



TU Clausthal

Charakterisierung eines instationären Reaktionssystems mittels Pulsreaktion am Beispiel der CO-Methanisierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Jens Friedland
aus Solingen

genehmigt von der
Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
06.07.2018

Dekan: Prof. Dr-Ing. Volker Wesling
Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Vorwort

Eine wissenschaftliche Arbeit wird zunächst Teil der täglichen Arbeit, bis die tägliche Arbeit durch die Fortschritte und Erkenntnisse der wissenschaftlichen Arbeit bestimmt wird. Auch in dieser Arbeit war dies der Fall. In beiden Phasen wurde das Gelingen der Arbeit durch das Arbeitsumfeld beeinflusst. Zunächst wurde, von 2013 bis 2016, am Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal ein erfolgreicher Einstieg in das Thema gefunden. Dieser Einstieg in das Thema wandelte sich von einer fernen Bewunderung für die Komplexität der Zusammenhänge, zu einer Identifikation mit den greifbaren Fragestellungen und möglichen Lösungsansätzen. Dann, von 2017 bis heute, beeinflusste das Umfeld am Institut für Chemieingenieurwesen der Universität Ulm das Ausreifen der Gedanken und Vorstellungen. Nicht jede erkannte Fragestellung ist in einen Lösungsansatz verarbeitet worden - wegen der Zahl der Fragestellungen ist dies nicht im überschaubaren Rahmen möglich - jedoch konnte der Abstand zwischen Bewunderung der Problemstellung und den Lösungsansätzen verringert werden. Hierzu haben verschiedene Personen beigetragen, denen ich herzlich danken möchte.

Zuerst möchte ich Professor Güttel und Professor Turek danken, die mit ihren Hinweisen wesentlich zur wissenschaftlichen Ausgestaltung beigetragen haben. Auch für die wichtigen Korrekturen in der schriftlichen Zusammenfassung der Ergebnisse und Gedanken bin ich sehr dankbar.

Bei Professor Güttel möchte ich mich für das Vertrauen und die gute Zusammenarbeit bedanken. Die spontane Bereitschaft zu Gesprächen haben die Eigendynamik bei der wissenschaftlichen Arbeit gefördert, so dass der Ideenfluss nicht gebremst, sondern produktiv umgeleitet werden konnte. Unkonventionelle Vorschläge bei der Wahl der Untersuchungsziele wurden in den Diskussionen aufgegriffen und verbessert, so dass kreative Einfälle ausgebaut, geordnet und in realisierbare Vorhaben überführt werden konnten.

Professor Turek möchte ich für die lehrreichen Ratschläge und prägnanten Hinweise zur wissenschaftlichen Arbeitsweise danken. Einiges konnte ich mit dieser Arbeit schon umsetzen, andere Hinweise sind noch im Reifungsprozess. Die vorbildliche Fähigkeit Sachverhalte wissenschaftlich zu betrachten und daraus lösungsorientiert Fragestellungen und Untersuchungsziele zu entwickeln haben mich beeindruckt.

Weiterhin möchte ich Professor Kunz für die interessanten Gespräche und Anekdoten danken, die aus einer scheinbar unerschöpflichen Sammlung von wissenschaftlichem Wissen, Erfahrungen und vielseitigen Interessen entspringen.

Auch möchte ich allen danken, die in anderer Art und Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ich möchte an dieser Stelle auf eine explizite Namensnennung verzichten. Es wird sich aber jeder in einer der genannten Gruppen wiederfinden.

Besonders haben die Kolleginnen und Kollegen an den beiden Instituten die Arbeit erleichtert, verbessert und überhaupt erst möglich gemacht. Sowohl in Clausthal, wo ich zwei Generationen Doktoranden kennenlernen durfte, als auch in Ulm, wo das Institut aus einem jungen Team an einem jungen Institut bestand, habe ich die gemeinsame Zeit sehr genossen. Besonders betonen möchte ich die Gemeinschaft, welche Verständnis aufbringt, sich gegenseitig aufbaut und die Erfahrungen austauscht. Auch die Kolleginnen und Kollegen in den Laboren, Werkstätten und Sekretariaten haben durch ihren Einsatz die Arbeit, manchmal unbemerkt, vereinfacht und Schwierigkeiten gelöst. Vielen Dank dafür!

Dem Team im Studium danke ich für die gemeinsamen Erfolge, die vielfältigen Erfahrungen und Ablenkungen in der gemeinsamen Zeit. Das rüpelhafte Verhalten konnte nicht vollständig abgelegt werden - jeder für sich und auch in wechselnder Besetzung zusammen. Vollkommen ungewöhnlich.

Meinen Abschlussarbeitern danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ich kann versichern, dass auf beiden Seiten Erfahrungen gesammelt wurden.

Den lieben Freunden möchte ich für das Verständnis danken - eine Promotion ist zumeist mit einer eingeschränkten Verfügbarkeit verbunden. Besserung steht nun, abgesehen von räumlichen Distanzen, in Aussicht.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie und allen die dazugehören. Eure Unterstützung hat mir Kraft, Freude und Zuversicht gegeben.

Ulm, im August 2018

„Man brauche gewöhnliche Worte und sage ungewöhnliche Dinge.“
Arthur Schopenhauer

Abstract

Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchung ist die Nutzung von Pulsreaktionen zur Charakterisierung der Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid (CO) an geträgerten Nickel-Katalysatoren im instationären Zustand. Die Untersuchung erfolgt im Kontext der Power-to-Gas-Konzepte, welche im Rahmen der chemischen Speicherung elektrischer Energie diskutiert werden. Die CO-Methanisierung ist wissenschaftlich und technisch als etablierter Prozess zu bezeichnen. Die Kenntnisse der ablaufenden Vorgänge können durch gezielte Untersuchung für den instationären Zustand dieses Reaktionssystems jedoch weiter ausgebaut werden. In der vorliegenden Arbeit werden Pulsreaktionen als leicht umsetzbare Untersuchungsmethode vorgestellt. Anhand von drei Untersuchungsreihen werden Möglichkeiten der Charakterisierung aufgezeigt. Die Ergebnisse stellen die Bedeutung der in-situ bestimmten Adsorptionskapazität des Katalysators heraus, welche als wichtige Referenz in den Untersuchungen genutzt wird.

In den ersten beiden Untersuchungsreihen wurden CO-Pulse in einen Trägergassstrom injiziert, welcher das zweite Edukt Wasserstoff (H_2) kontinuierlich und im Überschuss zur Verfügung stellte. Für einzelne Pulse wird die Momentenanalyse und für periodisch dosierte Pulse (Pulsserien), die transiente Materialbilanz als Auswertungsgrundlage genutzt. Aus der Analyse der Einzelpulse wird eine irreversible Bindung von CO an den Katalysator und deutliche Hinweise für die Hydrierung von adsorbierten Kohlenstoff als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt festgestellt. Die Pulsserien vereinen Informationen aus zwei unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, welche das instationäre Reaktionssystem mittels sprungförmiger und periodischer Konzentrationsänderungen analysieren. Die anhaltende pulsförmige Dosierung zeigt in der Untersuchungsreihe einen periodischen Grenzzyklus, welcher zwischen Einlauf- und Auslaufphase (Konzentrations sprünge) liegt. Die erhaltenen transienten Konzentrationsverläufe geben einen guten Einblick in die Wechselwirkungen im Reaktionssystem. Die Speicherung von Wasser im Trägermaterial des Katalysators, ebenso wie die Speicherung von teilhydrierten Kohlenstoffintermediaten, werden als wichtige Vorgänge für die instationären Abläufe in der CO-Methanisierung identifiziert. Auch wird die bedeckungsgradabhängige mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Grenzzyklus durch ein kinetisches Modell approximiert. In der dritten Untersuchungsreihe wurden die Reaktanden nicht simultan, sondern konsekutiv eingesetzt. Die Untersuchung zeigt, dass eine Einspeicherung von CO in Inertgas, auch über längere Zeit, bei Reaktionstemperatur möglich ist. Es treten jedoch Nebenreaktionen auf, welche die Methanausbeute verringern und zu einer Einspeicherung von schlecht reaktivem Kohlenstoff führen. Gleichzeitig wird aber auch die Reversibilität der Einspeicherung festgestellt, welche vermutlich durch teilweise flüssige Nickelkristallite möglich gemacht wird.

Die Ergebnisse der drei Untersuchungsreihen bestätigen und erweitern den Stand des Wissens für die instationäre CO-Methanisierung an Nickel-Trägerkatalysatoren. Die Erkenntnisse aus den ersten beiden Untersuchungsreihen kommen bei einer punktförmigen oder anhaltenden Überhöhung von CO bei ausreichender H₂-Verfügbarkeit zum Tragen. Die Erkenntnisse der dritten Untersuchungsreihe geben Einblick in ein Betriebsszenario, in dem zu viel CO in das Reaktionssystem gelangt und H₂ nicht ausreichend zur Verfügung steht und nachdosiert werden muss. Die Methode stellt nicht nur eine Vielzahl an Untersuchungsmöglichkeiten zur Verfügung, sondern erzielt übertragbare Ergebnisse, wie im Abgleich mit Literaturdaten gezeigt wird. Die Untersuchungsmethode zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl Ergebnisse aus Modellexperimenten, als auch aus anwendungsnahen Untersuchungen im Zusammenhang analysiert werden können. Aus den Untersuchungsergebnissen können so Konsequenzen und Konzepte für den dynamischen Betrieb von Methanisierungsreaktoren abgeleitet werden.

Summary

In this thesis pulse reactions are applied to characterise unsteady-state behaviour of carbon monoxide (CO) methanation catalysed by a supported nickel catalyst. Context of this study are power-to-gas-concepts, which are discussed in order to store excess electrical energy in chemicals. CO-methanation is a well-established technology from technical and scientific viewpoint. Nevertheless, knowledge can be expanded for ongoing processes in unsteady-state operation by focused investigation. Pulse reactions are presented and applied in this investigation as a feasible method. Possibilities of characterisation are presented on the basis of three different experimental studies. Obtained experimental results show the importance of provided adsorption capacities by the catalyst, which are used as a primary reference in examination.

In the first two studies CO pulses were injected in flowing carrier gas, which delivered the second reactant hydrogen (H₂) continuously in excess. For single pulses, momentum analysis is applied, while for periodical injected pulses (pulse series) an analysis on basis of the transient mass balance is used. Single pulse experiments reveal an irreversible adsorption of CO on the catalyst and indicate, that carbon hydrogenation is the rate limiting step in CO methanation. Pulse series experiments combine information from two different methods, which analyse the unsteady-state behaviour of reaction systems by concentration step-response and forced periodical change in concentration. Continuous injection of pulses leads to a periodical limit cycle, which is located between a start-up and a relaxation period. Experimentally obtained transient concentration profiles give a good insight into interactions in the reaction system. Storage of water on the support material of the catalyst is detected, as well as partially hydrogenated carbon species on the catalyst surface. These processes are highly affecting unsteady-state behaviour in CO methanation. Furthermore a kinetic model is approximated for the periodical limit cycle by coverage depending reaction rate analysis. In a third study the reactants were dosed consecutively, so that they did not appear simultaneously in gas phase. The obtained

results at reaction temperatures reveal a storage of CO on the catalyst in inert gas for a long time. However, side reactions are taking place, which reduce the methane yield and lead to formation of surface carbon with low reactivity. It is asserted, that formation of surface carbon is a reversible process, which is probably promoted by partly liquid nickel crystallites.

The results of all three studies confirm and expand knowledge for CO methanation with supported nickel catalysts. Findings from the first two studies can be applied in cases of punctiform and ongoing fluctuation of CO in excess hydrogen. Findings from the third study give insight in operation modes, where H₂ is not directly available and CO is entering the reaction system without the second reactant. The presented method can be applied in a wide variety as well as it shows transferrable results, which is shown by comparison with literature. The method is characterised by its ability to analyse model experiments as well as scenarios from technical applications. So it is possible to deduce concepts and consequences for dynamically operated methanation reactors.

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung	1
1. Einleitung	3
1.1. Motivation	3
1.2. Einführung in instationäre Reaktionssysteme	4
1.3. Klassifikation von instationären Reaktionssystemen	6
2. Stand der Technik	13
2.1. Grundlagen zur Methanisierung	13
2.1.1. Reaktionssystem	13
2.1.2. Katalysatoren	18
2.1.3. Struktursensitivität	19
2.1.4. Oberflächenvorgänge	23
2.1.5. Mechanismus	28
2.2. Instationäre Methanisierung	33
2.2.1. Methoden	33
2.2.2. Untersuchungen	41
2.3. Ziele	45
II. Theoretische Einordnung	49
3. Methodenentwicklung	51
3.1. Quasi-kontinuierliche Puls-Chemisorption	51
3.1.1. Bedarfsbeschreibung	51
3.1.2. Methodenbeschreibung	52
3.1.3. Methodenanwendung	60
3.2. Reaktionssysteme in der Zustandsraumdarstellung	61
3.2.1. Einführung	61
3.2.2. Methodenbeschreibung	61
3.2.3. Reduzierte Zustandsraumdarstellung	65
3.2.4. Beispiele	67
4. Simulation zur Methodenentwicklung	71
4.1. Einleitung	71
4.2. Modellbildung	71
4.3. Durchführung	74
4.4. Auswertungsstrategie	75
4.5. Ergebnisse	76
4.5.1. Auswertungsroutine	76

4.5.2.	Vergleich mit Versuchsdaten	76
4.5.3.	Adsorbierte Stoffmenge	80
4.5.4.	Sensitivitätsanalyse der Auswertungsroutine	81
4.5.5.	Konkurrierende Adsorption	85
4.5.6.	Zustandsraumdarstellung	90
III.	Experimentelle Untersuchung	97
5.	Material und Methoden	99
5.1.	Überblick	99
5.2.	Versuchsaufbau	99
5.2.1.	Gasdosierung	100
5.2.2.	Reaktor	102
5.2.3.	Analytik	103
5.3.	Verwendete Katalysatoren	104
5.3.1.	Herstellung	104
5.3.2.	Charakterisierung	105
5.4.	Voruntersuchung	107
5.4.1.	Dosierung und Kalibrierung über Probenschleife	107
5.4.2.	Umschaltcharakteristik	108
5.4.3.	Adsorptionskapazität	109
5.5.	Versuchsdurchführung	110
5.5.1.	Pulsreaktionen	112
5.5.2.	Pulsserien	112
5.5.3.	Konsekutive Reaktandendosierung	113
6.	Pulsreaktionen	117
6.1.	Signalverarbeitung und Deklaration	117
6.2.	Reaktionstechnische Auswertung	121
6.2.1.	Überprüfung der Massenbilanz	121
6.2.2.	Auswertung des Umsatzverhaltens	122
6.2.3.	Untersuchung zur transienten Sorptionskapazität	123
6.3.	Momentenanalyse	126
6.3.1.	Überprüfung des internen Standards	126
6.3.2.	Anwendung auf transientes Reaktionssystem	129
6.3.3.	Auswertung zur mittleren Verweilzeit von Methan	131
6.3.4.	Untersuchung der Signalbreite	134
6.3.5.	Abschätzung der Störungsdauer	136
6.4.	Diskussion der Ergebnisse	138
7.	Pulsserien	145
7.1.	Vergleichsmessungen zu Einzelpulsen	145
7.1.1.	Auswertung der Materialbilanz	148
7.2.	Reaktionstechnische Auswertung im Grenzyklus	151
7.2.1.	Untersuchung der Periodizität im Grenzyklus	151
7.2.2.	Auswertung der Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz	153
7.2.3.	Reaktion bei gleichmäßiger Dosierung	156

7.2.4. Reaktion bei ungleichmäßiger Dosierung	160
7.2.5. Vergleich der Dosierarten	161
7.2.6. Modellvergleich	168
7.3. Reaktionstechnische Auswertung im Übergangsbereich	175
7.3.1. Auswertung der Einlaufphase	175
7.3.2. Auswertung der Auslaufphase	185
7.4. Diskussion der Ergebnisse	191
8. Konsekutive Reaktandendosierung	201
8.1. Auswertungsstrategie	201
8.2. Reaktionstechnische Auswertung	201
8.2.1. Korrektur der Kohlenstoffdioxid-Fragmentierung	201
8.2.2. Massenbilanz Kohlenstoff	204
8.2.3. Auswertung reaktionstechnischer Kenngrößen	204
8.3. Auswertung zur Wasserstoffbilanz	208
8.3.1. Überprüfung durch Superposition der Verweilzeit	208
8.3.2. Auswertung der Wasserstoffbilanz	208
8.4. Auswertung zur erweiterten Untersuchung	211
8.4.1. Einfluss von Wartezeit und Doppeldosierung	211
8.4.2. Einfluss bei größerer Eduktdosierung	212
8.4.3. Methanbildung bei intermittierender Wasserstoffdosierung	214
8.4.4. Analyse mittels temperaturprogrammierter Reaktion	215
8.5. Diskussion der Ergebnisse	220
IV. Ergebnissynthese und Schlussfolgerungen	225
9. Synthese der Ergebnisse	227
9.1. Methodik und Modelleexperimente	227
9.2. Reaktionssystem	231
10. Zusammenfassung und Ausblick	239
A. Anhang	i
A.1. Quellcode Auswertungsprogramm für Chemisorption	i
A.2. Allgemeine Zustandsraumdarstellung	ii
A.3. Ergänzende Abbildungen	v
Symbolverzeichnis	xxxii

Teil I.

Einführung

1. Einleitung

1.1. Motivation

Es gibt eine globale Einigkeit, dass eine Revolution oder zumindest eine Änderung der bestehenden Strukturen im Energiesektor dringend erforderlich ist [1]. Hierbei spielt die chemische Industrie eine entscheidende Rolle in der nachhaltigen Entwicklung [2]. Ein gutes Beispiel für die bereits eingeleiteten Änderungen im Energiesektor ist der zunehmende Anteil der regenerativen elektrischen Energieerzeugung. Durch diese Entwicklung tritt eine Fluktuation in der Energiebereitstellung auf, welche durch geeignete Maßnahmen für nachfolgende Prozesse möglichst vollständig nutzbar gemacht werden muss. Es müssen periodische Fluktuationen, wie Sommer und Winter oder Tag-Nacht-Zyklus, sowie aperiodische bzw. stochastische Fluktuationen, wie das Wetter, berücksichtigt werden. Die Anpassung an die fluktuierende Energiebereitstellung kann durch passende Konzepte erfolgen, wobei zwei Strategien zum Einsatz kommen können:

1. Gebrauch von Stoff- und Energieströmen genau dann wenn sie auftreten (differentielle Nutzung).
2. Ein- und Ausspeicherung von Stoff- und Energieströmen mit Puffersystemen (integrale Nutzung).

Eine wesentliche Schwierigkeit besteht bei der zweiten Strategie, da Energieströme volatil sind. Dies lässt sich am Beispiel der Wandlung von Wind oder Sonnenlicht in elektrische Energie illustrieren. Licht und Wind sind als nicht speicherbar zu betrachten und können somit nur differentiell genutzt werden. Es kann daher nur die erste Strategie verwendet werden, nämlich eine differentielle Nutzung der Energie. Auch die gewandelte elektrische Energie ist nur mit speziellen Speichern akkumulierbar.

Die aktuellen Konzepte gehen davon aus, dass überschüssige elektrische Energie effektiv in Form chemischer Energieträger zwischengespeichert werden kann [3]. Für die Zwischenspeicherung können unterschiedliche chemische Energieträger genutzt werden. Möglich ist die reversible Speicherung in Redox-Systemen, die in Form von Batterien umgesetzt werden kann. Auch kann die elektrische Energie direkt in Elektrolyseprozessen, also in der elektrochemischen Synthese von Produkten, eingesetzt

werden. Einen besonderen Schwerpunkt bildet die stoffliche Speicherung in Gasen. Die Umwandlung elektrischer Energie in ein Gas mit hoher Energiedichte wird als Power-to-Gas Konzept (PtG) bezeichnet. Handelt es sich bei dem erzeugten Gas um synthetisches Erdgas (SNG), dann wird der Umwandlungsprozess als Power-to-Methane Konzept (PtM) bezeichnet [4]. Die Erzeugung von SNG wird vielfach favorisiert, da das Erdgasnetz als Speicher für den Energieträger zur Verfügung steht [5].

Die chemische Speicherung von elektrischer Energie kann aufgrund der fluktuierend anfallenden elektrischen Energie nicht kontinuierlich erfolgen. Bei überschüssiger elektrischer Energie muss der Prozess chemische Energie speichern, während bei einer unzureichenden Verfügbarkeit von elektrischer Energie der Prozess keine zusätzlich Energie benötigen sollte. Der Prozess muss also zumindest ein- und ausgeschaltet werden können. Im besten Fall wird die Produktionsrate des Prozesses mit der überschüssigen elektrischen Energie nachgeführt, so dass der Prozess die momentan verfügbaren Energieströme vollständig nutzen kann. Der notwendige Prozess muss also flexibel auf die fluktuierenden Energieströme reagieren können und in einem großen Betriebsfenster tolerant gegenüber wechselnden Bedingungen sein. Dies macht es erforderlich, die ablaufenden Prozesse mit zeitlicher Änderung zu betrachten. Wenn der Prozess dynamisch an die zeitliche Änderung angepasst wird und somit einem ständigen Wechsel der Bedingungen unterworfen ist, spricht man von einem instationären Prozess. Die instationären Prozesse zur Speicherung von nachhaltig erzeugter Energie weisen daher die Möglichkeit einer Annäherung an die differentielle Nutzung von Stoff- und Energieströmen auf. Gleichzeitig wird durch die chemische Energiespeicherung die integrale Nutzung der chemischen Speicher in nachfolgenden Prozessen ermöglicht.

Somit ist die chemische Speicherung von überschüssiger elektrischer Energie nicht nur ein wichtiger Aspekt in der Speicherproblematik der neuen Energieversorgung, sondern auch ein Bindeglied in der Entwicklung von nachhaltigen chemischen Prozessen.

1.2. Einführung in instationäre Reaktionssysteme

In der Reaktionstechnik werden kontinuierlich betriebene Reaktoren in der Regel als stationäres System ausgelegt. Jedoch sind auch solche Systeme unter realen Bedingungen keine stationären Reaktionssysteme nach der Definition, dass keine zeitlichen Änderungen im Betrieb vorliegen. Dies lässt sich am Beispiel von Umwelteinflüssen erklären. Hierbei ist die Jahreszeit, der Tag-Nacht-Zyklus und auch das Wetter jeweils über die Temperatur ein Einflussfaktor, da sich hierdurch der Temperaturgra-

dient zwischen Anlage und Umwelt ändert. Auch kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung, die Temperatur und der Massenstrom der zugeführten Edukte über die Zeit in einem kleinen Bereich variieren. Das Genannte gilt natürlich auch für Hilfseinrichtungen des Reaktors, wie Heißdampf oder Kühlwasser. Im Prinzip wird also jeder Reaktor instationär betrieben und der stationäre Betrieb ist eine Modellannahme mit hinreichender Genauigkeit für die Anwendung (quasi-stationärer Betrieb).

Instationäre Reaktionssysteme sind beim Betrieb von diskontinuierlichen Reaktoren gängiger Standard. Als Reaktoren kommen der absatzweise betriebene Rührkessel und der halbkontinuierliche Rührkessel zum Einsatz. Beide Systeme weisen zeitabhängige Konzentrationen und Energieströme auf. Während der diskontinuierliche Betrieb in einem thermodynamisch geschlossenem System abläuft, ist ein halbkontinuierlich betriebener Reaktor, durch die Zugabe eines Reaktanden, ein offenes System. Das geschlossene System ist aufgrund des kalkulierbaren thermodynamischen Gleichgewichts der ablaufenden Reaktionen und der definierten Stoffmenge deutlich besser auszulegen als ein halbkontinuierliches System. Beispielsweise bewirkt eine zu geringe Betriebstemperatur im halbkontinuierlichen System eine Anreicherung des zudosierten Reaktanden. Eine solche Anreicherung kann, bei einer exothermen Reaktion, zu einem thermischen Durchgehen und im schlimmsten Fall zur Havarie des Reaktors führen.

Die Schwierigkeit bei der Auslegung instationärer Reaktionssysteme kann also in den Akkumulationstermen, sowie der nicht-linearen Kopplung aus Material- und Energiebilanz gesehen werden. Die Akkumulation führt im Reaktor zu einer Veränderung der Potentiale. Die Änderung der Potentiale beeinflusst wiederum die Transportvorgänge. Die Kopplung von Material- und Energiebilanz hat dabei die Auswirkung, dass sich die Temperatur und die Konzentrationen aufgrund der Transportvorgänge ändern. Die Rückkopplung über temperaturabhängige Transportkoeffizienten greift zusätzlich in das Reaktionssystem ein. Insbesondere heterogene Reaktionssysteme, wie heterogenkatalytische Gasphasenreaktionen, weisen eine Vielzahl von Transportvorgängen und Akkumulationsmöglichkeiten auf. Die Kopplung unterschiedlicher Effekte und deren Auswirkungen beim Betrieb eines solchen Reaktors sind schwer abschätzbar. Für bestimmte Fälle werden die ablaufenden Prozesse unter einer Bezeichnung zusammengefasst, welche das nicht-intuitive Verhalten beschreibt: *wrong-way behaviour* [6–9].

Im stationären Betrieb findet keine Akkumulation, also kein effektives Ein- und

Ausspeichern von Material und Energie, im Bilanzraum statt. Daher müssen die Akkumulationsterme in der Auslegung nicht berücksichtigt werden. Lediglich die Potentiale der Transportterme und die Transportkoeffizienten werden für den stationären Betrieb bestimmt. Auch bei der Auslegung des Reaktors für unterschiedliche Betriebsbedingungen werden die Akkumulationsterme in der Regel nicht berücksichtigt. In einem solchen Fall werden die Potentiale und die Transportkoeffizienten für unterschiedliche stationäre Betriebspunkte zur Bestimmung des Betriebsfensters verwendet. Dabei bleibt jedoch das Verhalten beim Umschalten zwischen zwei Betriebspunkten unberücksichtigt. Es wird also nicht der Weg zwischen den stationären Betriebspunkten betrachtet. Dadurch kann auch die zeitliche Dauer bis zum zweiten Betriebspunkt nicht bestimmt werden. Die zeitliche Dauer dieses transienten Zustands, also der Zustand zwischen zwei stationären Betriebspunkten, ist von den Transportprozessen bzw. den Akkumulationsraten im Bilanzraum abhängig. Die Geschwindigkeiten der Einzelprozesse können über Zeitkonstanten ausgedrückt werden. Bei einem komplexen System, wie einem Reaktionssystem, sind eine große Anzahl an Zeitkonstanten in gekoppelten Zustandsänderungen beteiligt. Die Zustandsänderungen können darüber hinaus seriell und parallel ablaufen. Bei seriellen Prozessen bestimmt der langsamste Prozess, also der Prozess mit der größten Zeitkonstante, wie lange es dauert, einen neuen stabilen Systemzustand zu erreichen.

1.3. Klassifikation von instationären Reaktionssystemen

Instationäre Reaktionssysteme bei kontinuierlichem Betrieb können in zwei übergeordnete Kategorien eingeteilt werden. Zum einen gibt es Systeme, welche ohne äußeren Einfluss instationär ablaufen. Zum anderen kann das Reaktionssystem einem äußeren Zwang ausgesetzt sein und so instationär betrieben werden (siehe Abbildung 1.1).

Instationäre Reaktionssysteme ohne äußeren Zwang treten zumeist aufgrund von zwei unterschiedlichen Mechanismen auf. Es werden selbstschwingende Reaktionssysteme und Systeme mit Degradation unterschieden. Im ersten Fall ist das Reaktionssystem durch die Kopplung von Reaktionsschritten in der Art verknüpft, dass es zu einer Oszillation (periodisch oder chaotisch) der Reaktion kommt (z.B. periodisch: [10], chaotisch: [11]). Das instationäre Verhalten ist in diesen Reaktionssystemen von den Zeitkonstanten der Elementarreaktionen abhängig.

Die Degradation tritt beispielsweise bei der Katalysatordeaktivierung in heterogen katalysierten Reaktionen auf. Diese Vorgänge können anhand des Typs, sowie des Mechanismus klassifiziert werden [12]. Die Mechanismen der Katalysatordeaktivierung sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Die gezeigten Mechanismen sind hierbei

Tabelle 1.1.: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung (nach: [12]).

Mechanismus	Typ	Beschreibung
Vergiftung	chemisch	Behinderung der Adsorption von Edukten durch stark adsorbierte Substanzen
Fouling	mechanisch	Ablagerung von Substanzen auf dem Katalysator oder in den Poren
thermische Zersetzung	thermisch	Verlust von aktiver Oberfläche durch Sintern der Aktivkomponente, des Trägers oder Mischphasenbildung zwischen Träger und Aktivkomponente
reaktive Zersetzung	chemisch	Reaktion der aktiven Komponente oder des Trägers mit Substanzen, so dass flüchtige oder inaktive Verbindungen gebildet werden
mechanische Zerstörung	mechanisch	Abrasion von Katalysatormaterial oder Kompression von porösen Strukturen im Katalysator

ebenfalls von den Zeitkonstanten der jeweiligen Vorgänge abhängig. Beispielsweise können Vergiftungen des Katalysators sehr schnell auftreten, wenn die Konzentration des Katalysatorgifts entsprechend hoch ist. Die Deaktivierung kann Zeitkonstanten von Millisekunden bis Jahren aufweisen. Eine Übersicht von Größenordnungen der Desaktivierungszeitkonstanten wichtiger chemischer Prozesse ist bei *Moulijn et al.* zusammengestellt [13].

Reaktionssysteme mit äußerem Zwang können anhand von zwei Kategorien unterteilt werden. Beide Kategorien werden in Anlehnung an Prozessvariablen, also des ausgeprägten Einflusses, im periodischen Betrieb von Reaktoren eingeteilt [14]. Zunächst kann eine Klassifikation anhand der zeitabhängigen Form der Aufprägung erfolgen. So sind beispielsweise sprungförmige Änderungen, aber auch stochastische Änderungen im zeitlichen Verlauf möglich. Die Einflussgröße, welche eine bestimmte Form im zeitlichen Verlauf aufweist, wird als Art des Einflusses bezeichnet. Dies kann beispielsweise die Feed-Zusammensetzung sein. An dieser Stelle soll jedoch auf eine vollständige Klassifikation der möglichen Arten und Formen der Aufprägung verzichtet werden.

Der äußere Zwang führt bei instationären Reaktionssystemen dazu, dass die Beeinflussung eine weitere Zeitkonstante darstellt. Abhängig vom Zustand des Systems hat der ausgeprägte Einfluss eine Auswirkung auf das Systemverhalten. Der Zusammenhang ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Der Systemzustand wird durch einen Einfluss geändert. Die Änderung des Systemzustands zeigt daraufhin eine Wirkung. Über den Vergleich des Einflusses mit der Wirkung wird ein Systemverhalten festgestellt. Man spricht von einer Systembefragung, welche eine Systemantwort liefert.

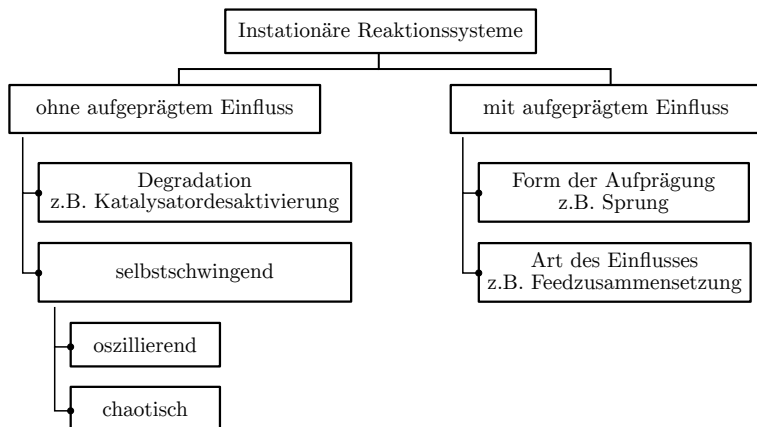


Abbildung 1.1.: Übersicht zur Unterteilung von instationären Reaktionssystemen.

Ein praktisches Beispiel für diesen Zusammenhang ist die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens in einem Bilanzraum. Wird am Eintritt die Konzentration eines Tracers sprungförmig erhöht (Systembefragung), dann wird nach einer bestimmten Zeit diese Konzentration auch am Austritt vorliegen. Der zeitliche Konzentrationsverlauf am Austritt (Systemantwort) wird auf den Konzentrationsverlauf am Eintritt bezogen. Daraus kann ein Systemverhalten, in Form der mittleren Verweilzeit (Zeitkonstante) und der Verweilzeitverteilung, abgeleitet werden.

Das Systemverhalten wird in Anlehnung an den periodischen Betrieb, in drei Bereiche eingeteilt (für Details: s. [15]). Im Falle einer sehr langsamen zeitlichen Änderung der Einflussgröße, im Vergleich mit den Zeitkonstanten des Reaktionssystems, tritt ein Systemverhalten im sogenannten quasi-steady-state (QSS) auf. Das Reaktionssystem kann der Änderung sofort folgen. Im Gegensatz hierzu tritt das Verhalten des relaxed-steady-state (RSS) bei einer sehr schnellen Änderung der Einflussgröße auf. In einem solchen Fall kann das Reaktionssystem der Einflussgröße nicht folgen. Die Verhaltensweise in der sogenannten full-transient-region (FTR), welche zwischen den beiden erstgenannten Verhaltensweisen liegt, kann das Reaktionssystem der Einflussgröße teilweise folgen.

In Abbildung 1.3 sind für vier gängige Formen der Aufprägung die Verläufe des Einflusses und die Wirkung bei unterschiedlichen Systemverhalten schematisch dargestellt. Der Einfluss ist als Prozessgröße auf der y-Achse in schwarz aufgetragen.

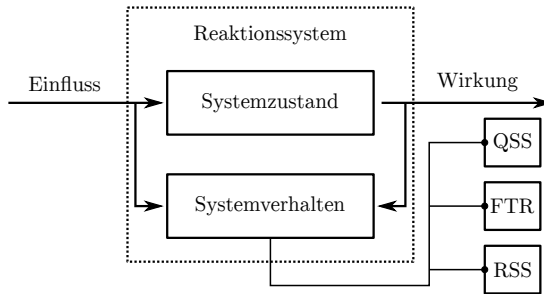


Abbildung 1.2.: Verknüpfung von Einfluss und Wirkung im Reaktionssystem mit Darstellung der Klassen des Systemverhaltens.

Dies kann beispielsweise eine Konzentration sein. Als Wirkung auf den aufgeprägten Einfluss wird wiederum eine Prozessgröße über die Zeit ermittelt. Mögliche Systemantworten für die unterschiedlichen Formen der Aufprägung sind durch unterschiedliche Farben dargestellt. Für ein Systemverhalten im QSS ist Einfluss und Wirkung im zeitlichen Verlauf deckungsgleich, was im Beispiel der pulsformigen Änderung anhand des roten Verlaufs dargestellt ist. Dies gilt analog für die anderen Abbildungen, wo der Verlauf nicht explizit dargestellt ist. Die blauen Linien zeigen mögliche Wirkungen bei einem FTR Systemverhalten. Wie anhand aller Abbildungen zu erkennen ist, weicht die Wirkung im zeitlichen Verlauf deutlich vom aufgeprägten Einfluss ab. Die Wirkung im dargestellten transienten Zeitbereich t_{trans} haben eine andere Form als der aufgeprägte Einfluss. Die transiente Dauer ist in drei Fällen durch einen neuen stabilen Zustand des Systems zeitlich begrenzt. In einem Fall, bei der periodischen Einflussnahme (dargestellt als bang-bang-control [16]), verbleibt das System während der Änderungszeit in einem transienten Zustand.

Nur bei einer pulsformigen oder periodischen Beeinflussung kann der RSS (grün dargestellt) auftreten. Bei diesem Verhalten reagiert das Reaktionssystem auf eine Änderung von Einflussgrößen sehr träge. Voraussetzung ist jedoch, dass der Einfluss tatsächlich eine Auswirkung auf das System hat und nur die zeitliche Form des Einflusses keine Wirkung erzeugt. Für die pulsformige Aufprägung bedeutet dies, dass das System keine wahrnehmbare Wirkung zeigt. Bei der periodischen Beeinflussung wird das System ausgelenkt, weist aber nach einem transienten Einlaufverhalten, ähnlich einer sprungförmigen Beeinflussung, keine messbare zeitliche Änderung mehr auf. Die Aufprägung eines sprungförmigen oder rampenförmigen Einflusses führt hingegen immer zu einem unterschiedlichen Start- und Endzustand des Systems. Daher

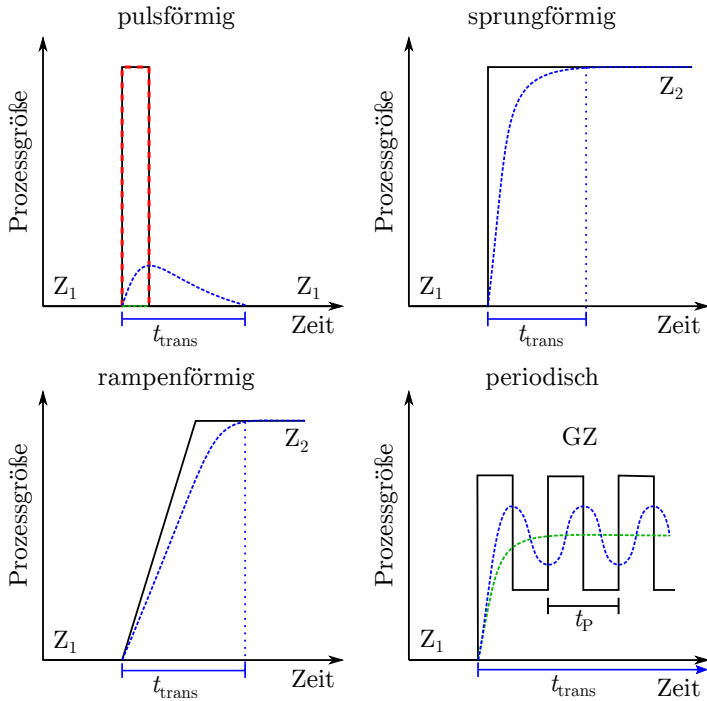


Abbildung 1.3.: Ausgewählte Formen von aufgeprägten Einflüssen im zeitlichen Verlauf des Einflusses (schwarz) und der zeitliche Verlauf der Wirkung für die drei Verhaltensweisen des Systems: QSS (rot), FTR (blau) und RSS (grün).

existiert für diese Form der Aufprägung kein RSS.

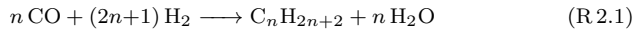
Für die Klassifikation der Systeme ist es daher auch wichtig, den Start und Endzustand des Systems bei einer instationären Betriebsführung zu betrachten. Bei einer sprungförmigen oder rampenförmigen Aufprägung wird das System vom Ausgangszustand Z_1 in einen neuen Zustand Z_2 gezwungen. Bei einer pulsförmigen Beeinflussung sollten hingegen der Ausgangszustand und der Endzustand identisch sein ($Z_1 = Z_2$). Die periodische Einflussnahme ruft eine periodische Zustandsänderung des Systems hervor. In dem Fall liegt ein eingeschwungener Zustand vor, welcher durch einen Grenzyklus GZ in Abständen der Periodendauer t_P gekennzeichnet ist. Das System weist also im zeitlichen Abstand t_P den gleichen Zustand auf.

2. Stand der Technik

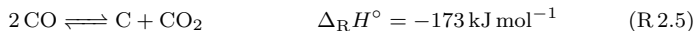
2.1. Grundlagen zur Methanisierung

2.1.1. Reaktionssystem und technische Reaktionsführung

Die Methanisierung gehört zur Gruppe der Synthesegasreaktionen. Im engeren Sinne besteht Synthesegas aus einer Mischung aus CO und H₂ bestimmter Zusammensetzung. Die Methanisierung steht im engen Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) und kann als Spezialfall der FTS aufgefasst werden. In der FTS wird Synthesegas zu Alkanen nach Reaktion R.2.1 umgesetzt. Für den Spezialfall der Methanisierung ergibt sich mit $n = 1$ die Bildungsstöchiometrie von Methan.



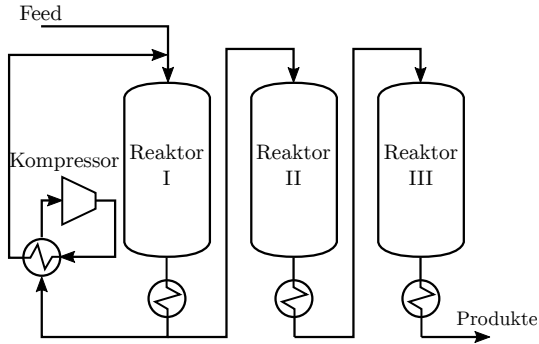
Während in der FTS aus Synthesegas eine Produktverteilung von Kohlenwasserstoffen erzeugt wird, ist die Methanisierung als optimierter Prozess zum Zielprodukt Methan aufzufassen. Im Reaktionssystem sind im Besonderen vier Reaktionen zu beachten [17, 18]. Diese Reaktionen sind mit den Standardreaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H^\circ$ nachfolgend gezeigt [17]. Die beiden Kohlenstoffoxide werden zu CH₄ und H₂O umgesetzt (s. R.2.2 und R.2.3). Die beiden genannten Reaktionen sind über Reaktion R.2.4, der sogenannten Wassergas-Shift-Reaktion (WGS), über eine Linearkombination verknüpft (z.B. Addition von R.2.2 mit R.2.4 ergibt Reaktion R.2.3). Diese Reaktion ist bei der Umwandlung von CO₂ in CO endotherm bzw. bei der Umwandlung von H₂O in H₂ exotherm. Die vierte wichtige Reaktion R.2.5 ist die exotherme Disproportionierungsreaktion des bei Raumtemperatur metastabilen CO in Kohlenstoff und CO₂.



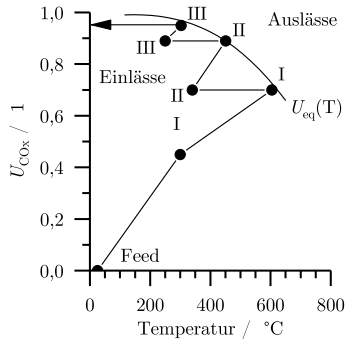
Die Methanisierung ist thermodynamisch durch Gleichgewicht limitiert. Aufgrund

der starken Exothermie und der Gleichgewichtslimitierung werden technische Verfahren häufig mehrstufig oder in einer Wirbelschicht, für eine verbesserte Temperaturverteilung, betrieben [17, 19]. Jedoch bietet sich auch eine polytrope Reaktionsführung zur Optimierung des Reaktors an, wie *Kiewidt et al.* durch Simulation für die CO₂-Methanisierung zeigen konnten [20]. Für das PtM-Konzept wird im Folgenden besonders auf das technisch erprobte TREMPTM-Verfahren von Haldor Topsøe eingegangen. Einen Überblick zu weiteren Verfahren seit 1950 wurde von *Kopyscinski et al.* zusammengetragen [17]. Eine aktuelle Liste von Anlagen zur SNG-Produktion aus Kohlenstoffoxiden ist in einem Review von *Rönsch et al.* zusammengestellt [5]. Das hier vorgestellte Verfahren wurde im Rahmen der nuklearen Fernenergie (NFE) an der damaligen Kernforschungsanlage Jülich erprobt (vgl. hierzu: [21]). Die Idee einer nuklearen Fernwärmeversorgung weist Ähnlichkeiten zum PtM-Konzept auf, weshalb es hier genauer betrachtet wird. Im NFE-Konzept wird ein nuklearer Hochtemperaturreaktor (HTR), ein Helium durchströmter Kugelhaufenreaktor, dazu genutzt, ein endothermes Steam-Reforming durchzuführen (Rückreaktion R.2.2). Diese Prozessstufe, genannt EVA, wandelt thermische Energie in chemische Energie um und erzeugt so Synthesegas. Die im Synthesegas gespeicherte chemische Energie wird über das Fernenergienetz zu einer weiteren Prozessstufe, genannt ADAM, transportiert. In dieser Prozessstufe wird die chemische Energie über die Methanisierungsreaktion möglichst vollständig in Wärme zurückgewandelt (Analogie: PtMtP-System [4]). Aus diesem Grund wird ein möglichst hoher Umsatz des Synthesegases angestrebt. Gleichzeitig muss für die Erzeugung von Heißdampf eine ausreichend hohe Temperatur erreicht werden ohne hierbei den Katalysator zu schädigen. Das System ist zudem darauf ausgelegt, bei Teillast, also geringerer Nutzung der Fernwärme, betrieben zu werden. Bei der Erprobung der Pilotanlage wurde der Lastwechsel von 100 auf 50% demonstriert [21].

Das TREMPTM-Verfahren besitzt drei bis vier adiabate, in Reihe geschaltete Reaktorstufen [21, 22]. Ein vereinfachtes Fließschema ist mit einem Umsatz-Temperaturdiagramm, aus dem Betrieb von ADAM I, in Abbildung 2.1 dargestellt (vgl. [21]). Der Gleichgewichtsumsatz ($U_{\text{eq}}(T)$) stellt den schematischen Verlauf der Gleichgewichtskurve über die Temperatur dar. In dem dargestellten Verfahren, was heute noch im Einsatz ist (vgl. [5]), ist zur Vermeidung von zu hohen Temperaturen eine Rückführung des Produktgases aus der ersten Stufe elementarer Bestandteil. Hierdurch wird der Feed gleichzeitig vorgewärmt und durch Produkt verdünnt. Das Rückführungsverhältnis kann für das Temperaturmanagement der ersten Stufe, beispielsweise unter Teillast, variabel eingestellt werden. Durch diese Prozessführung werden bis zu zwei Reaktorstufen eingespart [21]. Die Einstellung der Temperatur erfolgt auch zu dem Zweck, dass aktivere Katalysatoren eingesetzt werden kön-



(a) Fließschema des TREMP™-Verfahrens (nach: [17]).



(b) Umsatz beider Kohlenstoffoxide während der Betriebstemperaturen in den drei Stufen (Betriebsdaten von [21]).

Abbildung 2.1.: Fließschema und Umsatz-Temperaturdiagramm der Prozessstufe ADAM I im NFE-Konzept.

nen [22]. Im dargestellten Betrieb der Pilotanlage wurde für die Methanisierung eine Mischung aus Kohlenstoffoxiden eingesetzt. Das Einsatzverhältnis $H_2/CO/CO_2$ betrug 6,7/1/0,9; weiterhin waren im Feed 11,3% CH_4 und 4,4% N_2 enthalten. Bereits das Produktgas der zweiten Reaktorstufe wies kein CO mehr auf. Der Restanteil der Kohlenstoffoxide nach der dritten Reaktionsstufe besteht vollständig aus CO_2 und wird mit einem Stoffmengenanteil von 0,95% im feuchten Produktgas angegeben [21].

Der simultane Ablauf unterschiedlicher Reaktionen macht es notwendig, die Gleichgewichte des Reaktionssystems gekoppelt zu betrachten. Für die Methanisierung von Kohlenstoffoxiden wurde das System umfassend von *Gao et al.* charakterisiert [18]. In der thermodynamischen Berechnung werden alle Reaktionsgleichungen R.2.2 bis R.2.5, jedoch keine Bildung von C_{2+} -Alkanen betrachtet. Die Berechnung erfolgte durch Minimierung der freien Enthalpie. Im Folgenden wird der Prozess der CO-Methanisierung unter stöchiometrischem Einsatzverhältnis betrachtet. Für die Druckabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichts ist in Abbildung 2.2 der CO-Umsatz U_{CO} , die CH_4 -Selektivität S_{CH_4} , sowie die Ausbeute A an CH_4 und Kohlenstoff dargestellt (Index: CH_4 bzw. Kohlenstoff). Anhand der Berechnungen ist zu erkennen, dass sich ein höherer Druck positiv auf alle Kenngrößen auswirkt. Trotz der Begünstigung der Boudouard-Reaktion durch höhere Drücke (vgl. Reaktion R.2.5) tritt mit steigendem Druck eine geringere Ausbeute an Kohlenstoff auf. Bei höheren Drücken ist ein deutlicher Anstieg des Umsatzes und eine Erhöhung der CH_4 -Ausbeute ersichtlich.

Ein wesentliches Problem der CO-Methanisierung ist die, im Vergleich zur CO_2 -Methanisierung, deutlich stärkere Exothermie der Reaktion gekoppelt mit einem stärkeren Effekt des Drucks. Die endotherme Reduktion von CO_2 (vgl. R.2.4), kann dies, aufgrund des stöchiometrischen Einsatzes, nicht ausgleichen. Über $\Delta_R H^\circ$ und die Wärmekapazität der Stoffmengen kann, für den stöchiometrischen Einsatz des Kohlenstoffoxids, die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} über die Reaktionslaufzahl ξ des Kohlenstoffoxids nach Gleichung (2.1) bestimmt werden. Hierbei ist $c_{p,i}$ die isobare Wärmekapazität, ν_i der stöchiometrische Koeffizient und $n_{i,0}$ die Anfangsstoffmenge bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Komponente i . Für einen Umsatz von 1% ($\xi = 0,01 \cdot n_{CO_x,0}$) wird bei der CO-Methanisierung, im Vergleich zur CO_2 -Methanisierung, ein ca. eininhalbfacher Wert mit 17,9K erhalten

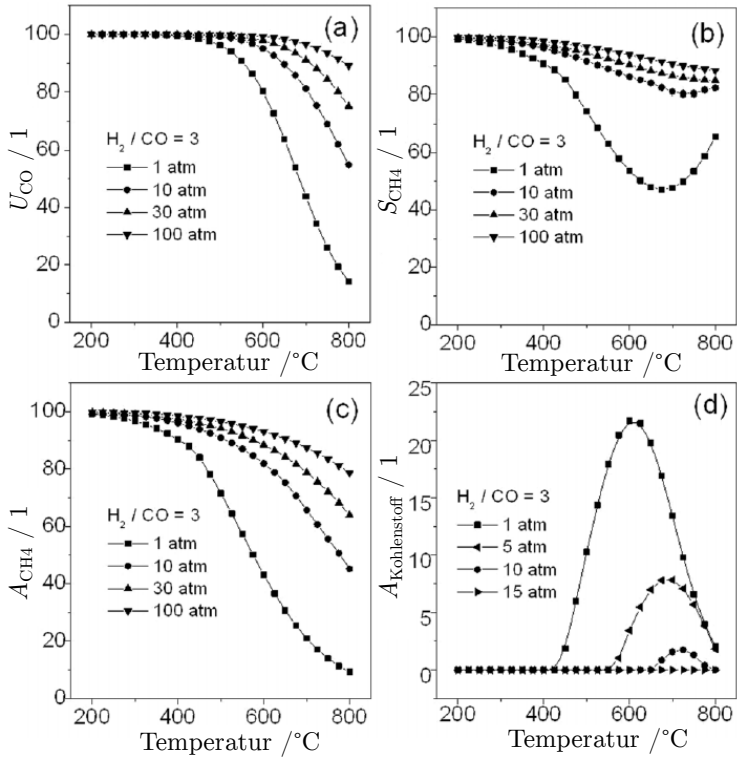


Abbildung 2.2.: Ergebnisse der Untersuchung zur Gleichgewichtszusammensetzung in der stöchiometrischen CO-Methanisierung (übernommen von [18]).

21 44,956 0,989 1,00 1401 1041/1284 Sc 3 Scandium	22 47,887 1,000 1,00 1462 1061/1361 Ti 4 Titan	23 50,942 1,000 1,00 1461 1061/1370 V 5 Vanadium	24 51,996 1,000 1,00 1461 1061/1361 Cr 6 Chrom	25 54,938 1,000 1,00 1461 1061/1361 Mn 7 Mangan	26 55,845 1,000 1,00 1461 1061/1361 Fe 8 Eisen	27 58,933 1,000 1,00 1461 1061/1361 Co 9 Cobalt	28 58,973 1,000 1,00 1461 1061/1361 Ni 10 Nickel	29 63,546 1,000 1,00 1461 1061/1361 Cu 11 Kupfer
39 88,906 0,989 1,00 1461 1061/1361 Y 3 Yttrium	40 91,224 1,000 1,00 1461 1061/1361 Zr 4 Zirkonium	41 92,906 1,000 1,00 1461 1061/1361 Nb 5 Niob	42 95,962 1,000 1,00 1461 1061/1361 Mo 6 Molybdän	43 98,906 1,000 1,00 1461 1061/1361 Tc 7 Technetium	44 101,07 1,000 1,00 1461 1061/1361 Ru 8 Ruthenium	45 102,91 1,000 1,00 1461 1061/1361 Rh 9 Rhodium	46 106,42 1,000 1,00 1461 1061/1361 Pd 10 Palladium	47 107,07 1,000 1,00 1461 1061/1361 Ag 11 Silber
72 178,49 0,989 1,00 1461 1061/1361 Hf 4 Hafnium	73 180,95 0,989 1,00 1461 1061/1361 Ta 5 Tantal	74 183,84 0,989 1,00 1461 1061/1361 W 6 Wolfram	75 186,21 0,989 1,00 1461 1061/1361 Re 7 Rhenium	76 190,23 0,989 1,00 1461 1061/1361 Os 8 Osmium	77 192,22 0,989 1,00 1461 1061/1361 Ir 9 Iridium	78 195,08 0,989 1,00 1461 1061/1361 Pt 10 Platin	79 196,97 0,989 1,00 1461 1061/1361 Au 11 Gold	
104 267,12 106 268,13 107 267,13 108 277,15 109 276,15 110 281,16 111 280,16 Rf 104 Rutherfordium	Db 105 Dubnium	Sg 106 Seaborgium	Bh 107 Bohrium	Hs 108 Hassium	Mt 109 Meitnerium	Ds 110 Darmstadtium	Rg 111 Roentgenium	

Abbildung 2.3.: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente mit aktiven Methanisierungskatalysatoren.

(Berechnung nach NIST-Datenbank [23] für Standardbedingungen).

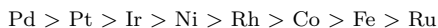
$$\Delta T_{ad}(\xi) = \frac{-\xi \cdot \Delta_R H^\circ}{\sum_i^N (n_{i,0} + \nu_i \xi) c_{p,i}} \quad (2.1)$$

2.1.2. Katalysatoren der CO-Methanisierung

In Abbildung 2.3 sind katalytisch aktive Metalle für die CO-Methanisierung anhand eines Ausschnitts aus dem Periodensystem der Elemente dargestellt. Für die Methanisierung kommen unterschiedliche Metalle von Eisen bis Platin in Frage. Bereits kurz nach der Entdeckung der Methanisierungsaktivität von Ni im Jahr 1902 [24], untersuchten *Sabatier und Senderes* Co, Fe, Pt, Pd und Cu auf eine Aktivität in der Methanisierung. Hierbei wurde jedoch nur für Co eine Aktivität festgestellt. Für Cu wurde bei der Untersuchung eine katalytische Aktivität für die WGS-Reaktion gefunden [25]. Für die Katalysatoren werden unterschiedliche Aktivitätsreihen angegeben. Die Begriffe Reaktionsrate und Aktivität werden häufig synonym verwendet, bezeichnen aber in beiden Fällen die umgesetzte Stoffmenge, bezogen auf die Anzahl an Reaktionsstellen am Katalysator. Es muss zwischen der Aktivität CO zu hydrieren und CH₄ zu bilden unterschieden werden. Die erste verlässliche Aktivitätsreihe stellte *Vannice* auf [26]. Für die Aktivität wird hierbei die Reihe:

$$\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$$

angegeben. Da einige Metalle auch höhere Kohlenwasserstoffe bilden, was in der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) genutzt wird, ist zusätzlich die Selektivität zum Zielprodukt CH₄ von hoher Wichtigkeit. Die Selektivitätsreihe wird mit



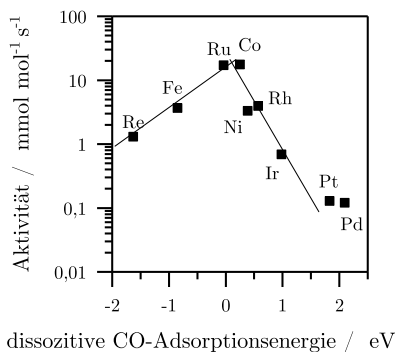
angegeben. Aufgrund hoher Edelmetallpreise sind für die Praxis jedoch nur Ru, Fe, Ni und Co von größerer Bedeutung [27]. Unter diesen hat Nickel die höchste Selektivität.

Selten untersuchte Katalysatoren mit geringer Aktivität sind Re und Ag [5, 28]. Als Katalysator ist Rhenium schwefeltoleranter als Ni, besitzt jedoch eine geringe Selektivität und Aktivität [28]. Bei schwefelhaltigen Eduktgasen wird zumeist das deutlich preisgünstigere Molybdän eingesetzt, welches jedoch ebenfalls eine geringe Selektivität und Aktivität aufweist [29].

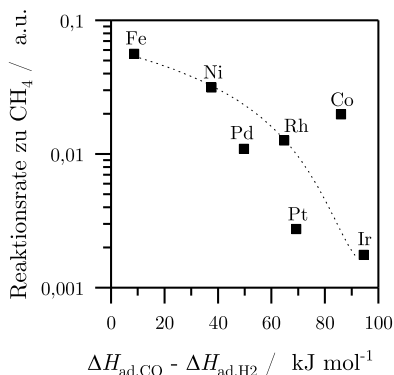
Bei der Suche neuer Katalysatoren ist es gängiges Mittel, die Aktivität katalytischer Materialien mit physikalischen Eigenschaften zu korrelieren. Hierbei soll eine Abhängigkeit zwischen der physikalischen Eigenschaft und der Aktivität in Form eines Optimums gefunden werden. Beispielsweise könnte anhand einer Korrelation zwischen Atomabständen und der Aktivität eine optimale Länge im Kristallgitter abgeleitet werden. Für die Methanisierung wurde zunächst die Hypothese vertreten, dass die Differenz der Adsorptionenthalpien der beiden Edukte möglichst klein sein sollte, um eine optimale Aktivität zu erreichen [26]. In neueren Untersuchungen wird die Aktivität aufgrund der dissoziativen CO-Adsorptionsenergie erklärt, welche mit Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ermittelt wird [30]. Für die beiden Hypothesen ist in Abbildung 2.4 die Abhängigkeit der Aktivität von den physikalischen Eigenschaften dargestellt. Auf der rechten Seite ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Differenz der Adsorptionenthalpien und der Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar. Die linke Abbildung zeigt, mit einer Auftragung der Aktivität über die dissoziative Adsorptionsenergie, eine sogenannte Vulkan-Kurve. Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, wird die höchste Aktivität bei ca. 0 eV ermittelt. Mittels dieser Information konnte durch Kombination der beiden günstigen Aktivmaterialien Fe und Ni ein Mischkatalysator erzeugt werden, der eine deutlich höhere Aktivität als die Einzelkomponenten besitzt [31, 32]. Es war jedoch nur bei sehr niedrigen Metallbeladungen (2,5 %) möglich, das vorausgesagte Optimum der Zusammensetzung (Fe/Ni: 1/3) zu bestätigen.

2.1.3. Struktursensitivität der CO-Methanisierung an Nickel

Nach *Boudart* ist die Struktursensitivität eine Klassifizierung von heterogenkatalysierten Reaktionen. Diese werden nach der Abhängigkeit von Reaktionsraten (*turn-over-frequency*, TOF) von morphologischen Strukturen (z.B. Kristallitgröße und Träger Einfluss) in sensitive und insensitive Reaktionen unterschieden. Reaktionen mit



(a) Aktivität von Metallen in der Methanisierung in Abhängigkeit von der Dissoziationsenergie von CO (nach: [30]).



(b) Aktivität von Metallen in der Methanisierung in Abhängigkeit der Differenz der Adsorptionsenthalpie der beiden Edukte (bestimmt nach: [26]).

Abbildung 2.4.: Hypothesen zur Aktivität der Metalle anhand von zwei Beispielen.

einer starken Abhängigkeit der TOF (Faktor 10 über den Untersuchungsbereich) von der morphologischen Struktur werden hierbei als sensitiv bezeichnet [33]. Im Allgemeinen ist die Struktursensitivität ein Phänomen, was vor allem auf die Einflüsse von Chemisorptionsvorgängen zurückzuführen ist. Eine entscheidende Rolle spielen die Geometrie und die Elektronenstruktur der Oberfläche, sowie die Geometrie und die Elektronendichte der chemisorbierten Moleküle. Die Korrelation dieser Einflussfaktoren mit der makroskopische Reaktionsrate ist jedoch bis zum heutigen Tage nicht möglich [34]. Nach klassischer Vorstellung wird, für einen Elementarschritt einer Oberflächenreaktion, eine idealisierte Reaktionsrate mit einer Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten k und dem Bedeckungsgrad der reagierenden Komponente θ_{ad} angenommen [35]:

$$TOF = k \cdot \theta_{ad} \quad (2.2)$$

Aus Gleichung (2.2) ist ersichtlich, dass die makroskopisch messbare Reaktionsrate sowohl von der Geschwindigkeitskonstanten, als auch vom Bedeckungsgrad abhängig ist. Üblicherweise wird k der Oberflächenstruktur und damit verknüpften Vorgängen zugeordnet, während der Bedeckungsgrad komponentenspezifischen Sorptionseigenschaften zuzuordnen ist (vgl. [35]).

Für die Methanisierung an Nickel werden unterschiedliche Ansichten zur Struktursensitivität vertreten. Für Experimente sind deutliche Abhängigkeiten der Reaktionsrate und der Bedeckungsgrade von der Kristallitgröße nachweisbar [28, 36, 37]. Neuere Untersuchungen nennen die Reaktion stark struktursensitiv [29, 38]. In anderen Fällen [35, 39, 40] wird eine Klassifizierung als sensitive Reaktion auf Grundlage der Reaktionsrate abgelehnt.

Aus einer Analyse von Literaturdaten zur Abhängigkeit von der Kristallitgröße werden widersprüchliche Informationen erhalten. *Bartholomew et al.* untersuchten Ni/Al₂O₃- und Ni/SiO₂-Katalysatoren [37]. Hierbei wurde bei 500 bzw. 525 K eine sinkende Reaktionsrate mit steigendem Dispersionsgrad ermittelt. Im Bereich von 1,6 bis 8,8 nm Kristallitgröße wurden Reaktionsraten zwischen $1,9 \times 10^{-3}$ und $14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. *Coulter et al.* konnten hingegen bei 600 K keine Abhängigkeit der Reaktionsrate (0,15 bis $0,2 \text{ s}^{-1}$) für Kristallitgrößen zwischen ca. 1,5 bis 8 nm feststellen [40]. *Biloen und Soong* geben auf Grundlage der Analyse von Raney-Ni, Ni-Pulver und Ni/SiO₂ an, dass eine reine Messung der TOF zwar zum Ergebnis einer insensitiven Reaktion nach der *Boudart'schen* Definition führt, dass aber die Geschwindigkeitskonstante und der Bedeckungsgrad starke Unterschiede aufweisen (vgl. Glg. (2.2)) und somit von einer struktursensitiven Reaktion auszugehen sei [35]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass auch die Reaktionsdauer, also möglicherweise auch die Aktivierungsphase, einen Einfluss hat (vgl. Tabelle 2.1). Nicht erst nach 150 h, sondern bereits nach 2 h tritt, insbesondere bei kleinen Kristalliten, eine deutliche Änderung der Reaktionsraten auf. Diese ist auf eine *Ostwald-Reifung* zurückzuführen, welche sogar größere Kristallite erzeugt, als in den Vergleichsproben [41]. Diese Sensitivität ist phänomenologisch auch schon aus früheren Arbeiten bekannt [42]. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Aktivität bei kleinen Kristallitgrößen höher ist. *Nørskov et al.* geben für die Methanisierung eine klare Struktursensitivität an [43]. Es wird der Sensitivitätsparameter der Kristallitstruktur (Glg. (2.3)) verwendet. Hierbei ist α_{sen} der Sensitivitätsparameter für die Reaktionsrate r bezüglich des Kristallitdurchmessers d .

$$\alpha_{\text{sen}} = -\frac{d \ln r}{d \ln d} \quad (2.3)$$

Mit $\alpha_{\text{sen}} = 0$ wird die Reaktion als insensitiv angesehen. Für Kristallitgrößen zwischen 20 und 70 nm wurde in den Untersuchungen ein $\alpha_{\text{sen}} = 1,63$ erhalten, was auf Reaktionen an Stufen ($\alpha_{\text{sen}} = 1$) bzw. Ecken und Knicken ($\alpha_{\text{sen}} = 2$) hindeutet [43].

Aus einer Analyse vorliegender Daten für unterschiedliche Träger ist eine klare strukturelle Abhängigkeit erkennbar. Einige Literaturdaten sind in Tabelle 2.2 zusammengetragen. Hierbei ist zu beachten, dass der Träger TiO₂ zur Bildung von

Tabelle 2.1.: Massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeiten von 20%-igen Ni/SiO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Kristallitgrößen [41].

Kristallitgröße (TEM) / nm	Aktivität / 10 ⁻⁵ mol g ⁻¹ s ⁻¹	
	Start	nach 150 h
7,5	1,1	0,46
9,0	1,0	0,35
4,3	1,5	0,12
3,2	2,2	0,14

Tabelle 2.2.: Aktivitätsreihen für unterschiedliche Trägermaterialien geordnet nach CO-Reaktionsrate.

Reihe	Temperatur	Quelle
Raney-Ni > Ni/Al ₂ O ₃ > Ni/ZrO ₂	400 °C	[52]
Ni/ZrO ₂ > Ni/Al ₂ O ₃ > Raney-Ni	250 °C	[52]
Raney-Ni > Ni-Pulver > Ni/SiO ₂	diverse	[35]
Ni/TiO ₂ > Ni/Al ₂ O ₃ > Ni/SiO ₂ ≈ Ni-Pulver	250 °C	[37]
Ni/TiO ₂ > Ni/Al ₂ O ₃ > Ni/Al ₂ O ₃ · SiO ₂ > Ni/SiO ₂	280 °C	[53]

höheren Kohlenwasserstoffen führt. Die Methan-Selektivität liegt bei diesem Träger zwischen 30 und 70 % [37, 44]. Die Abhängigkeit der Produktselektivität vom Träger weist damit zusätzlich auf die Struktursensitivität der Reaktion hin. Neben den klassischen Trägermaterialien kommen zunehmend auch Komposite und dotierte Trägermaterialien zum Einsatz [45–50], welche ebenfalls die Struktursensitivität unterstreichen.

Der Einfluss des Trägers auf die Reaktionsrate kann durch unterschiedliche Faktoren zum Tragen kommen. Beispielsweise wird eine unterschiedlich starke Wechselwirkung für Al₂O₃ und SiO₂ mit dem Aktivmaterial als Ursache genannt. Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen Ni-Al₂O₃ stärker, was zu einer schwächeren CO-Ni-Bindung führt [51]. Zusätzliche Dotierungen erzeugen wiederum weitere Wechselwirkungen, welche beispielsweise bei CeO₂ die Redox-Eigenschaften, durch Übergänge zwischen den Oxidationsstufen +4 bis +2, beeinflussen [29].

Anhand der wissenschaftlichen Untersuchungen ist eine Struktursensitivität der CO-Methanisierung an Nickel nachweisbar. Die Struktursensitivität wirkt sich, je nach Kristallitgröße, unterschiedlich stark aus und ist von Sintervorgängen und der Morphologie der Kristallite abhängig. Bei unterschiedlichen Trägern ist, aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen des Trägers mit dem Aktivmaterial, eine starke

Sensitivität nachweisbar.

2.1.4. Chemisorption und Oberflächenvorgänge bei der CO-Methanisierung an Nickel

Eine heterogenkatalytische Reaktion zeichnet sich dadurch aus, dass mindestens ein Edukt aus der Fluidphase an die Oberfläche eines Feststoffs chemisorbiert wird und durch die Wechselwirkung mit dem Adsorbens eine Verringerung der Aktivierungsenergie der Reaktion E_A festgestellt werden kann. Es gibt drei wesentliche Mechanismen bezüglich der Adsorption der Edukte:

1. Michaelis-Menten-Reaktion:

Bei dieser Form, welche häufig bei Enzymkinetiken auftritt, läuft der Mechanismus über ein adsorbiertes Edukt ab, welches am aktiven Zentrum in ein, zwei oder mehr Produkte umgesetzt werden kann.

2. Eley-Rideal-Reaktion:

Bei dieser Reaktionsform reagieren zwei Moleküle in der Form miteinander, dass ein Edukt an der Oberfläche adsorbiert wird und mit einem in der Fluidphase befindlichen Molekül umgesetzt wird.

3. Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen:

Bei diesem Reaktionsablauf werden zwei chemisorbierte Moleküle an der Oberfläche des Katalysators zu einem oder mehreren Produkten umgesetzt.

Der wesentliche Ablauf einer heterogenkatalysierten Reaktion kann anhand von Abbildung 2.5 nachvollzogen werden. In diesem Beispiel wird von einer exothermen Reaktion $A \rightleftharpoons B$ ausgegangen, welche über den erstgenannten Mechanismus abläuft. Entlang der Reaktionskoordinate wird Komponente A zunächst adsorbiert und wird dabei entweder energetisch, möglicherweise aber auch sterisch, für die Reaktion aktiviert. Wenn eine ausreichend große Energiemenge zur Überwindung der Aktivierungsenergie bereitgestellt wird, kann eine adsorbierte Form des Produktes B erreicht werden. Das Produkt B wird im Anschluss desorbiert. Wie Anhand des Energieprofils erkannt werden kann, wird sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion eine geringere Potentialbarriere aufweisen, da in beide Richtungen die Aktivierungsenergie gesenkt wird ($E_{A,kat} < E_A$). Das heißt, dass Komponente B auch verbessert zu Komponente A reagieren kann. Dieser Ablauf kann anhand der Reaktionskoordinate mit den Zwischenschritten in entgegengesetzter Richtung verfolgt werden. Es ist offensichtlich, dass die Vorgänge in zwei wesentliche Bereiche eingeteilt werden

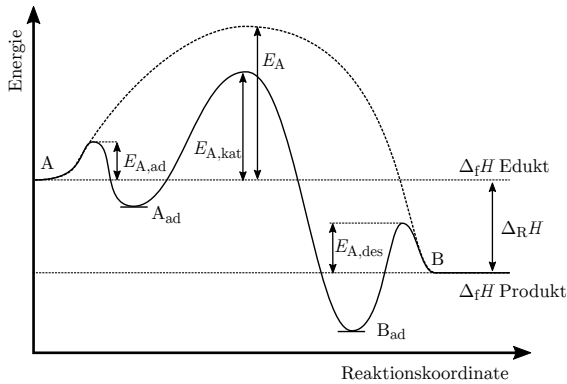


Abbildung 2.5.: Schematischer Ablauf einer heterogenkatalysierten Reaktion mit beispielhaftem Verlauf des Energieniveaus über die Reaktionskoordinate.

können. Der Ablauf folgt in beiden Richtungen der Sequenz: Chemisorption → Reaktion → Desorption.

Bei realen Abläufen an Katalysatoren ist der zweite Schritt, die Reaktion, deutlich umfangreicher als hier für einen Übergangszustand dargestellt. Entsprechend sollen in diesem Abschnitt nur die Prozesse betrachtet werden, welche die Sorptions- und Oberflächenvorgänge der Edukte und Produkte betreffen. Alle nachfolgend als Adsorption bezeichneten Vorgänge stellen, soweit nicht anders vermerkt, eine Chemisorption dar. Die temperaturabhängige maximale Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente i ($r_{ad,i,max}$) kann anhand der kinetischen Gastheorie über

$$r_{ad,i,max} = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (2.4)$$

mit dem Partialdruck p_i und der Molekularmasse M_i , sowie der thermischen Energie RT abgeschätzt werden (vgl. z.B. [54]). Gleichung (2.4) entspricht der Kollisionsrate mit der leeren Oberfläche des Substrats, und kann daher als maximale Adsorptionsgeschwindigkeit verstanden werden. Jedoch führt nicht jede Kollision mit dem Substrat zu einer chemisorbierten Spezies an der Oberfläche des Substrats. Zur Beschreibung dieses Phänomens wird das sogenannte *sticking*, meist nach der Methode von *King und Wells* [55], in einem speziellen Verfahren gemessen [34]. Durch das Verfahren kann die Adsorptionsgeschwindigkeit anhand der Chemisorptionswahrschein-

lichkeit in Form eines *Sticking*-Koeffizienten s_0 für die jeweilige Oberfläche korrigiert werden. Wenn adsorbierte Edukte an der Oberfläche vorliegen, die einen Anteil der Adsorptionsplätze bereits belegen, muss die maximale Geschwindigkeit durch einen Korrekturfaktor $f(\theta)$ verringert werden. Hierzu wird der Anteil der belegten Plätze mit dem Bedeckungsgrad θ ausgedrückt und die molekulare Adsorptionsdichte L_s zur Verknüpfung der Adsorptionsgeschwindigkeit mit dem Bedeckungsgrad verwendet. Abweichend von der Adsorptionstheorie von Langmuir, wird in realen Systemen zusätzlich eine Abhängigkeit des Sticking-Koeffizienten vom Bedeckungsgrad festgestellt, welches durch das *Kisliuk*-Modell berücksichtigt wird [56, 57]. Für die effektive Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. die Änderung des Bedeckungsgrades ergibt sich der in Gleichung (2.5) beschriebene Ausdruck. Durch Einsetzen von Gleichung (2.6), welche den temperatur- und bedeckungsgradabhängigen Sticking-Koeffizienten beschreibt, kann die effektive Adsorptionsgeschwindigkeit um diese Einflussgröße korrigiert werden. Die Variable K_k ist der *Kisliuk*-Parameter, welcher die Adsorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad korrigiert. Gleichung (2.5) ist durch Einsetzen von Gleichung (2.6) ohne eine Korrektur mit $f(\theta)$ für eine assoziative Adsorption gültig. Bei einer dissoziativen Adsorption muss dieser zusätzliche Korrekturfaktor, mit der Anzahl der Dissoziationsprodukte n , verwendet werden (Glg. (2.7)).

$$r_{\text{ad}}(\theta) = \frac{d\theta}{dt} = \frac{p_i}{L_s \sqrt{2\pi M_i RT}} s(\theta) f(\theta) \quad (2.5)$$

$$s(\theta) = \frac{s_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{ad}}}{RT}\right) (1 - \theta)}{(1 - \theta) + \theta K_k} \quad (2.6)$$

$$f(\theta) = (1 - \theta)^{(n-1)} \quad (2.7)$$

Die unter Modellbedingungen bestimmbaren Parameter der zusammengefassten Glg. (2.5), werden für reale Systeme häufig vereinfacht (z.B. Langmuir-Theorie, vgl. [34]). Die Unterschiede zwischen einer idealen und einer nicht-idealen Adsorption sind anhand von zwei Beispielen in Abbildung 2.6 dargestellt. Während in a) das Adsorbat in ein Potentialminimum fällt, ist in b) ein metastabiler Zustand erkennbar, welcher sowohl in Richtung des Adsorbens als auch in die Gasphase verlassen werden kann (Punkt z_{10}). Zur Vereinfachung wird häufig angenommen, dass die in a) dargestellte Form vorliegt. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit K_k nur von den freien Plätzen abhängt. In diesem Fall vereinfacht sich der *Kisliuk*-Parameter ($K_k = 1$). Folglich reduziert sich der Sticking-Koeffizient in Gleichung (2.6) auf eine temperatur- und bedeckungsgradabhängige Funktion. Natürlich ist auch der entgegengesetzte Prozess aus Abbildung 2.6 denkbar. Mit einer Desorp-

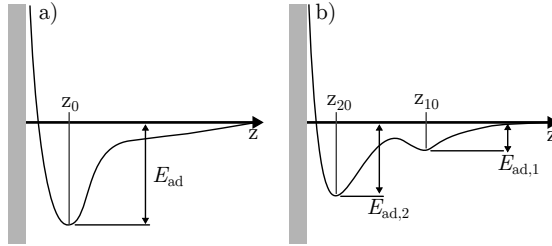


Abbildung 2.6.: Potentialdiagramm in Abhängigkeit des Abstandes z von der Oberfläche des Adsorbats für adsorbierende Moleküle; markierte Potentialminima zeigen schematisch die Bindungslänge z_i ; a) zeigt eine assoziative Adsorption ohne und b) eine assoziative Adsorption mit Vorläuferadsorption.

tionsfrequenz δ werden adsorbierte Moleküle θ , über die Potentialbarriere E_{des} , die Oberfläche verlassen. Diese setzt sich aus der Potentialänderung durch die Adsorption E_{ad} , einer Sorptionsenthalpie ΔH_{ad} , und einer möglicherweise vorhandenen Barriere zur Adsorption, auffassbar als Aktivierungsenergie zur Adsorption $E_{A,\text{ad}}$, zusammen (siehe Abb. 2.5). Entsprechend gilt für die Potentialbarriere, also die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,\text{des}}$, Gleichung (2.8).

$$E_{\text{des}} = E_{A,\text{des}} = E_{A,\text{ad}} + \Delta H_{\text{ad}} \quad (2.8)$$

Damit ergeben sich die vereinfachten Gleichungen für die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit (Glg. (2.9) bzw. (2.10)).

$$r_{\text{ad}}(\theta, T, p_i) = \frac{p_i^0 s \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{ad}}}{RT}\right)}{L_s \sqrt{2\pi M_i RT}} (1 - \theta) \quad (2.9)$$

$$r_{\text{des}}(\theta, T) = \delta \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{des}}}{RT}\right) \theta \quad (2.10)$$

Für die Gleichgewichtsbedingung zwischen Gasphase und Oberflächenadsorbaten einer Komponente gilt, dass die beiden Geschwindigkeiten gleich groß sein müssen. Durch Gleichsetzen und Zusammenfassung der präexponentiellen Terme ergibt sich Gleichung (2.11). Eine Substitution der präexponentiellen Faktoren und deren Temperaturabhängigkeit über Gleichung (2.8) führt mit der Definition der Gleich-

gewichtskonstanten $K_{\text{eq,ad}}$ zu Gleichung (2.12).

$$\frac{r_{\text{ad}}(\theta, T, p_i)}{r_{\text{des}}(\theta, T)} = \frac{{}^0s \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{ad}}}{RT}\right) p_i}{L_s \delta \sqrt{2\pi M_i RT} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{des}}}{RT}\right)} \frac{(1-\theta)}{\theta} = 1 \quad (2.11)$$

$$\frac{k_{\text{ad}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ad}}}{RT}\right)}{k_{\text{des}}} \frac{p_i (1-\theta)}{\theta} = K_{\text{eq,ad}}(T) \frac{p_i (1-\theta)}{\theta} = 1 \quad (2.12)$$

Durch algebraisches Umformen wird aus Gleichung (2.12) der druck- und temperaturabhängige Bedeckungsgrad einer Langmuir-Isotherme erhalten (Glg. (2.13)).

$$\theta(T, p_i) = \frac{K_{\text{eq,ad}}(T) p_i}{1 + K_{\text{eq,ad}}(T) p_i} \quad (2.13)$$

Sofern die Beschreibung makroskopischer Prozesse im Vordergrund steht, werden häufig die beschriebenen Vereinfachungen genutzt. Als Beispiele können die Langmuir-Hinshelwood-, wie auch die Eley-Rideal-Kinetik genannt werden, welche die vereinfachten Annahmen zur Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten nutzen. In makroskopischen Systemen, liegt häufig ein komplexes Mischsystem mit heterogenen Eigenschaften und Wechselwirkungen vor. Ein kurzer Einblick in die wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Adsorption der beiden Methanisierungs-Edukte soll dies zeigen:

Die Sticking-Koeffizienten schwanken für H_2 an unterschiedlichen Einkristalloberflächen zwischen 0,01 an Ni(111) und ungefähr 1 an Ni(110)-Oberflächen [58–60]. Für CO wird eine kleinere Bandbreite zwischen 0,89 an Ni(110) und 1 an Ni(111)-Oberflächen angegeben [61–63]. An Nickel tritt bei einer CO Adsorption weiterhin die Wahrscheinlichkeitsverteilung $K \neq 1$, also mit einem nicht-idealen Verhalten auf. Dies liegt daran, dass für CO eine Vorläuferadsorption (ähnlich einer Physisorption) mit relativ großen Zeitkonstanten auftritt [61, 62]. Typischerweise liegen der Fittingparameter K aus dem Kisliuk-Modell für CO an Nickel zwischen $K \approx 0.4$ [64] und $K < 1$ [62] (vgl. [65]). Im Fall von CO äußert sich dies in einem starken Abfall der Adsorptionswahrscheinlichkeit mit steigendem Bedeckungsgrad und einer Umstrukturierung der Oberfläche [62]. Für H_2 wird hingegen eine direkte, aber dissoziative Adsorption angenommen, welche unaktiviert ($E_{A,\text{ad}} \approx 0$) abläuft [66].

Die Adsorptionenthalpien ΔH_{ad} weisen auf Nickel eine starke Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad auf. Diese liegen für CO zwischen 95 und 135 kJ mol^{-1} und für H_2 zwischen 85 und 100 kJ mol^{-1} (vgl. [34, 54, 64, 65]). Die Adsorptionenthalpie ist darüber hinaus vom eingesetzten Trägermaterial abhängig. Dies führt für H_2

auf Ni/Al₂O₃-Katalysatoren zu einer Erhöhung um ca. 30 kJ mol⁻¹ im Vergleich zu ungeträgertem Nickel [67]. Die Adsorption von CO an Nickel bringt unterschiedliche Bindungstypen hervor, welche eine unterschiedlich starke Wechselwirkung mit Nickel besitzen [68,69]. Es werden lineare und gebrückte Adsorption, wie auch Mehrfachadsorptionen von CO an einem Ni-Atom (Subcarbonyl-Spezies) beschrieben [70]. Subcarbonylverbindungen Ni(CO)_x treten erst nach Sättigung der Adsorptionszentren mit CO auf [71].

Während der Methanisierungsreaktion kommt es zu einer weiteren Konditionierung der Sorptionseigenschaften. Durch die ablaufenden Reaktionen wird die Oberfläche in der Form verändert, dass die unterschiedlichen Spezies um Adsorptionsstellen konkurrieren, oder die aktive Oberfläche durch unerwünschte Zersetzungsprodukte oder Katalysatorgifte blockiert wird. Auch die Veränderung der Kristallitstruktur des Aktivmaterials wird beobachtet. Bei der konkurrierenden Adsorption von CO und H₂ wird CO deutlich stärker an Nickel gebunden [72]. In Experimenten wurde weiterhin ein Einfluss von H₂ auf die Bindungstypen von CO nachgewiesen, welche sich bei einer Coadsorption ändern [36]. Weiterhin kann aus Versuchen nachgewiesen werden, dass durch Kohlenstoffablagerungen eine Hemmung der Adsorption auftritt, obwohl sich die Adsorptionskapazität nicht ändert [42, 73]. Die Kohlenstoffablagerungen können hierbei sowohl auf der Oberfläche der Nickelkristallite, als auch in gelöster Form im Nickel-Kristallgitter auftreten [74–76].

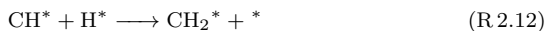
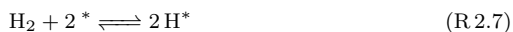
Auch die Produkte der Methanisierung konkurrieren um die Adsorptionsstellen, da die beiden Hauptprodukte H₂O und CH₄ an Nickel adsorbieren können (vgl. [77]). Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von CH₄ steigt mit der Temperatur und führt zu einer direkten und immobilen Adsorption an die Oberfläche [78, 79]. Der Sticking-Koeffizient liegt jedoch bei nur 1×10^{-9} und 1×10^{-6} im Temperaturbereich zwischen 180 und 300 °C [80]. Theoretische Betrachtungen zeigen, dass CH₄ nur dissoziativ an Nickel adsorbiert [81]. Die Gleichgewichtskonstante der Adsorption ist bei niedrigen Temperaturen also gering. Die Interaktion von chemisorbiertem H₂O mit Nickel als Adsorbat ist in der Literatur aktuell und umfassend dargestellt (siehe [82]). Aus den Angaben geht hervor, dass H₂O deutlich stärker mit Nickel interagiert als das Koppelprodukt CH₄. Beispielsweise spaltet sich H₂O durch Dissoziation und zeigt eine starke Interaktion mit adsorbiertem H₂, wie auch mit adsorbiertem O₂ [82].

2.1.5. Mechanismus der CO-Methanisierung an Nickel

Der Mechanismus der Methanisierung ist nicht vollständig geklärt. Im *Pittsburgh-Report*, aus dem Jahre 1986, werden anhand des geschwindigkeitsbestimmenden Teil-

schritts (engl. *rate-determining step*, RDS) fünf unterschiedliche Gruppen von Mechanismen unterschieden [35]. Im wesentlichen können Hypothesen zum Mechanismus in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen sind dies Mechanismen, die von einem adsorbierten C-Atom als Intermediat ausgehen und zum anderen werden Intermediate der Form CH_xO vermutet. Mechanismen über CH_xO -Intermediate (z.B. [26, 83, 84]) scheinen anhand experimenteller Daten überholt, wenngleich diese noch immer als RDS in Langmuir-Hinshelwood-Kinetiken evaluiert werden (z.B. [85]). Auch in theoretischen Untersuchungen, welche vor allem DFT-Simulationen umfassen, werden diese Intermediate als energetisch günstiger beschrieben [38]. Gestützt durch eine Vielzahl experimenteller Daten wird häufig davon ausgegangen, dass die Methanisierung über ein adsorbiertes C-Atom als Intermediat abläuft (vgl. [35, 86–102]). Aktuelle Aufstellungen beschreiben ebenfalls die beiden Mechanismen [5, 103, 104].

In Modellen wird vereinfachend davon ausgegangen, dass CO ideal adsorbiert. Daher werden die unterschiedlichen Bindungstypen von CO, wie gebrückte Adsorption und Subcarbonylspezies, nur in speziellen Fällen unterschieden (s. Abschnitt 2.1.4). Der Mechanismus soll anhand der Untersuchungen von *Happel et al.* [90] und nachfolgenden Ergänzungen [91, 105] diskutiert werden. Für die Gesamtreaktion werden die folgenden Reaktionsschritte angegeben:

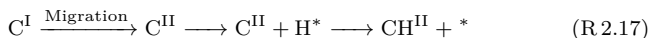


Zunächst werden die Edukte CO und H_2 an die Ni-Oberfläche adsorbiert (Reaktionen R 2.6 und R 2.7). Die Adsorption erfolgt für CO molekular und für H_2 dissoziativ [106] (s. Abschnitt 2.1.4). Der anschließende Schritt der CO-Dissoziation (Reaktion R 2.8) wird besonders kontrovers diskutiert. In einigen Fällen [92, 98, 107]

wird von einer H₂-assistierten Dissoziation in der Form



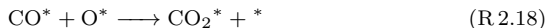
ausgegangen. Es gibt Ansätze, die die Dissoziation und die Reaktion an unterschiedlichen aktiven Zentren verorten (z.B. [95, 108, 109], s. Reaktion R 2.16), wobei der Kohlenstoff von den Dissoziationszentren *I* zu den Reaktionszentren *II* wandern kann [109] (vgl. auch: mobile β_1 -Kohlenstoffspezies bei [110, 111]).



Auch eine Kombination von zwei Sorten aktiver Zentren wird angenommen (Kombination der Reaktionen R 2.16 und R 2.8) [98, 112]. Die anschließende Hydrierung der beiden Kohlenstoffspezies erfolgt dann an den beiden unterschiedlichen aktiven Zentren.

Die Reaktion von C* mit ebenfalls chemisorbiertem H* (Reaktion R 2.11) wird in einigen Fällen durch die Reaktion mit molekularem H₂ ersetzt. Dieser *Eley-Rideal-Mechanismus* deckt sich jedoch nicht mit Untersuchungen mit isotoopenmarkierten Edukten [91, 113], welche bei einem Wechsel von D₂ auf H₂ monodeuteriertes CDH₃ bzw. trideuterisiertes CHD₃ als Reaktionsprodukte erhalten. Diese können nur bei einer schrittweisen Hydrierung von einer Kohlenstoffspezies, wie ab Reaktion R 2.11 beschrieben, auftreten. Gleichwohl kann man sich vorstellen, dass die Mischung durch sogenanntes *isotopic scrambling*, also der Dissoziation und Rekombination von D₂ und H₂, grundsätzlich stattfinden kann [114].

Für die wesentlichen Nebenreaktionen werden ebenfalls mechanistische Angaben gemacht. Hierbei wird angenommen, dass CO₂ aus der Oxidation von CO* nach dem Schema



entsteht [105, 115]. Die Bildung von CO₂ über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) ist aus diesem Grund mechanistisch nicht zu erwarten. Bei einer geringen Verfügbarkeit von H* kommt es weiterhin zu einer Umwandlung von C* in weniger reaktive Spezies [105]. Die Benennung der auftretenden Kohlenstoffspezies ist jedoch uneinheitlich. Für eine einheitliche Beschreibung soll daher auf die Benennung nach *Bartholomew* zurückgegriffen werden [12]. Für die Umwandlung von adsorbierten

(mit $C^* = C^\alpha$) in polymerisierten Kohlenstoff C^β werden die Elementarschritte



mit $k_1 > k_2$ [116]



angegeben [35, 97, 105, 116]. Es ist unklar, ob die Kohlenstoffkomponente C^β das alleinige Edukt von graphitischem Kohlenstoff C^C ist [117–119] oder ob weitere Faktoren bei der Bildung dieser unreaktiven Kohlenstoffkomponente eine Rolle spielen [110, 120]. Auch die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe ist mechanistisch ungeklärt. Die Bildung dieser Produkte kann sowohl über die Polymerisation von CH_x^* [93], wie auch über ein Monomer der Form CO^* erfolgen [114, 121].

Die Elementarschritte der Kinetik zeigen bereits, dass die Abläufe an der Katalysatoroberfläche nicht vollständig geklärt sind. Dies wird vor allem durch den bisher nicht identifizierten geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt deutlich. Neueste kinetische Untersuchungen zeigen, dass auch bei Erstellung von globalen Kinetiken (Langmuir-Hinshelwood-Form) über statistische Auswertung keine Signifikanz eines spezifischen Teilschritts erreicht werden kann [85]. Wenn der Teilschritt bekannt wäre, könnte auf dieser Grundlage eine gezielte Untersuchung der Intermediate stattfinden. Eine Übersicht von postulierten Teilschritten ist in Tabelle 2.3 dargestellt. Alle postulierten Teilschritte liegen nah an den Edukten. Besonders nah den Edukten liegen die Hypothesen III und IV. Beide Hypothesen zeigen ein unabhängiges Verhalten vom zweiten Edukt. In der Hypothese IV ist eine Abhängigkeit vom zweiten Edukt H_2 implizit enthalten, da die Adsorption nicht durch die dissoziative Chemisorption, sondern den Mangel an freien Adsorptionszentren verursacht wird [70]. In der Hypothese III ist lediglich der Transportprozess bzw. die unimolekulare Reaktion des adsorbierten Edukts geschwindigkeitsbestimmend.

Durch die Vereinfachung einiger Teilschritte (Hydrierung von OH_x^* -Spezies) und die Parallelisierung der beschriebenen Vorgänge können die Hypothesen in einem Schaubild zusammengefasst werden (Abbildung 2.7). Unreaktive Kohlenstoffspezies werden hier als C^x zusammengefasst. Als zentrales Reaktionsintermediat wird dabei C^α erhalten. Dieses Intermediat kann aus unterschiedlichen hypothetischen Quellen entstehen. Lediglich die H_2 -assistierte Dissoziation benötigt den H_2 -Pool der Oberfläche (Überschneidung roter und blauer Kästen). Bis zur Bildung des zentralen Intermediats C^α sind nur der kombinierte RDS im C-Pool der Intermediate (roter

Tabelle 2.3.: Postulierte geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte (RDS) bei Mechanismen mit CO-Dissoziation.

Hypothese	Teilschritt	Quelle
I	$C^* + H^* \xrightarrow{RDS} CH^* + *$	[113,122]
II	$CH^* + H^* \xrightarrow{RDS} CH_2^* + *$	[86, 101, 105, 113]
III	$CO^* + I \xrightarrow{RDS_1} CO^I + * \xrightarrow{RDS_2} C^I + O^*$	[32, 123]
IV	$H_2 + 2 * \xrightarrow{RDS} 2 H^*$	[70]
V	$CHO^* \xrightarrow{RDS} C^* + OH^*$	[107]

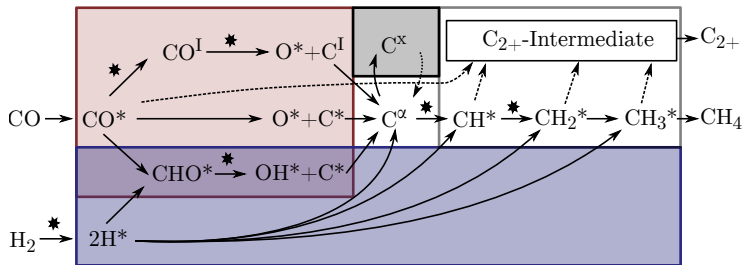


Abbildung 2.7.: Abbildung der wesentlichen hypothetischen Zwischenschritte bei der Methanisierung von CO an Nickel; beschriebene RDS sind markiert (*), gestrichelte und gepunktete Pfeile weisen auf Prozesse ohne abschließende Hypothese hin.

Kasten, Pfad über CO^{\ddagger}) und die H_2 -assistierte Dissoziation verortet. Für den ersten Fall können die Schritte als diffusive bzw. als kinetische Limitierung und im zweiten Fall als rein kinetische Limitierung aufgefasst werden.

Der H^* -Pool (blauer Kasten) kann unter Umständen, durch eine globale Unterversorgung der Oberfläche mangels Adsorptionszentren, nur begrenzt zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, dass die Adsorption von H_2 aus der Gasphase zum limitierenden Teilschritt wird. In diesem Fall kann man von einer intrinsischen Stofftransportlimitierung sprechen, da die Zugänglichkeit weder durch internen noch externen Stofftransport limitiert wird. Die Limitierung des zur Verfügung stehenden H^* betrifft dann auch die Hydrierung der Intermediate. In diesem Bereich werden die zwei weiteren hypothetischen RDS verortet.

2.2. Instationäre Methanisierung

2.2.1. Instationäre Untersuchungsmethoden

Die Untersuchung pulsförmiger Konzentrationsänderungen in heterogenkatalysierten Reaktionssystemen ist eine seit langem bekannte Methode zur instationären Untersuchung. Die wesentlichen Grundlagen und Abhängigkeiten, insbesondere im Vergleich zu stationären Experimenten, sind für theoretische Fälle in der Literatur umfassend dargestellt [124–127]. Insbesondere die Fälle einer Langmuir-Adsorption, einer starken Adsorption und einer irreversiblen Adsorption werden betrachtet. Für Untersuchungen mittels pulsförmiger Eduktaufgabe wurden auch Auswertungsmethoden entwickelt, die anhand der Momentenanalyse Aussagen über das System zulassen. Diese sind jedoch nur unter erheblichem Aufwand auf reale Systeme zu übertragen [128]. Pulsreaktionen werden für einfache Systeme nach wie vor eingesetzt [129]. Pulsförmige Untersuchungen können mit *pulse surface reaction rate analysis* (PSRA) ausgewertet werden, welche den zeitlichen Verlauf der Produktkonzentration analysiert.

Den erheblichen Schwierigkeiten bei der Analyse von Pulsreaktionen wurde durch eine Verbesserung der Reaktionsapparaturen bzw. einer Vereinfachung gegenüber Störgrößen begegnet. Ziel dieser Entwicklung war die Schaffung von Bedingungen, in denen die wesentlichen Einflussgrößen zeitlich aufgelöst werden konnten. Diese Entwicklung führte zu Untersuchungssystemen, welche als Methode die sogenannte *temporal analysis of products* (TAP) verwendet [130]. Im Gegensatz zu einfachen Puls-Experimenten werden dort nicht im Bereich von Sekunden, sondern Millisekunden, voll aufgelöste Konzentrationsmessungen erhalten. Diese wesentliche Weiterentwicklung wurde zusätzlich durch zeitlich schnelle Analysesysteme, insbesondere die Massenspektrometrie, in der Entwicklung gefördert [130]. In der Entwicklung wur-

de auf den Transport mittels eines Trägergases verzichtet, indem ein Druckgradient über Vakuum erzeugt wird. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass sehr geringe Stoffmengen in das System injiziert werden können und Pulsdauern im Bereich von Millisekunden erreicht werden. Durch diese Anpassung findet der gesamte Stofftransportprozess im Katalysatorbett ausschließlich über Knudsen-Diffusion statt. Die Moleküle kollidieren also häufiger mit dem Katalysator und den Wänden als untereinander, was auch die Analyse von Reaktionsintermediaten bzw. Radikalen zulässt [131]. Nach mehreren Entwicklungsstufen sind neuere TAP-Systeme auch in der Lage, die Reaktion unter atmosphärischen Bedingungen (bis ca. 3 bar, [132]) durchzuführen und erst für die Analyse in den Hochvakuumbereich bei 1×10^{-7} Pa zu schalten [133] oder in einem kontinuierlichen Split zwischen Abgas und Analysekammer zu trennen [134]. Als Auswertungsmethode kommt häufig die Momentenanalyse zum Einsatz, da TAP-Experimente ein Spezialfall von chromatographischen Reaktionen sind. Die Auswertung mittels Momentenanalyse ist insbesondere für Reaktoren mit chromatographischen Effekten geeignet [135, 136]. Für die Untersuchungsmethode gibt es umfassende und aktuelle Erläuterungen zu methodenspezifischen Fragestellungen [133, 134, 137–140].

Sprungförmige Untersuchungen zur Konzentration können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Zum einen sind dies instationäre Untersuchungen und zum anderen transiente Untersuchungen mit Isotopenmarkierung (SSITKA, *steady-state isotopic transient kinetic analysis*). Die Begriffe *transient* und *instationär* werden häufig synonym verwendet. Es soll daher vorab der Unterschied definiert werden. Jedes instationäre System ist in einem transienten Zustand. Bei isotopenmarkierten Reaktanden geht man davon aus, dass die Isotopenmarkierung keinen Einfluss auf das System hat (vgl. Abschnitt 1.3). Das System verhält sich daher stationär, obwohl eine sprungförmige Konzentrationsänderung der isotopenmarkierten Komponente auftritt. Bei SSITKA-Untersuchungen liegt also der spezielle Fall einer transienten, sprungförmigen Untersuchung im stationären Betrieb vor.

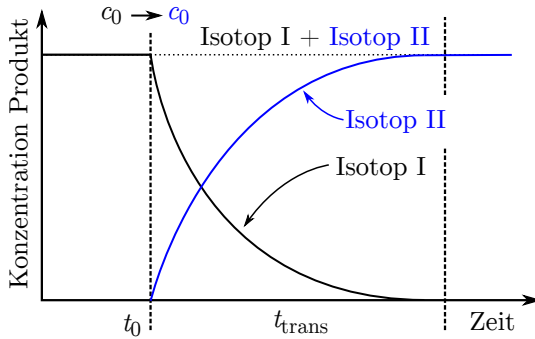
Die Untersuchung von sprungförmigen Konzentrationsänderungen ist ursprünglich auf das Bemühen zurückzuführen, die tatsächlichen Zustände, vor allem des Bedeckungsgrades, während der katalytischen Reaktion bestimmen zu können. Über den zeitlichen Konzentrationsverlauf kann in solchen Systemen die Adsorption und die Reaktion zeitabhängig aufgelöst werden. Durch Integration der Stoffmengenbilanz, vom Sprung bis zu einem stationären Zustand, kann die akkumulierte Stoffmenge an der Oberfläche bestimmt werden. So ist eine Abhängigkeit zwischen dem Bedeckungsgrad einer Komponente und der Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln. Als Begründer der experimentellen Durchführung solcher Experimente gilt *Tama-*

ru [141]. Dieser führte die ersten Untersuchungen zur gekoppelten Auswertung von Adsorption und Reaktionsgeschwindigkeit ab 1957 durch [142].

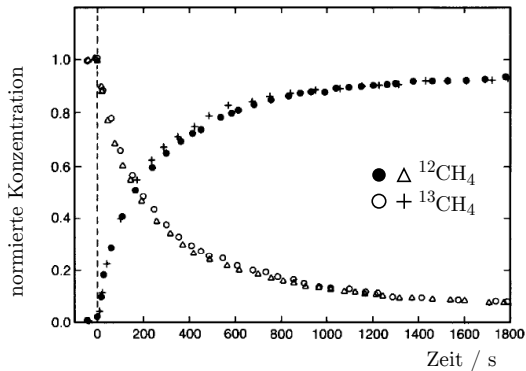
Durch die Möglichkeit Molekularmassen durch Massenspektrometrie zu bestimmen, konnten isotoopenmarkierte Moleküle in Reaktionssystemen eingesetzt werden. Durch diese Entwicklung war es möglich, Austauschprozesse bei stationären Bedingungen in SSITKA-Untersuchungen zu messen. Die Weiterentwicklung der experimentellen Untersuchungsmethode von *Tamaru* ist in der Lage, auch unter stationären Bedingungen, die Adsorptionsverhältnisse über Austauschraten der markierten Atome am Katalysator zu bestimmen. Das Prinzip der SSITKA-Methode ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Der sprungförmige Wechsel der Isotopen (Isotop I auf Isotop II) in einem Edukt erzeugt eine messbare Änderung der Isotopen im Produkt. Da das Isotop I noch adsorbiert am Katalysator vorliegt, wird dieses erst nach einer bestimmten Zeit an der Oberfläche abgebaut. Erst wenn das Isotop I aufgebraucht ist, enthält das Produkt ausschließlich Isotop II. Anhand des zeitlichen Verlaufs der Isotopenverteilung im transienten Übergangszustand, kann die Austauschrate von Isotop I auf der Oberfläche des Katalysators bestimmt werden. Durch die Bilanzierung des Austauschs wird die adsorbierte Stoffmenge bestimmt und bei einer bekannten Sorptionskapazität der Bedeckungsgrad ermittelt.

Bei SSITKA-Untersuchungen ist zu beachten, dass das Reaktionssystem unter Umständen dennoch instationär betrieben wird. Dies wird durch sogenannte Isotopeneffekte ausgelöst, welche die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sprungförmigen Umschalten ändern. Insbesondere bei einem Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium wird ein solcher Effekt beobachtet [35,83,84,143]. In SSITKA-Untersuchungen sind solche Abhängigkeiten eigentlich unerwünscht, da das System nur transient, aber nicht instationär betrieben werden soll.

Instationäre Untersuchungen mit sprungförmigen Änderungen der Eduktkonzentrationen resultieren in deutlichen Änderungen des Systemzustands. Beispielsweise kann durch die sprungförmige Änderung das katalytische System beeinflusst werden, indem sich der Reduktionsgrad der katalytisch aktiven Substanz ändert, wie dies in der CO₂-Methanisierung nach einem Sprung auf eine Eduktzusammensetzung ohne H₂ auftritt [144]. Weiterhin kann sich die Temperatur und natürlich die Produktzusammensetzung ändern, wie dies auch bei sprungförmiger Änderung der Reaktionstemperatur nachgewiesen werden kann [145]. Für die strukturierten Untersuchungen bei sprungförmiger Konzentrationsänderung wird die Methode der sogenannten *chemical transient kinetics* (CTK) angewendet [141, 146, 147]. Diese Methode ist eine Weiterentwicklung der von *Tamaru* entwickelten Technik. Die Untersuchungsmethode analysiert den transienten Verlauf der Konzentrationen bei zwei



- (a) Prinzip der SSITKA-Methode; ein Austausch der Isotopen im Edukt führt über eine Zeit t_{trans} zu einem transienten Signal der Isotopen im Produkt; die Gesamtkonzentration der beiden isotopenmarkierten Produkte bleibt im transienten Bereich konstant.



- (b) Zwei transiente SSITKA-Messungen mit markiertem Kohlenstoff; erste Messung: ^{13}C auf ^{12}C , zweite Messung: ^{12}C auf ^{13}C ; dargestellt sind die normierten CH_4 -Konzentrationen (aus [97])

Abbildung 2.8.: SSITKA-Methode und Beispiel.

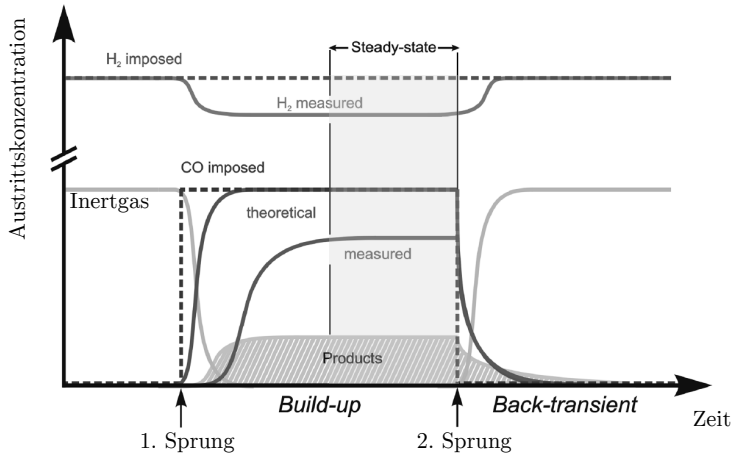


Abbildung 2.9.: Versuchsdurchführung bei der CTK-Untersuchung am Beispiel eines Systems mit den Edukten CO und H_2 (nach [121]); Anhand des Konzentrationsverlaufs des Inertgases wird der theoretische Verlauf der Verweilzeit im Sprung analysiert und für die Auswertung der Stoffbilanz verwendet.

aufeinanderfolgenden sprungförmigen Änderungen (s. Abb. 2.9). Mit Hilfe eines Inertgases wird das Verweilzeitverhalten des Systems abgebildet. Aus diesem Verlauf ist das theoretisch erwartbare Verhalten beim Sprung bestimmbar. Das Edukt, im Beispiel CO, folgt diesem theoretischen Verlauf jedoch nicht, da es adsorbiert und zu Produkten umgesetzt wird. Es ergibt sich eine Abweichung zwischen dem theoretischen Verlauf und dem gemessenen Verlauf. Diese Differenz wird für die Bilanzierung der Oberfläche genutzt. Zusätzlich wird zwischen den beiden Konzentrationsprüngen ein stationärer Zustand abgewartet, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad bestimmbar ist. Nach dem zweiten Sprung folgt die Auslaufphase (back-transient). In der Auslaufphase kann bestimmt werden, ob an der Oberfläche unterschiedliche Intermediate vorliegen. Dies wird über die Verteilung von Reaktionsgeschwindigkeiten in der Auslaufphase bestimmt. Für eine genaue Aufnahme der Verteilung muss die Auslaufphase wieder bis zum stationären Betrieb abgewartet werden, welche dem Ausgangszustand vor dem ersten Sprung entspricht. Es werden also die gleichen Zustände vor dem ersten Sprung und nach dem zweiten Sprung erreicht, wie dies auch bei Pulsen der Fall ist. Die Methode kann dadurch ausgebaut werden, dass die ermittelten Konzentrationsverläufe mit Hilfe weiterer Analysengeräte, z.B. zur Untersuchung der aktiven Oberfläche, ergänzt werden. Der Bedeckungsgrad kann dann über die transiente Massenbilanz ermittelt werden, während die Oberflächenzusammensetzung mittels IR-Spektroskopie analysiert wird [148]. So sind unterschiedlich reaktive Intermediate nicht nur über multimodale Reaktionsgeschwindigkeitsverteilung bestimmbar, sondern auch anhand der Oberflächenuntersuchung zu identifizieren.

Rampenförmige Beeinflussung von Reaktionssystemen wird in den meisten Fällen über die Temperatur durchgeführt. Diese temperaturprogrammierten Untersuchungen (TPX) können Aufschluss über das temperaturabhängige Verhalten des Reaktionssystems geben. Hierzu werden spezielle Verfahren, wie die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) oder die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) eingesetzt. Auch Zersetzungen, ähnlich einer thermogravimetrischen Analyse (TGA), oder Reaktionen (TPSR, temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion) gehören zur Klasse der TPX-Methoden.

In der TPD werden die Katalysatoren in einem definierten Ausgangszustand, meist bei Raumtemperatur, mit einem Adsorptiv beladen. Nachdem der Katalysator voll belegt oder ein definierter Bedeckungsgrad erreicht ist, wird in einem strömenden Inertgas die Temperatur mit einer konstanten Rate angehoben und die Desorption des Adsorptivs über die auftretende Konzentration im Trägergasstrom gemessen [149]. Aus der Konzentration des Adsorptivs im Trägergasstrom kann im Anschluss eine

Desorptionsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Vorgänge ermittelt werden [150]. Die aus der Untersuchung erhaltenen, temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe können als Spektren interpretiert werden, bei denen jeder Peak unterschiedliche Adsorptionszustände des Adsorptivs beschreibt. Auch die Untersuchung von im Aktivmaterial gelösten Adsorptiven ist mit der Methode möglich [151, 152]. Insbesondere für die TPD gilt, dass die Durchführung von Versuchen für das jeweilige System geeignet sein muss, da beispielsweise die Readsorption des Adsorptivs zu einer Verfälschung des Ergebnisses beitragen kann [153].

Ähnlich verhält es sich bei der TPR. Hier wird jedoch die zu untersuchende Probe im oxidierten Zustand bei Raumtemperatur in einen H_2 -haltigen Trägergasstrom platziert. Bei der rampenförmigen Erhöhung der Temperatur reagiert H_2 mit dem Oxid unter Bildung von H_2O . In einem Analysegerät wird die Abnahme der H_2 -Konzentration detektiert und somit die Temperaturen für die Reduktion unterschiedlicher metallischer Oxide im Katalysator analysiert. Auch Wechselwirkungen zwischen Träger und Aktivmaterial oder Herstellungsmethoden zeigen einen Einfluss (z.B. [50, 154, 155]). Aus der TPR erhält man Informationen über die Reduzierbarkeit des Katalysators und kann somit Rückschlüsse ziehen, ab welcher Temperatur eine vollständige Reduktion erreicht werden kann (z.B. [156–159]). Bei Vergleich mit einem bekannten Referenzmaterial, mit einer definierten Oberfläche, kann darüber hinaus aus dem H_2 -Verbrauch die Stoffmenge der Oxide bzw. die Stoffmenge von Metallatomen an der Oberfläche abgeschätzt werden [160]. Auch in TPR-Messungen können die erhaltenen experimentellen Ergebnisse verfälscht sein. Daher muss das Zusammenspiel der unterschiedlichen Betriebsparameter, wie die Wahl einer geeigneten Temperaturrampe oder der Trägergasstrom, berücksichtigt werden [161–163].

Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen werden zur Analyse der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit von adsorbierten Molekülen genutzt. An eine aktivierte Katalysatorprobe wird mindestens ein Edukt adsorbiert und der Katalysator in einem Trägergasstrom, welcher das zweite Edukt enthält, mit einer definierten Temperaturrampe erhitzt. Es ist auch möglich, zwei Edukte zu adsorbieren und anschließend unter Inertgas die Temperaturrampe zu starten [53, 102]. In einigen neueren Untersuchungen wird der Katalysator zunächst mit einer repräsentativen Reaktionsmischung, also Edukte und Produkte, vorbehandelt und erst im Anschluss die TPSR durchgeführt [164]. Mit vergleichbaren Auswertungsmethoden wie in TPD-Untersuchungen, kann aus den erhaltenen Konzentrationsverläufen der Produkte über die Temperatur, beispielsweise die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden. Die Untersuchungsmethode ist darüber hinaus in der Lage Struktursensitivitäten, die in stationären Experimenten nicht analysierbar sind, durch

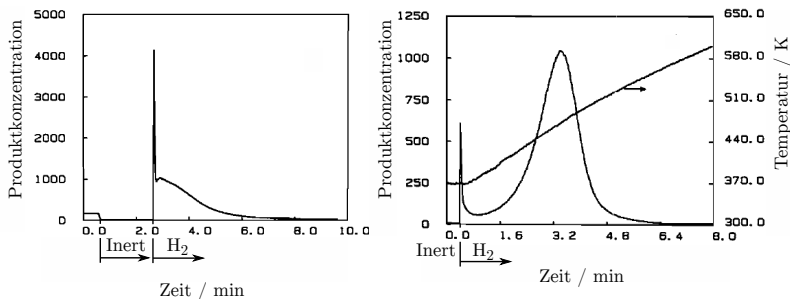


Abbildung 2.10.: Vergleich der zeitlichen Produktverteilung (aus [165]) bei einem isothermen Sprung (links) und bei einer sehr schnellen Abkühlung mit anschließender Temperaturrampe (rechts).

die Temperrampenauflösung zu untersuchen [53]. In seltenen Fällen wird die TPSR-Untersuchung auch im Zusammenhang mit transienten Reaktionsexperimenten verwendet. Beispielsweise kann, nach einer sprunghaftigen Konzentrationsänderung auf eines von mehreren Eduktgasen, eine Temperrampe unter einer gewählten Atmosphäre verwendet werden (z.B. [165]). In dem gewählten Beispiel wird nach einer sprunghaftigen Änderung der Konzentration unter Inertgas sehr schnell abgekühlt und im Anschluss eine Temperrampe zur zeitlichen Auflösung der transienten Prozesse benutzt. Dadurch werden bei der vormaligen Reaktionstemperatur langsam ablaufende Prozesse bei höheren Temperaturen, während der Temperrampe, beschleunigt (siehe Abbildung 2.10).

Die Verwendung von Rampen zur Untersuchung von Reaktionsexperimenten, die über den Modellmaßstab hinausgehen, sind nur sehr selten. Als Beispiel soll hier eine aktuelle Untersuchung der Betriebsflexibilität eines Reaktors zur CO₂-Methanisierung mit Produktrückführung genannt werden [166].

Der periodische Betrieb von chemischen Reaktoren wurde von *Silveston* dokumentiert und umfangreich kommentiert (z.B. [14]). Bei dieser Untersuchungsmethode wird das Reaktionssystem hinsichtlich einer Zielgröße im periodischen Betrieb optimiert. In den meisten Fällen wird als Zielgröße die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die Produktivität untersucht. Jedoch können durch den periodischen Betrieb auch die Selektivität und die Produktverteilung beeinflusst werden [14]. Bei einer periodischen Beeinflussung der Konzentrationen der Edukte können bereits mehrere Parameter variiert werden. Dies sind die Dauer einer Periode,

die Amplitude der Konzentrationsänderung, sowie - bei einer nicht-sinusförmigen Schwingung - das Verhältnis der Dosierdauer des jeweiligen Reaktanden, welches als *cycle-split* bezeichnet wird. Auch die Apparatur, insbesondere der verwendete Reaktor, hat Einfluss auf die zeitliche und örtliche Konzentration im Reaktionssystem [167]. Der periodische Betrieb kann auch zur Analyse der Oberflächenintermediate in Abhängigkeit von der Reaktandenkonzentration in der Gasphase analysiert werden. Durch die instationäre Betriebsführung können so die Geschwindigkeiten der Einzelprozesse simultan in der Gasphase und an der Oberfläche des Katalysators verfolgt werden [168].

Aufgrund der hohen Komplexität der Einzelschritte in einem instationären System, können kinetische Modelle aus stationären Experimenten nur Anhaltspunkte für das dynamische Verhalten liefern [168]. Meistens können stationäre Modelle die Effekte bei periodischer Konzentrationsänderung jedoch nicht abbilden [169]. Daher sind Simulation für periodische Untersuchungen speziell auszulegen, was insbesondere im Hinblick auf Speichereffekte, wie Adsorptionsvorgänge, vorzunehmen ist [170, 171]. Für eine Erhöhung der Produktionsrate wurden hierzu kinetische Kriterien aufgestellt (z.B. [16, 172]).

Neuere methodische Ansätze greifen vermehrt auf die Auswertung von Frequenzantworten mittels Transformationen zurück [15, 173–175]. Zur Analyse des Systems werden dabei harmonische Schwingungen in der periodischen Betriebsführung angenommen. Dies vereinfacht den Übergang von der Auslegung zum dynamischen Betrieb von Reaktoren, da diese auch mit Regelungskonzepten ausgestattet werden müssen, welche üblicherweise über Frequenzanalyse ausgelegt werden [176].

Der wesentliche Unterschied in den Untersuchungen liegt darin, dass in früheren Arbeiten vor allem sogenannte *bang-bang*-Systeme untersucht wurden, während in neueren Arbeiten harmonische Schwingungen als Einflussgröße untersucht werden. Für die praktische Anwendung ist das *bang-bang*-System deutlich einfacher umzusetzen, da in einem solchen System zwischen zwei Zuständen hin- und hergeschaltet wird. Hingegen ist die harmonische Schwingung praktisch schwieriger umzusetzen, kann jedoch mit mathematischen Hilfsmitteln einfacher analysiert und simuliert werden.

2.2.2. Instationäre Untersuchungen zur CO-Methanisierung

Die Zusammenstellung von Untersuchungen zur instationären Methanisierung soll im Wesentlichen anhand der Reaktion von CO an Nickel veranschaulicht werden. Prinzipiell können ähnliche Ergebnisse in vergleichbaren Systemen (z.B. FTS oder für andere Aktivmaterialien) beobachtet werden [141, 146, 147, 177, 178], jedoch besteht keine Sicherheit, dass diese im Detail nach den gleichen Prinzipien ablaufen [87].

Instationäre Untersuchungen zur CO-Methanisierung an Nickel wurden Anfang der 1980er Jahre begonnen [83, 90, 92]. Es müssen stationäre isotopebasierte Untersuchungen (z.B. [90], SSITKA) und tatsächlich instationäre Untersuchungen unterschieden werden [83, 92].

Untersuchungen unter instationären Bedingungen benötigen eine zeitlich und quantitativ hochauflösende Analytik, um den transienten Zustand möglichst vollständig beschreiben zu können. Hierfür werden für Konzentrationsänderungen in der Regel schnelle Analysemethoden, wie Infrarot- oder Massenspektrometer eingesetzt [84, 90, 97, 98, 100, 121, 179]. Aber auch spezielle Systeme mit Probennahmesystemen für Gaschromatographen (GC, z.B. [92, 114, 180–183]) oder Flammenionisationsdetektoren (FID, z.B. [83]) kommen zum Einsatz.

Untersuchungen mit pulsformiger Aufgabe eines Eduktes wurden in wenigen Fällen durchgeführt [83, 180, 184]. Die PSRA-Untersuchung von *Mori et al.* zeigt, dass nach einer pulsformigen Aufgabe von CO in einen H₂-Trägergasstrom eine lang anhaltende CH₄-Bildung, auch außerhalb der Verweilzeitverteilung, stattfindet. Das Verfahren wurde auch für andere Aktivmaterialien angewendet, wenngleich unterschiedliche Antwortsignale auf eine Pulsaufgabe entstehen (vgl. [143]). In keiner dieser Untersuchungen wurde die Auswertung anderer Komponenten als CO und CH₄ transient vorgenommen. In anderen Untersuchungen wurde lediglich die Bilanzierung eines gesamten Pulses durchgeführt, oder Abfolgen unterschiedlicher Pulse über die Bilanz der einzelnen Pulse analysiert, während das transiente Konzentrationsprofil nicht analysiert wurde (z.B. [180, 184]). Es wurden keine Ergebnisse aus TAP-Untersuchungen gefunden.

Für sprungförmige Konzentrationsänderungen wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Eine Übersicht über sprungförmige Experimente ist in Tabelle 2.4 dargestellt. Die wesentlichen auftretenden Effekte in der instationären CO-Methanisierung wurden von *Van Ho und Harriot* zuerst systematisch beschrieben [92]. Die Experimente wurden stationär und instationär durchgeführt. Die Untersuchung von *Van Ho und Harriot* zeigten in vier unterschiedlichen Versuchsreihen, dass das Reaktionssystem stark unterschiedlich auf Konzentrationsänderungen reagiert. In Sprungversuchen bei ca. 200 °C von reinem H₂ auf eine Mischung mit hohem H₂/CO-Verhältnis wurde ein Maximum der CH₄-Produktionsrate und ein Durchbruchverhalten von CO identifiziert. Durch Berechnung der adsorbierten Stoffmengen an Kohlenstoff wurde festgestellt, dass ein großer Teil der Oberfläche des Katalysators unter Reaktionsbedingungen mit Kohlenstoffspezies bedeckt ist. Nach einer sprungförmigen Änderung auf einen Eduktstrom ohne CO wurde wiederum ein Maximum

Tabelle 2.4.: Experimentelle Untersuchungen mit sprungförmigen Änderungen der Eduktkonzentration.

Konzentrations sprünge	Bemerkung	Ref.
$\text{H}_2 \longrightarrow \text{CO}/\text{H}_2$	unterschiedlicher Verlauf der H_2O - und CH_4 -Bildungsrate	[84, 92, 98, 121]
$\text{CO}/\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2$	Unterschiedliche Faktoren führen zu Überschwingen der CH_4 -Bildungsrate	[84, 92, 97, 98, 100, 101, 121, 181–183]
$\text{CO} \longrightarrow \text{Inert} \longrightarrow \text{H}_2$	Starke CH_4 -Bildung nach Beaufschlagung mit H_2	[92, 100, 101]
$\text{CO}/\text{H}_2 \longrightarrow \text{Inert} \longrightarrow \text{H}_2$	Starke CH_4 -Bildung nach Beaufschlagung mit H_2	[90, 101]
andere Abfolge	-	[98, 100, 101]

in der CH_4 -Bildungsrate festgestellt. Je höher der Partialdruck von CO gewählt wurde und je niedriger die Reaktionsgeschwindigkeit vor dem Sprung war, desto stärker war der Effekt. Es wurden Überhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor drei festgestellt.

Das Maximum der CH_4 -Bildungsrate nach einem Sprung auf reines H_2 wurde in vielen Untersuchungen aufgegriffen und als ein charakteristisches Verhalten von Reaktionssystemen in der CO-Methanisierung identifiziert. Dieses Verhalten ist für unterschiedliche Katalysatoren, wie Ruthenium (z.B. [177]), Kobalt (z.B. [146]) oder Eisen (z.B. [178]), nachgewiesen. Dabei wurden die durchgeführten Experimente in abgewandelter Form, beispielsweise mit einem zwischenzeitlichen Sprung auf ein Inertgas, durchgeführt (s. Tabelle 2.4). Es wurde nachgewiesen, dass unter gleichen Bedingungen in der CO_2 -Methanisierung ein solches Verhalten nicht auftritt [183]. Aufgrund von Untersuchungen mit isotoopenmarkiertem CO wird vermutet, dass der schnelle Anstieg der CH_4 -Bildungsrate durch eine spezielle, über längere Zeit eingelagerte, Kohlenstoffkomponente verstärkt wird [177], was jedoch für Nickel nicht direkt nachgewiesen wurde. Der Effekt tritt insbesondere bei niedrigen Temperaturen auf und scheint auch bei sehr hohem H_2 -Überschuss ($\text{CO}/\text{H}_2 = 0.02$) aufzutreten [84, 92, 100]. Typische Verläufe solcher Experimente sind beispielhaft in Abbildung 2.11 dargestellt. Wie man erkennen kann, tritt ein starkes Überschwingen der CH_4 Konzentration bei einem sprungförmigen Absenken der CO-Konzentration im Eduktstrom auf. Das Überschwingen ist, bei gleicher Reaktionszeit vor dem ersten Sprung, noch stärker ausgeprägt, wenn eine Inertspülung zwischengeschaltet wird.

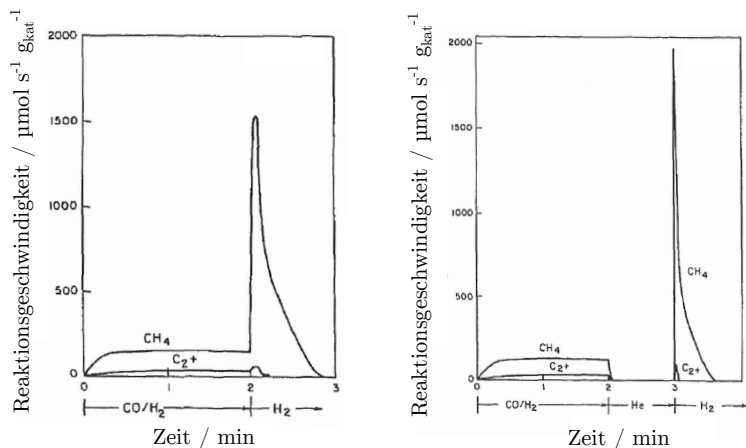


Abbildung 2.11.: Sprungversuche mit reinem H_2 und 10% CO in H_2 von *Underwood und Bannett* bei 220°C (aus [100]); Reaktionsverhalten mit und ohne Inertspülung.

Weiterhin wurden zwei experimentelle Untersuchungen zur periodischen Aufgabe der Edukte durchgeführt [185, 186]. Hierbei wurden zwei Eduktströme zeitlich getaktet umgeschaltet. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die periodische Betriebsweise in der CO -Methanisierung möglich ist. Es liegen jedoch nur von *Klusáček und Stuchlý* die transienten Konzentrationsprofile vor [185]. Anhand der transienten Verläufe kann festgestellt werden, dass die CH_4 -Bildungsrate immer dann ansteigt, wenn kein CO dosiert wird. Mit der Aufgabe von CO erhöht sich die H_2O -Konzentration und die CH_4 -Bildungsrate nimmt schnell ab. Die Abnahme der CH_4 -Bildung wird mit einer Verdrängung von H_2 von der Oberfläche durch CO erklärt. Die Erhöhung der H_2O -Konzentration wird mit einer schnellen Dissoziation von CO mit anschließender Hydrierung von Oberflächensauerstoff erklärt. Die Betriebsdaten der beiden Untersuchungen sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Trotz der ähnlichen Versuchsbedingungen werden deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Während bei *Klusáček und Stuchlý* Erhöhungen der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als den Faktor 2 gemessen werden, wird bei *Yadav und Rinker* lediglich eine Erhöhung um 7% ermittelt. Da das CO/H_2 -Verhältnis bei den letztgenannten Autoren näher an

Tabelle 2.5.: Experimentelle Parameter und Versuchsbedingungen der periodischen CO-Methanisierung.

Versuchsparameter	<i>Klusáček und Stuchlý</i>	<i>Yadav und Rinker</i>
Temperatur	205 und 215 °C	240 °C
Druck	1 bar	1 bar
Umschaltgase	CO/H ₂ und H ₂	CO und H ₂
Variablen		
Periodendauer	bis 100 s	bis 37 s
Cyclesplit	0,5	0,2 bis 0,4
CO/H ₂ -Verhältnis	0,01 bis 0,25	0,2 bis 0,4

der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt, ist für die Praxis, mit einem angestrebten Vollumsatz beider Edukte, von einer eher geringen Steigerung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit im periodischen Betrieb auszugehen. Die unterschiedlichen Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zum stationären Betrieb können jedoch auch auf die unterschiedlichen Temperaturen in den beiden Untersuchungen zurückzuführen sein.

Eine Kombination von periodischem Betrieb mit mathematischer Modellierung des Systems sind nur für die CO₂-Methanisierung vorhanden [168, 169, 187, 188]. Die Modellierung von sprungförmigen Konzentrationsänderungen ist in qualitativ guter Übereinstimmung mit Hilfe einer angepassten Mikrokinetik für die CO-Methanisierung demonstriert [84]. Auch wurde der Einfluss der Rückvermischung bei sprungförmigen und periodischen Konzentrationsaufgaben anhand einer heterogenen Kinetik untersucht [189].

2.3. Ziele

In der vorliegenden Arbeit soll eine Untersuchung zum instationären Verhalten der CO-Methanisierung bei fluktuierenden Betriebsbedingungen durchgeführt werden. Die CO-Methanisierung ist hierbei, wie anhand der vielfältigen Untersuchung dargelegt, ein ausreichend bekanntes, aber nicht vollständig verstandenes Reaktionssystem. Es ist daher als Modellsystem für ein etabliertes, aber im Detail unbekanntes Reaktionssystem zu verstehen. Mit einem Blick auf die Flexibilität und die Toleranz eines Prozesses bei fluktuierenden Betriebsbedingungen soll am Beispiel der CO-Methanisierung der Einfluss fluktuierender Konzentrationen im Eduktstrom untersucht werden. Der erste Schwerpunkt liegt auf der Charakterisierung des vorlie-

genden Reaktionssystems. Der zweite Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung von experimentellen Untersuchungsmethoden mittels gepulster Reaktandendosierung.

Die gepulste Reaktandendosierung wird anhand von drei unterschiedlichen Betriebs Szenarien experimentell untersucht. Im ersten Fall wird angenommen, dass das Edukt H_2 im Überschuss vorliegt und aufgrund von Fluktuationen das zweite Edukt CO pulsartig, also zeitlich und in begrenzter Menge auftritt. Im zweiten Fall wird angenommen, dass H_2 wieder im Überschuss vorliegt und dass eine zeitlich länger anhaltende Fluktuation von CO auftritt. Im dritten Fall wird angenommen, dass die Edukte beide fluktuieren. Nach einer alleinigen Dosierung von CO, folgt mit einem deutlichen zeitlichen Abstand die alleinige Dosierung des zweiten Edukts H_2 .

Aus Sicht der Reaktionstechnik sind für die drei Szenarien zwei wesentliche Faktoren zu untersuchen. Zum einen ist dies die benötigte Menge an Katalysator zur Umsetzung des dosierten Edukts. Zum anderen muss die Temperaturabhängigkeit der Umsetzung quantifiziert werden.

Die Untersuchung von einzelnen CO-Pulsen in einen H_2 -haltigen Gasstrom sollen hinsichtlich charakteristischer Zeitkonstanten analysiert werden. Ziel der Untersuchung ist es, sowohl den Einfluss der Katalysatormasse, als auch der Temperatur auf die Signalform von CH_4 zu quantifizieren. Die Signalform wird über eine Momentenanalyse ausgewertet. Weiterhin soll die Dauer des transienten Signals untersucht werden, um so eine Aussage zur Störungsdauer des Reaktionssystems machen zu können. Anhand der Untersuchungen soll gezeigt werden, dass aus der Momentenanalyse charakteristische kinetische Daten gewonnen werden können. Diese kinetischen Daten sind in der Lage, quantitative Aussagen zum transienten Reaktionssystem zu machen. Die punktförmige Fluktuationen soll hinsichtlich des Umsatzverhaltens und der Dauer des transienten Zustandes mit Modellen vorauszusagen sein.

Die Untersuchung von mehreren CO-Pulsen in einen H_2 -haltigen Gasstrom sollen hinsichtlich des transienten Verhaltens des Reaktionssystems analysiert werden. Ziel der Untersuchung ist es, den Einfluss der Überlagerung von mehreren punktförmigen Fluktuationen innerhalb der Störungsdauer über den Einfluss der Katalysatormasse, der Temperatur und des Dosierintervalls quantifizieren zu können. Die Dosierung erfolgt mit einfachen, gleichbleibenden Dosierintervallen und verschiedenartigen Dosierintervallen, welche sich als Einheit wiederholen. Die Untersuchung ist als voll-transiente Alternative zu CTK-Untersuchungen konzipiert. Es ist daher von Bedeutung, dass ein voll-transienter, aber periodischer Grenzzyklus erreicht werden kann. Weiterhin müssen die charakteristischen Verhaltensweisen des Systems, insbesondere in der Einlauf- und der Auslaufphase, mit der Methode abbildbar sein. Anhand der Untersuchungen soll gezeigt werden, dass ein anhaltendes Pulsen in das

Reaktionssystem als Alternative zu CTK-Versuchen geeignet ist. Es soll weiterhin gezeigt werden, dass die voll-transiente Untersuchungsmethode einen Mehrwert hinsichtlich des Einblicks in die Abhängigkeiten zwischen den Reaktanden bringt und dass durch die Methode zeitabhängige, ähnlich charakteristische Konzentrationsverläufe, wie im dokumentierten periodischen Betrieb erzeugt werden können. Mittels der Untersuchungsmethode sollen außerdem quantitative Aussagen zum Einfluss von Temperatur und Reaktandendosierung in Modellen zusammenzufassen sein, welche zumindest den voll-transienten Grenzyklus abbilden können. Die charakteristischen Einlauf- und Auslaufphasen sollen durch die Untersuchung besser verstanden und im Idealfall vollständig erklärbar sein.

Die Untersuchung zur konsekutiven Dosierung der Edukte soll hinsichtlich des Speicherverhaltens der Reaktanden in Abwesenheit des zweiten Edukts analysiert werden. Ziel der Untersuchung ist es, Aussagen zur Speicherkapazität und zum Zeitfenster bis zur Dosierung des zweiten Edukts treffen zu können. Als Einflussfaktoren werden insbesondere die Katalysatormasse als Speicherkapazität und die Temperatur in der Untersuchung berücksichtigt. Weiterhin sind während der Speicherung Nebenreaktionen, hier besonders die Boudouard-Reaktion (s. Reaktion (R 2.5)), zu erwarten. Anhand der Untersuchung soll eine Abschätzung zur Zwischenspeicherung der Edukte im Reaktionssystem möglich sein. Aus den Ergebnissen sollen mögliche Szenarien zur Zwischenspeicherung in technischen Reaktoren abgeleitet werden. Als Zielgröße wird definiert, dass eine möglichst vollständige Umsetzung des Kohlenstoffoxids zu Methan, auch nach einem längeren Zeitraum zwischen der Dosierung, möglich sein soll.

Für die experimentellen Untersuchungen sind Vorbetrachtungen hinsichtlich der Periodizität im Grenzyklus, der Bestimmung einer transienten Massenbilanz und der in-situ Bestimmung der aktiven Zentren mittels Chemisorption notwendig. Diese Voruntersuchungen werden im theoretischen Teil der Arbeit dargelegt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei große Teile. Zunächst werden die theoretischen Betrachtungen dargelegt. Im Anschluss folgen die drei unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen, welche jeweils einzeln analysiert, dargestellt und diskutiert werden. Im dritten Teil werden alle Ergebnisse im Zusammenhang bezüglich der Ziele diskutiert. Außerdem werden dort Schlussfolgerungen und weiterreichende Hypothesen abgeleitet.

Teil II.

Theoretische Einordnung

3. Methodenentwicklung zur Messung und Beschreibung dynamischer Prozesse

3.1. Quasi-kontinuierliche Puls-Chemisorption

3.1.1. Bedarfsbeschreibung

Die Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen werden nach DIN 66136-1 in drei unterschiedliche Techniken zur Messung der Chemisorptionskapazität eingeteilt. Es werden volumetrische (DIN 66136-2), Strömungsverfahren (DIN 66136-3) und gravimetrische Verfahren (DIN 66136-4) unterschieden [190–193]. Nach dieser Klassifizierung sind die Mehrzahl aller ASTM-Normen für allgemeine und spezifische Sorptionsmessung den volumetrischen Methoden zuzuordnen (D3663-3, D3908-3, D4222-3 und D4824-13) [194–197]. Lediglich die ASTM D4567-3 wird den Strömungsverfahren zugeordnet [198]. Es existiert keine ASTM-Norm zur Chemisorptionsmessung, welche mit Strömungsverfahren arbeitet. Die Strömungsverfahren können weiterhin in gepulste und kontinuierliche Verfahren unterschieden werden. Beide Techniken sind jeweils in Experimente mit durchströmten und/oder überströmten Proben zu unterteilen. Diese zusätzliche Unterteilung ist in der Norm nicht vorgesehen. Sie ist jedoch sinnvoll, da Katalysatoren nicht immer in einem durchströmten Bett analysiert werden können. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von nanoskaligen Pulvern. Nanoskalige Pulver sollten, aufgrund des möglichen Druckverlusts, als überströmte Proben analysiert werden.

Da die ASTM-Normen keine Hinweise liefern, wird zur Beschreibung einer genormten Vorgehensweise auf DIN 66136-3 zurückgegriffen. Diese Norm legt das Vorgehen bei der Puls-Chemisorption von CO an Platinkatalysatoren fest. Für die Durchführung der Experimente sind vier Hinweise zu finden [192]:

1. Das Verhältnis von injiziertem Adsorbiv und der Probenmasse sollte so eingestellt werden, dass eine nahezu komplette Adsorption während des ersten Pulses erreicht wird.
2. Zwischen zwei Pulsen sollte das Messsignal des Adsorbiv auf die Nulllinie abfallen.

3. Die Probe sollte so lange mit Adsorptiv beaufschlagt werden, bis keine Signalfächenerhöhung für vier aufeinanderfolgende Pulse detektiert werden kann.
4. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen sollte konstant und lang genug sein, so dass die Nulllinie zwischen den Pulsen erreicht werden kann.

Die kritische Begutachtung der Hinweise zeigt jedoch Herausforderungen bei der praktischen Anwendung auf. Bei der Probenvorbereitung kann in vielen Fällen der erste Hinweis nicht beachtet werden. Für unbekannte Katalysatoren ist die Adsorptionskapazität nicht bekannt. Daher kann das Verhältnis zwischen injiziertem Adsorptiv und Probenmasse nicht eingestellt werden. Dies gilt außerdem bei einer festen Konzentration des Pulsgases in Verbindung mit Reaktionsexperimenten. In einem solchen Fall wird die Probenmasse auf die Reaktionsexperimente eingestellt. Zusätzlich soll angemerkt werden, dass ein rigoroses Einhalten des zweiten und vierten Hinweises nicht zielführend ist, da ein Erreichen der Nulllinie bei dem reversiblen Prozess der Chemisorption immer dann auftritt, wenn der Bedeckungsgrad $\theta = 0$ ist oder die Nachweisgrenze des Messgeräts unterschritten ist. Zusammen mit dem dritten Hinweis, dass die Signalfächen von vier aufeinanderfolgenden Pulsen identisch sein sollten, können die Hinweise zu sehr langen, ertragslosen Versuchen führen.

Für die *in situ* Ermittlung der aktiven Zentren ist ein schnelles und universell anwendbares Verfahren wünschenswert. Dieses sollte unabhängig von der Probenmasse und der Sorptionskinetik eine belastbare Aussage zur Sorptionskapazität des Katalysators machen können. Als Rahmen für die Methode werden daher folgende Anforderungen festgelegt:

1. Einfaches Versuchsschema mit definiertem Ablauf.
2. Tolerant gegen nicht ideales Strömungsverhalten (Shortcuts, Dispersionsänderung).
3. Tolerant gegen Desorptionsverhalten.
4. In-situ-Messungen in Reaktionsexperimenten sollen möglich sein.
5. Messung konkurrierender Adsorption soll möglich sein.
6. Auswertung kann automatisiert werden.

3.1.2. Methodenbeschreibung

Probenvorbereitung

Die Charakterisierung eines Materials beginnt mit der Probenvorbereitung. Der Vollständigkeit halber soll die Vorbereitung kurz besprochen werden. Im Allgemeinen besteht die Probenvorbereitung für geträgerte Metallkatalysatoren aus zwei Schritten.

Zuerst wird das Probenmaterial eingewogen und entsprechend der späteren Messmethode in ein geeignetes Analysegefäß überführt. Anschließend folgt im zweiten Schritt die chemische und thermische Konditionierung. In der Praxis wird häufig ein oxidischer Vorläufer des Katalysators eingewogen. Dieser muss durch Reduktion zu einem aktiven Katalysator umgewandelt werden. In der hier vorgestellten Methode soll auf die Details zur Konditionierung des Katalysators nicht vertieft eingegangen werden. Es sollen jedoch einige Hinweise zur Rekonditionierung gegeben werden. Diese sollte für die Messung zwischen oder nach Reaktionsversuchen vorgenommen werden. Diese Zwischenbehandlung soll einen vergleichbaren Zustand wiederherstellen.

Jeder Vorbehandlungsschritt kann einen Einfluss auf die aktive Oberfläche der Probe haben. Daher wird für die Messung der aktiven Oberfläche bei gleichem Ausgangsmaterial eine identische Vorbehandlung vorgeschlagen. Bei der Rekonditionierung einer solchen Probe ist darauf zu achten, dass der Katalysator thermisch nicht höher belastet wird als bei der Konditionierung. Bei der Messung von Proben mit unterschiedlichen Materialien sollte zunächst die optimale Re-/Konditionierung für jedes Probenmaterial ermittelt werden. Wenn diese Informationen gewonnen sind, können die Materialien unter optimalen Bedingungen verglichen werden. In manchen Fällen muss der Katalysator zwischen oder nach Reaktionsversuchen mittels Abbrand oder anderer Methoden rekonditioniert werden. Ist die Durchführung einer solchen Rekonditionierung notwendig, sollte ein solcher Behandlungsschritt bereits während der vorangegangenen Konditionierung erfolgt sein.

Versuchsdurchführung

Die Durchführung der Messung erfolgt nach einem wiederholten dreiteiligen Schema (Abb. 3.1). Zunächst wird die Probenschleife vollständig mit Pulsgas geladen. Im zweiten Schritt wird das Pulsgas in der Probenschleife auf einen definierten Druck und eine definierte Temperatur gebracht (Equilibrieren). Dies ist notwendig, um im dritten Schritt eine definierte Stoffmenge zu injizieren. Bei der Injektion wird das Pulsgas mittels Trägergasstrom vollständig aus der Probenschleife gespült. Nach der Injektion erfolgt wieder die Aufladung der Probenschleife mit Pulsgas. Dieses dreiteilige Schema wird mit gleichbleibenden Intervallen wiederholt. Dabei ist zu beachten, dass die Injektionsfrequenz klein im Vergleich zur Messfrequenz der Analytik ist. Das Injektionsintervall ist so zu wählen, dass sich die aufeinanderfolgenden Pulse überlagern, was im deutlichen Gegensatz zur Norm steht. Die Injektion wird so oft wiederholt, bis die Pulshöhe für mehrere aufeinanderfolgende Pulse konstant bleibt. Dies ist ein einfaches Kriterium für einen gesättigten Katalysator. Als zweites Kriterium für einen gesättigten Katalysator können auch die Pulsformen analy-

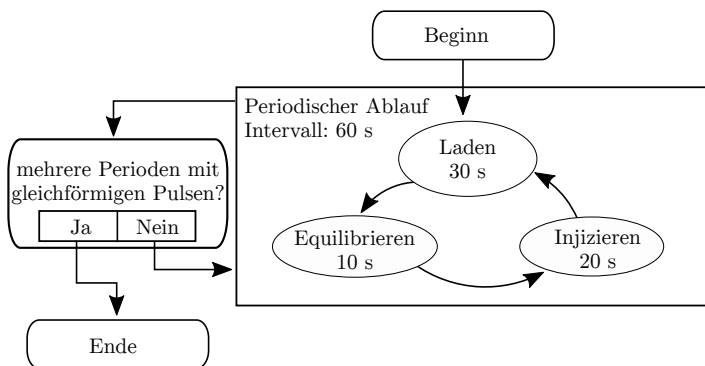


Abbildung 3.1.: Ablauf der Pulschemisorption nach der beschriebenen Methode, der Ablauf ist beispielhaft für ein Injektionsintervall von 60 s angegeben.

sirt werden. Diese sollten im gesättigten Bereich deckungsgleich sein. Nachdem die Sättigung erreicht ist, wird die Injektion abgebrochen und das Tailing des Signals abgewartet. Dieses Signal wird vom Verweilzeitverhalten und unter Umständen von der Desorption des Adsorptivs beeinflusst. Das Tailing sollte über eine längere Zeit aufgezeichnet werden, um einen Einfluss des Verweilzeitverhaltens auf das Signal ausschließen zu können.

Analyse der Messmethode

Für die Methode sind im Idealfall zwei Zustände definiert. Im ersten Grenzzustand, vor dem ersten Puls, liegt kein Adsorptiv an der Oberfläche des Katalysators vor. Durch die Injektion der Pulse wird der Katalysator beladen. Im idealen Fall, einer irreversiblen Adsorption des Pulsgases, ergäbe sich ein zweiter Grenzzustand. In diesem Zustand wären alle aktiven Zentren des Katalysators irreversibel belegt.

In vielen Fällen ist die Desorption des Adsorptivs jedoch nicht vernachlässigbar. In einem solchen Fall befindet sich der Katalysator in einem Grenzzyklus. In einem solchen Grenzzyklus tritt ein periodisches Signal mit der Injektionsfrequenz f_p auf. Für ein System mit dynamischem Gleichgewicht bedeutet dies, dass in einem vollständigen Zyklus keine Akkumulation (Adsorption) oder Dissipation (Desorption) auftritt. Während des Konzentrationsabfalls in der Gasphase zwischen zwei Pulsen wird Adsorptiv desorbiert und erhöht die Konzentration des Adsorptivs im Gass-

trom. In den Maxima der Pulse wird das Adsorptiv hingegen adsorbiert und somit die Konzentration im Gasstrom abgesenkt. Somit ist über den Zyklus die adsorbierte mit der desorbierten Stoffmenge identisch. Daher wird der Grenzzyklus nur unter der Voraussetzung einer konstanten Pulsaufgabe und bei einer definierten Frequenz erreicht. Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, dann ist das resultierende Signal S für jedes Intervall x ab dem Zeitpunkt t mit der Frequenz f_p invariant (Glg. (3.1)).

$$\left(t + \frac{x}{f_p}\right) \rightarrow \infty : S\left(t + \frac{x}{f_p}\right) = \text{const.} \quad (3.1)$$

Mit dem Ende der kontinuierlichen Pulsaufgabe wird der Grenzzyklus verlassen. Im Falle einer irreversiblen Adsorption fällt die Konzentration des Adsorptivs im Gasstrom gemäß dem Verweilzeitverhalten. Für den Fall eines dynamischen Gleichgewichts wird zusätzlich ein anhaltend geringer Stoffmengenstrom durch Desorption die Oberfläche verlassen.

Das Messsignal kann somit in drei Bereiche eingeteilt werden. Im ersten Bereich wird der Ausgangszustand durch die Injektion des Adsorptivs verlassen. Es tritt eine Akkumulation des Adsorptivs durch Adsorption im Bilanzraum auf. Durch anhaltende Injektion des Adsorptivs werden die Adsorptionsstellen nach und nach belegt. Wenn die Katalysatorprobe vollständig belegt ist (irreversible Adsorption) oder innerhalb eines Injektionsintervalls genau so viel Stoffmenge adsorbiert wie desorbiert wird (dynamisches Gleichgewicht), ist der Grenzzyklus erreicht. Der Grenzzyklus entspricht somit einer Ein-Punkt-Isothermen. Im Grenzzyklus ist das Messsignal für jedes Intervall deckungsgleich (Glg. (3.2)) und die gemessene Stoffmenge entspricht der injizierten Stoffmenge des Adsorptivs n_{SL} aus der Probenschleife (Glg. (3.3)).

$$S(t) = S\left(t + \frac{x}{f_p}\right) \quad (3.2)$$

$$n_{\text{SL}} \sim \int_t^{t + \frac{1}{f_p}} S(t) dt \quad (3.3)$$

Im dritten Bereich wird, nach Beendigung der Injektion, der Grenzzyklus wieder verlassen und das Signal läuft, entsprechend des Verweilzeitverhaltens (irreversible Adsorption) oder zusätzlich von der Desorption des Adsorptivs beeinflusst (dynamisches Gleichgewicht), gegen den zweiten Grenzzustand. Im Fall der irreversiblen Adsorption ist der Grenzzustand mit dem Ende der Verweilzeitverteilung erreicht. Im Fall des dynamischen Gleichgewichts, ist der Grenzzustand nach dem Ende der

Verweilzeitverteilung und der vollständigen Desorption des Adsorptivs hergestellt. Daher muss in diesem Fall das Tailing im dritten Bereich, was durch Verweilzeitverteilung und desorbiertem Adsorptiv bewirkt wird, möglichst exakt in die beiden physikalischen Effekte zerlegt werden.

Durch diese Einteilung des Messsignals ist es möglich die gesättigten Pulse im Grenzyklus mit den ungesättigten Pulsen im transienten Bereich vergleichen zu können. Aus diesem Verhältnis kann dann die adsorbierte Stoffmenge bestimmt werden.

Auswertungsstrategie

Mit Hilfe eines Beispiels soll im Folgenden die Auswertungsstrategie zur Bestimmung der Adsorptionskapazität erklärt werden. In Abbildung 3.2 ist das bereits eingeteilte Messsignal über die Zeit dargestellt. Es sind die drei Bereiche der Messung benannt. Diese werden in ungesättigte Bereiche (mit den Bereichen I und II) mit insgesamt zehn Pulsen und in den gesättigten Bereich mit eben so vielen Pulsen unterschieden. In dem gezeigten Beispiel sind 20 injizierte Pulse im Messsignal erkennbar. Für die spätere Auswertung ist es wichtig die Anzahl der Injektionen N_{ges} zu kennen, da die Möglichkeit einer vollständigen Adsorption der ersten Pulse besteht. Für die ungesättigten Bereiche wird die Anzahl der Pulse mit den Variablen $N_{\text{u},1}$ bzw. $N_{\text{u},2}$ benannt. Für den gesättigten Bereich wird die Anzahl der Pulse mit der Variablen N_{s} bezeichnet. Die Indizes i für das Signal S_i und für das Zeitintervall Δt_i werden in den Bereichen entsprechend der genannten Einteilung verwendet.

Als Referenz für die Auswertung der adsorbierten Stoffmenge wird der gesättigte Bereich verwendet. Zeitlich wird der gesättigte Bereich zwischen einem lokalen Minimum im gesättigten Bereich des Signals bis zum Ende der Injektionen festgelegt. Das Ende des gesättigten Bereichs liegt auf der Zeitachse bei einem ganzzahligen Vielfachen der Periodendauer $1/f_{\text{p}}$. In diesem Zeitintervall Δt_{s} kann das Signal $S_{\text{s}}(t)$ integriert werden, woraus ein stoffmengenäquivalentes Signal A_{s} , ähnlich zur Chromatographie, ermittelt wird (Glg. (3.4)).

$$A_{\text{s}} = \int_{t_{\text{start},\text{s}}}^{t_{\text{end},\text{s}}} S_{\text{s}}(t) dt \sim n_{\text{SL}} \cdot N_{\text{s}} \quad (3.4)$$

In dem dargestellten Beispiel wird das integrierte Signal zwischen $t_{\text{start},\text{s}} = 701$ s und $t_{\text{end},\text{s}} = 1301$ s als Referenz für zehn injizierte Pulse ermittelt.

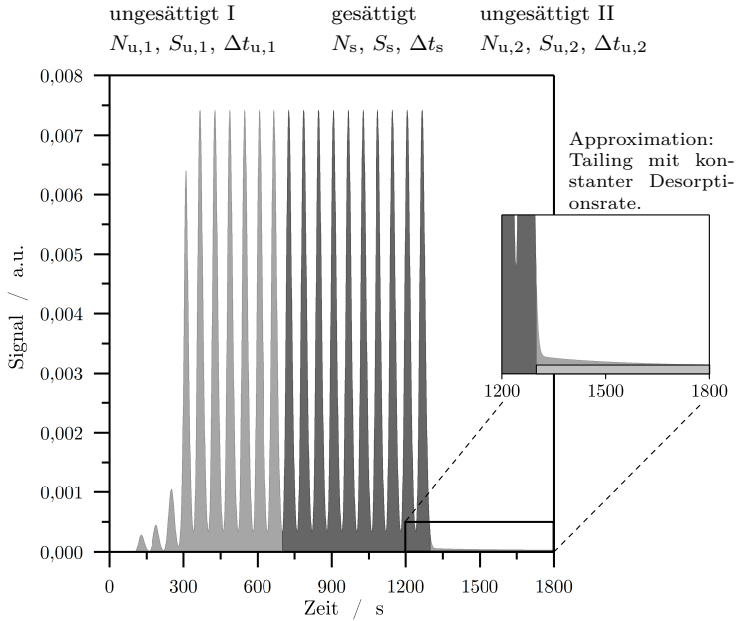


Abbildung 3.2.: In Bereiche eingeteiltes Signal und Deklaration der notwendigen Variablen zur Berechnung der adsorbierten Stoffmenge; Inset: Bereich des Tailings mit Approximation (Rechteck) für die bereits desorbierte Stoffmenge bei 1800 s.

Der Vergleichswert zur Referenz wird aus dem ungesättigten Signal ermittelt. Hierzu wird zunächst der erste Bereich betrachtet. Die Startzeit des ersten ungesättigten Bereichs $t_{\text{start,u,1}}$ lässt sich variabel in die Totzeit des Messsystems legen, kann also direkt ab dem Startzeitpunkt der Messung erfolgen. Ein genauer Zeitpunkt für den Beginn des ungesättigten Bereichs ist für die Auswertung nicht notwendig. Wichtig ist nur, dass das Signal konstant ist und dies nicht auf eine vollständige Adsorption des Adsorptivs zurückzuführen ist. Das Zeitintervall $\Delta t_{\text{u,1}}$ reicht von dem genannten Startwert bis zum Beginn des gesättigten Bereichs bei $t_{\text{start,s}}$. Im Beispiel liegt in diesem Bereich sowohl ein klar ungesättigter Bereich, als auch einige gesättigte Pulse vor (ab 400 s). Es wird empfohlen immer einige Pulse mit scheinbar gleicher Signalthöhe dem ersten Bereich zuzurechnen, da möglicherweise noch geringe Signalländerungen auftreten, welche nicht direkt erkennbar sind. Da der Bereich durch den Beginn des gesättigten Bereichs begrenzt wird, ist das Signal des letzten Pulses unvollständig. Es ist also nur ein Teil des Vergleichswerts aus diesem Bereich bestimmbar. Dieser liegt im zweiten ungesättigten Bereich des Messsignals, was im Folgenden als Tailing bezeichnet wird.

Der dritte Bereich mit dem auftretenden Tailing, welcher in der Abbildung 3.2 als Inset vergrößert dargestellt ist, beginnt mit dem Ende des gesättigten Signals. Dieser beinhaltet in dem gezeigten Beispiel ein graduell abnehmendes Signal. Dieses weist zunächst einen starken Gradienten auf und flacht zum Ende der Messzeit ab. Dies tritt in der Praxis genau dann auf, wenn nicht nur die Verweilzeit des Systems, sondern auch eine überlagerte Desorption des Adsorptivs stattfindet. Daher muss in diesem Beispiel eine Trennung von Verweilzeitanteil und Desorptionsanteil am Signal vorgenommen werden. Hierbei wird im allgemeinen Fall, einer relativ langsamen Desorption, die Approximation der desorbierten Stoffmenge mittels eines künstlichen Offsets in Rechteckform vorgeschlagen. Dies erfolgt aufgrund der Annahme, dass der desorbierte Stoffmengenstrom \dot{n}_{des} für gleichbleibende Bedeckungsgrade des Katalysators θ konstant ist, was sich direkt aus den Gleichungen (3.5) und (3.6) ergibt.

$$\dot{n}_{\text{des}} = k\theta \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \dot{n}_{\text{des}}}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \approx 0 \quad (3.6)$$

Für kleine Zeitintervalle des zweiten ungesättigten Bereichs $\Delta t_{\text{u,2}}$, im Vergleich zur charakteristischen Zeitkonstante der Desorption, wird sich der Bedeckungsgrad nur in geringem Umfang ändern. Daher entspricht das nahezu konstante Signal zum Ende der Messung $S(t_{\text{end,u,2}})$ diesem desorbierenden Stoffmengenstrom. Durch Integration der beiden ungesättigten Bereiche über die Zeitintervalle, abzüglich des Signals aus der Desorption, ergibt sich der Vergleichswert A_{u} (vgl. Glg. (3.7) und

(3.8)).

$$\begin{aligned}
 A_u &= A_{u,1} + A_{u,2} & (3.7) \\
 A_{u,1} + A_{u,2} &= \int_{t_{\text{start},u,1}}^{t_{\text{end},u,1}} S_{u,1}(t) dt + \int_{t_{\text{start},u,2}}^{t_{\text{end},u,2}} S_{u,2}(t) dt - S_{u,2}(t_{\text{end},u,2}) \cdot \Delta t_{\text{des}}
 \end{aligned}$$

Für die Berechnung der adsorbierten Stoffmenge werden der Vergleichs- und Referenzwert jeweils mit der Anzahl der Pulse N_i im jeweiligen Bereich gewichtet. Die adsorbierte Stoffmenge wird mit Gleichung (3.9) berechnet, welche mit Gleichung (1) aus DIN 66136-3, zur Auswertung der gepulsten Chemisorption, identisch ist (vgl. [192]). Dabei entspricht die hier angegebene adsorbierte Stoffmenge n_{ad} der sogenannten Monoschicht aus der Norm. Jedoch ist die Berechnung der Flächen A_i unterschiedlich. Während in der genannten Norm jeder Puls einzeln integriert werden muss, können in der hier vorgestellten Methode alle Flächen in den drei Bereichen direkt durch Integration bestimmt werden.

$$n_{\text{ad}} = \left(N_{u,1} + N_{u,2} - N_s \frac{A_u}{A_s} \right) n_{\text{SL}} \quad (3.9)$$

Abhängig von den Adsorptionseigenschaften der Probe kann das Tailing in speziellen Fällen unterschiedliche Formen haben. Für zwei relevante Szenarien soll die Vorgehensweise kurz skizziert werden.

Im Falle der bereits diskutierten irreversiblen Adsorption muss keine Zerlegung in die Signalanteile der Desorption und Verweilzeitverteilung erfolgen, da das Tailing ausschließlich auf die Verweilzeitverteilung zurückzuführen ist. In einem solchen Fall sollte der gesättigte Bereich nur bis zu einem Minimum im Grenzzyklus gewählt werden. Daher ist in einem solchen Fall die Variable $N_{u,2}$ relevant. Grund für diese Vorgehensweise ist, dass durch die Zeitinvarianz ein exakt gleicher Signalwert für die beiden Grenzen des gesättigten Bereichs erhalten wird, was im fallenden Signal nach der letzten Injektion nicht der Fall sein muss.

Im zweiten Szenario besitzt das Adsorptiv nur eine mäßig starke Wechselwirkung mit dem Aktivmaterial, was bei geringen Gleichgewichtskonstanten der Fall ist. In solchen Fällen können bei Messungen erhebliche Desorptionsraten hervorgerufen werden. Daher sollte das Tailing im zweiten ungesättigten Bereich nicht durch ein Rechteck, sondern durch eine Extrapolation des Desorptionsanteils am Signal $S_{u,2}$ approximiert werden. Der sich zeitlich ändernde Signalanteil der Desorption im Tailing $S_{\text{des}}(t)$ wird wieder von der Verweilzeitverteilung getrennt. Es kann

Gleichung (3.10) zur Berechnung von $A_{u,2}$ verwendet werden.

$$A_{u,2} = \int_{t_{\text{start},u,2}}^{t_{\text{end},u,2}} (S_{u,2}(t) - S_{\text{des}}(t)) dt \quad (3.10)$$

3.1.3. Methodenanwendung

Die vorgestellte Methode eignet sich zur in-situ Charakterisierung von Materialien im Reaktor. Voraussetzung hierfür ist lediglich, dass eine definierte Stoffmenge des Adsorbats pulsartig in die Anlage dosiert werden kann (z.B. Probenschleife). Durch dieses Vorgehen kann die Sorptionskapazität von Katalysatoren vor und nach Versuchen bestimmt werden.

Die Methode wurde für unterschiedliche Materialsysteme getestet. Es wurden sowohl Edelmetallkatalysatoren auf Kohlenstoffträger (Pt/CNT), als auch Katalysatoren für den Einsatz in der Hydrierung von Kohlenstoffoxiden (Ni/Al₂O₃, Co/SiO₂) mit der Methode vermessen. Diese Untersuchungen zeigen gute und reproduzierbare Ergebnisse, sollen hier jedoch nicht dargestellt werden.

Es besteht häufig die Auffassung, dass volumetrische Methoden andere Ergebnisse liefern als Strömungsverfahren. Zur Einordnung dieser Behauptung wurden für Co/SiO₂ Vergleichsmessung zwischen einer volumetrischen und der hier beschriebenen Methode durchgeführt. Dabei wurden bei gleichen Bedingungen, nach der Reduktion Adsorptionsmessungen mit H₂ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 3.1.: Vergleich der hier vorgestellten Methode mit einer volumetrischen Methode nach ASTM bei gleicher Versuchsdurchführung.

Probenzustand	diese Methode	volumetrische Methode	Abweichung / %
	adsorbierte Stoffmenge		
nach Reduktion	118 $\mu\text{mol g}^{-1}$	114 $\mu\text{mol g}^{-1}$	3,5
nach Ausheizen	61 $\mu\text{mol g}^{-1}$	63 $\mu\text{mol g}^{-1}$	3,2
Ausheizen unter Vakuum	-	115 $\mu\text{mol g}^{-1}$	-

3.2. Reaktionssysteme in der Zustandsraumdarstellung

3.2.1. Einführung

Reaktionen werden im stationären Zustand üblicherweise mit Kennzahlen analysiert, die eine Aussage über den Umwandlungsgrad des Edukts (Umsatz), über die zielgerichtete Reaktion (Selektivität) und über den Wirkungsgrad des Reaktionssystems (Ausbeute) macht. In dynamischen Systemen lassen sich diese Kennzahlen jedoch nur begrenzt nutzen, da sie sich zeitlich ändern. In der Praxis können zwei Auswertungsstrategien verfolgt werden. In den meisten Fällen werden über die Zeit integrierte Werte angegeben, die einen Aufschluss über die gemittelten Kennzahlen liefern (z.B. [185, 186]). Die Mittelwertbildung hat allerdings den erheblichen Nachteil, dass das System mit den transienten Bereichen nicht dargestellt werden kann. Auch transiente Konzentrationsverläufe können ein solches System nur bedingt abbilden (z.B. [84, 98, 100]). Die transienten Bereiche geben jedoch wichtige Hinweise auf die dynamisch ablaufenden Prozesse. Die Zustandsänderungen zeigen eine Wirkung. Zu jedem Zeitpunkt ist der momentane Systemzustand durch die Zustandsvariablen des Systems beschreibbar.

Ein chemisches Reaktionssystem kann durch die Verwendung von Zustandsvariablen exakt definiert werden. Für dynamische Regelungen von Reaktoren werden teilweise ähnliche Verfahren verwendet (z.B. zur Darstellung von Temperatur und Konzentrationsänderung für das kritische Einlaufverhalten von Rohrreaktoren [199]).

3.2.2. Methodenbeschreibung

Für die Aufstellung einer Zustandsdarstellung soll zunächst ein einfaches Beispiel verwendet werden. Für einen idealen Rührkessel mit einer einfachen irreversiblen Gasphasenreaktion $A \rightarrow B$ gilt die allgemeine Stoffbilanz (Gl. (3.11)). Hierbei ist $\dot{\xi}$ die extensive Reaktionsgeschwindigkeit. Man nehme an, dass die Kapazität des Systems über die Stoffmengen der Komponenten A und B festgelegt ist ($n_{\text{ges}} = n_A + n_B$) und die eintretenden Stoffmengenströme der Komponenten $n_{i,\text{in}}$ bekannt sind. Aus der Zusammensetzung der Gesamtstoffmenge wird der momentane Zustand des Systems, unter isobaren, isochoren und isothermen Bedingungen erhalten. Für Änderungen der Gesamtstoffmenge im Reaktionsraum ergeben sich komplexere Ausdrücke, welche im Anhang A.2 zu finden sind.

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \end{pmatrix} \right|_{p,V,T} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{A,\text{in}} \\ \dot{n}_{B,\text{in}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \dot{n}_{A,\text{out}} \\ \dot{n}_{B,\text{out}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \nu_A \\ \nu_B \end{pmatrix} \dot{\xi} \quad (3.11)$$

Bei bekannter Zusammensetzung können die unbestimmten Variablen aus dem momentanen Zustand ermittelt werden. Dies betrifft die austretenden Stoffmengenströme $n_{i,\text{out}}$ und die momentane Änderung des Reaktionsfortschritt $\dot{\xi}$. Für einen idealen Rührkessel ist die Austrittszusammensetzung identisch mit der Zusammensetzung im Reaktor $x_{i,\text{out}} = x_i$. Weiterhin ist die momentane Änderung des Reaktionsfortschritts von der Reaktionsordnung bezüglich der Einzelkomponenten, also der Zusammensetzung, abhängig (hier: 1. Ordnung bezüglich der Komponente A). Durch Verknüpfung der Änderung des Reaktionsfortschritts mit den stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion ergibt sich der extensive Reaktionsvektor \vec{R} .

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{A,\text{out}} \\ \dot{n}_{B,\text{out}} \end{pmatrix} = \frac{\dot{n}_{\text{in}}}{n_{\text{ges}}} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \end{pmatrix} = \dot{n}_{\text{in}} \begin{pmatrix} x_A \\ x_B \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$\dot{\xi} = k n_A \quad (3.13)$$

$$\vec{R} = \dot{\xi} \begin{pmatrix} \nu_A \\ \nu_B \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

In der Beispielabbildung 3.3 ist das System mit Hilfe der Änderungsvektoren und dem momentanen Betriebspunkt in der Zustandsebene des System dargestellt. Auf der x-Achse ist die Stoffmenge des Edukts A und auf der y-Achse des Produkts B aufgetragen. Anhand der Vektoraddition (gestrichelte Pfeile) wird der momentane Zustand des Systems auf sich selbst verschoben - es liegt keine Änderung im Reaktionssystem vor. Der stationäre Wert der Zusammensetzung ist durch einen schwarzen Kreis in der Zustandsebene markiert. In das System gibt es einen Stoffmengenstrom \dot{n}_{in} welcher Komponente A zuführt. Der zugehörige Vektor (petrol) verläuft daher parallel zur x-Achse. Aufgrund der Stoffmenge A im Reaktionssystem, läuft die Reaktion von A zu B ab. Dies wird durch den Reaktionsvektor \vec{R} (blau) angezeigt. Aus der Stöchiometrie der Reaktion ergibt sich, dass exakt so viel A verbraucht wird, wie B gebildet wird. Da das System eine konstante Stoffmenge besitzt ergibt sich aus dem Stoffmengenanteil der Komponenten ein austretender Stoffmengenstrom (rot) aus A und B. Der Vektor \vec{n}_{out} hat die Eigenschaft, dass dieser immer auf den Ursprung des Koordinatensystems zeigt.

Die definierten Richtungen werden durch die Information zur Änderungsrate aufgrund des Zustroms, der Reaktion und der austretenden Stoffmenge ergänzt. Die Dominanz der jeweiligen Änderungsrate wird durch den Betrag der Vektoren angezeigt.

Im Folgenden soll die Darstellungsweise anhand eines instationären Systems gezeigt werden. Zur Betrachtung soll wieder das zuvor beschriebene System verwendet

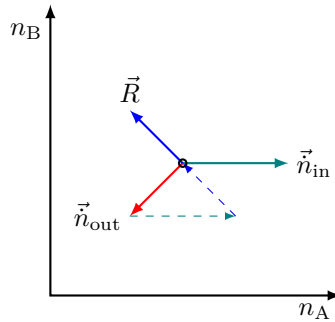


Abbildung 3.3.: Darstellung eines stationären Reaktionssystems in der Zustandsraumdarstellung für eine Reaktion $A \rightarrow B$; der eintretende Stoffstrom von Komponente A (petrol) und der austretende Stoffstrom mit den Komponenten A und B (rot) sind über den Reaktionsvektor (blau) zu einer geschlossenen Bilanz verknüpft.

werden. Zur Konkretisierung sollen die Parameter des Beispiels kurz erläutert werden. Das System soll eine Gesamtkapazität n_{ges} von 4 mol und ein isochores Volumen V_R von 1 m^3 aufweisen. Daher ergibt sich die gleiche extensive wie auch intensive Reaktionsgeschwindigkeit ($\vec{R} = \vec{r}$). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird mit $0,75 \text{ s}^{-1}$ festgelegt. Das System wird als isotherm und isobar angenommen, so dass keine Änderung der Gesamtstoffmenge auftritt. In den Bilanzraum tritt ein konstanter Stoffmengenstrom der Komponente A mit $0,5 \text{ mol s}^{-1}$ ein. Das gezeigte Beispiel ist ein transientes System mit zwei Grenzzuständen. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ liegt nur Komponente A im Reaktor vor. Zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$ wird sich ein stationärer Punkt eingestellt haben.

In Abbildung 3.4 ist die Zustandsraumdarstellung zu unterschiedlichen Zeiten dargestellt. Zum Vergleich ist das Konzentration-Zeit-Verhalten dargestellt (Abbildung 3.4 (d)). Anhand der Vektorgrößen kann sofort erkannt werden, dass zu den unterschiedlichen Zeitpunkten die Änderung des Systems (schwarz, resultierender Vektor) durch den unterschiedlich großen Beitrag der Reaktionsgeschwindigkeit (blau) und der konvektiven Stoffströme (eintretend: petrol, austretend: rot) hervorgerufen wird. Die Vektoren für die Eingangs- und Ausgangsstoffmengenströme liegen sich zu Anfang in entgegengesetzter Richtung gegenüber. In diesem Bereich wird die Änderung des Reaktionssystems durch den Reaktionsvektor bestimmt. Deshalb ist die Größe der beiden Vektoren, verglichen mit dem Reaktionsvektor, sehr klein. Aufgrund des gewählten Beispiels bewegt sich das System auf einer Diagonalen, welche die beiden maximal möglichen Werte der reinen Komponenten verbindet. Alle Zu-

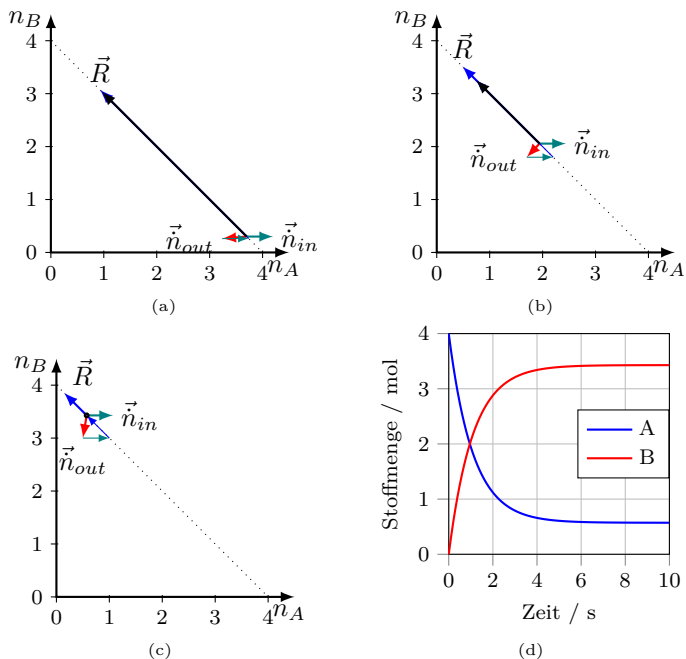


Abbildung 3.4.: Zustand des Reaktionssystems nach (a): 0,1 s, (b): 1 s und (c): 10 s und der Verlauf über die Zeit (d); anhand der Zustandsraumdarstellung ist der Einfluss auf die Änderung des Systems (schwarz), durch den Reaktionsvektor (blau) und die konvektiven Stoffströme in (petrol) und aus dem Reaktionsraum (rot) zu den jeweiligen Zeitpunkten erkennbar.

stände des Systems sind daher mit einem linearen Zusammenhang zwischen A und B beschreibbar (siehe (3.15)). Folglich ändert sich die Zusammensetzung entlang der Diagonalen.

$$n_A = n_{\text{ges}} - n_B \quad (3.15)$$

Anhand des zweiten und dritten gewählten Zeitpunkts erkennt man in den Abbildungen (b) und (c) einen verminderten Einfluss der Reaktion aufgrund der Abnahme von Komponente A. Gleichzeitig wechselt der Vektor der austretenden Stoffströme aufgrund der Zusammensetzungsänderung die Richtung. Diese Richtungsänderung führt dazu, dass der Reaktionsvektor im stationären Punkt durch die Richtungsänderung exakt kompensiert wird. Die Bildungsrate von Komponente B durch die

Reaktion wird durch die Ausströmrate ausgeglichen. Der Zustrom an Komponente A wird durch die Reaktionsrate und den austretenden Stoffmengenstrom ausgeglichen.

3.2.3. Reduzierte Zustandsraumdarstellung

Die Zustandsraumdarstellung stößt schon bei geringfügig komplexeren Systemen mit mehreren Reaktanden an die Darstellungsgrenze. Es bietet sich jedoch eine anforderungsgerechte Möglichkeit zur Vereinfachung über Schlüsselkomponenten und -reaktionen. Für ein stationäres oder geschlossenes, instationäres System kann die Atombilanz mittels der Element-Spezies-Matrix B und dem Stoffmengenvektor \vec{n} über

$$B \vec{n} = \text{const.} \quad (3.16)$$

beschrieben werden. Der Bilanzraum kann durch Reduktion der Bilanz auf die atomare Spezies i bilanziert werden und wird, im Falle der Berücksichtigung von Schlüsselkomponenten, vollständig erfasst.

Für ein offenes instationäres System kann sich die Anzahl der Atome einer Atomsorte im Bilanzraum ändern. Für diesen Fall können zwei unterschiedliche Maßnahmen zur Reduktion des Systems und der Übertragung in einen Zustandsraum gewählt werden. Mit einem Edukt E , welches die atomare Spezies i enthält, wird das inerte Zeitverhalten $n_{E,\text{inert}}(t)$ ermittelt. Dies entspricht einer Messung des Verweilzeitverhaltens für diese spezifische Systembefragung. Für eine geringe Änderung der thermodynamischen Zustandsvariablen und konstanten Stoffmengenströmen im Zu- und Ablauf, durch geringe Umsätze und/oder bei starker Verdünnung, kann dann für ein gleiches Eingangssignal die Atombilanz der atomare Spezies i in einem Reaktionssystem auf die Atombilanz des inerten Edukts bezogen werden.

Es gilt mit guter Näherung:

$$B_i \frac{\vec{n}(t)}{n_{E,\text{inert}}(t)} \cong \text{const.} \quad (3.17)$$

Mit Hilfe eines internen Standards kann im zweiten Fall, unabhängig von thermodynamischen Zustandsgrößen oder Molzahländerungen, die fluiddynamische Verweilzeit direkt aus dem Standard bestimmt werden. Verweilzeitänderungen wirken dann gleichermaßen für alle Komponenten und werden durch den internen Standard kompensiert. Eine Änderung der Verweilzeit wird also nur durch den zeitlichen Verlauf, jedoch nicht durch die Atomverhältnisse zueinander abgebildet. Für eine Atomsorte i führt die Normierung durch die Stoffmenge des Standards n_{IS} zu einem

konstanten zeitlichen Verhältnis.

$$B_i \frac{\vec{n}(t)}{n_{\text{IS}}(t)} = \text{const.} \quad (3.18)$$

Bei Auftragung der Atombilanz über den Referenzwert, entweder dem inerten Edukt oder dem internen Standard, ergibt sich nach Glg. (3.17) und Glg. (3.18) ein linearer Zusammenhang. Hierbei ist der Steigungswinkel α des linearen Zusammenhangs zwischen der Atombilanz der atomaren Spezies i in allen Komponenten j , im Folgenden als eduktäquivalente Stoffmenge $n_{\text{Edukt},i}$ der Spezies i bezeichnet, mit der Referenz n_{IS} über

$$\alpha = \arctan \left(\frac{n_{\text{Edukt},i}}{n_{\text{IS}}} \right) \quad (3.19)$$

beschreibbar. Die eduktäquivalente Stoffmenge $n_{\text{Edukt},i}$ ist für die Atomsorte i der Einzelkomponenten j über

$$n_{\text{Edukt},i} = \sum_{j=1}^j \left(\frac{B_{i,j}}{B_{i,\text{Edukt}}} n_j \right) \quad (3.20)$$

definiert. Hieraus kann die direkte Verknüpfung der eduktäquivalenten Stoffmenge mit der gewählten Referenz bestimmt werden.

$$n_{\text{Edukt},i}(t) = n_{\text{IS}}(t) \cdot \tan(\alpha) \quad (3.21)$$

Über die Referenz kann somit ein individueller Verlauf für alle Komponenten j in Abhängigkeit von der Stoffmenge der Referenz im Reaktionssystem aufgetragen werden. Hierbei entstehen geschlossene Konturen in der Zustandsebene, welche zwischen zwei benachbarten Zeitpunkten definierte Richtungen aufweisen. In einem Grenzzyklus sind die Konturen in aufeinanderfolgenden Zyklen deckungsgleich. Die Summe aller Komponenten ergibt, unabhängig von der Kontur der Einzelkomponenten, eine Ursprungsgerade mit der Steigungswinkel α .

Durch die Definition sind die genannten Gleichungen genau dann erfüllt, wenn im Reaktionssystem keine Überlagerungen mit Sorptionseffekten oder stoffabhängigen Transportphänomenen auftreten. Entsprechend weichen reale Reaktoren von dem gezeigten Verhalten ab. Insbesondere weichen Reaktoren in der heterogenen Katalyse von diesen Kriterien ab. Dies ist als Vorteil der Darstellungsweise zu verstehen, da die Abweichungen eindeutig den realen Effekten der Reaktoren zugeordnet werden können. Hierbei kann der Einfluss von Transporteffekten durch geeignete Wahl der Referenz minimiert werden, so dass ausschließlich die Sorptionseffekte analysiert

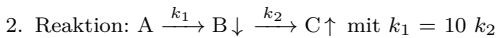
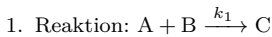
werden können. Durch die Bilanzierung der Fluidphase können Rückschlüsse auf die transienten Sorptionsvorgänge gezogen werden.

Unter der Voraussetzung, dass Transportvorgänge vernachlässigt werden können, werden zwei Fälle unterschieden: Für den Fall, dass die vollständige Atombilanz der Fluidphase einen kleineren Wert als im idealen Fall anzeigt, so findet zu diesem Zeitpunkt eine Einspeicherung im System statt. Ist der Wert größer, so wird zu diesem Zeitpunkt aus dem System ausgespeichert.

Die Darstellung von transienten Systemen mit der vereinfachten Zustandsraumdarstellung wird für instationäre Systeme ohne Grenzzustände nur bedingt empfohlen. Wenn ein System ohne Grenzzustand und ohne Grenzzyklus vorliegt überwiegen die Nachteile der Darstellungsform. Für transiente Systeme, welchen in einen Grenzzyklus einlaufen, wird eine Unterscheidung in zwei Bereiche empfohlen. Zunächst sollte das Verhalten vom Ausgangszustand in den Grenzzyklus beschrieben werden. Dies entspricht einem transienten System mit zwei Grenzzuständen. In einer weiteren Darstellung kann dann das Verhalten während des Grenzzyklus dargestellt werden. Mit der zweiten Darstellung kann außerdem überprüft werden, ob sich das System tatsächlich in einem Grenzzyklus befindet.

3.2.4. Beispiele

Es werden zwei Reaktionen betrachtet. Beide Reaktionen werden in einem konstanten Volumen unter isothermen und isobaren Bedingungen in der Gasphase durchgeführt. Die Reaktionen folgen einer Kinetik 1. Ordnung bezüglich jedes Edukts. Die Reaktionen haben folgende Reaktionsgleichungen:



Für die erste Reaktion wird in einen konstanten Stoffmengenstrom der Komponente B pulsformig ein definiertes Verhältnis von Komponente A und einem internen Standard gegeben. Für die zweite Reaktion wird in einen inerten Stoffmengenstrom rechteckförmig eine definierte Mischung des Edukts A und des internen Standards gegeben. Beide Reaktionen durchlaufen einen transienten Bereich.

Die erste Reaktion ist eine Reaktion mit Stoffmengenänderung und die zweite Reaktion, durch das Ausfallen der Komponente B, eine Reaktion mit Akkumulation im Bilanzraum. Die akkumululierte Stoffmenge wird durch die Folgereaktion zur volatilen Komponente C wieder ausgespeichert. Die erste Reaktion erfüllt somit die Kriterien für ein lineares Verhältnis zwischen Atombilanz und Referenz, während die

zweite Reaktion dieses Kriterium nicht erfüllt.

Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, zeigen die Reaktionssysteme in der Zustandsraumdarstellung deutlich unterschiedliche Verläufe. Bei der ersten Reaktion wird die Volumenkontraktion durch den internen Standard berücksichtigt und ein linearer Zusammenhang ist für die Bilanz ersichtlich (Abbildung links). Die Bilanz zeigt, dass durch die Normierung auf den Standard eine vollständige Kompensation erreicht wird. Das Edukt A ist hierbei rechtsdrehend, startet also vom Ursprung mit dem Steigungswinkel α und durchläuft die Kontur im Uhrzeigersinn. Das Produkt startet vom Ursprung mit einem deutlich flacheren Winkel und durchläuft die Kontur entgegen des Uhrzeigersinns. Die Summe der beiden Kurven zeigt die Bilanz.

Das zweite Reaktionssystem weicht von dem normierten Referenzzustand ab (Abbildung rechts). Das Edukt A startet wieder am Ursprung mit dem Steigungswinkel α und flacht dann ab. Das Edukt A durchläuft den Zustandsraum mit, und das Produkt C entgegen dem Uhrzeigersinn. Das Abflachen der Steigung von Edukt A entsteht durch die in der Gasphase nicht messbare Komponente B. Daher ergibt die Summe von Edukt und Produkt in diesem Fall keine Bilanz mit linearer Steigung. Während des Anstiegs des internen Standards wird eine geringere Bilanz gemessen, während beim Abfallen des Standards ein Überschwingen der Bilanz ersichtlich ist. Die Bilanz zeigt unterhalb der Äquivalenz-Geraden eine Einlagerung und oberhalb die Auslagerung an.

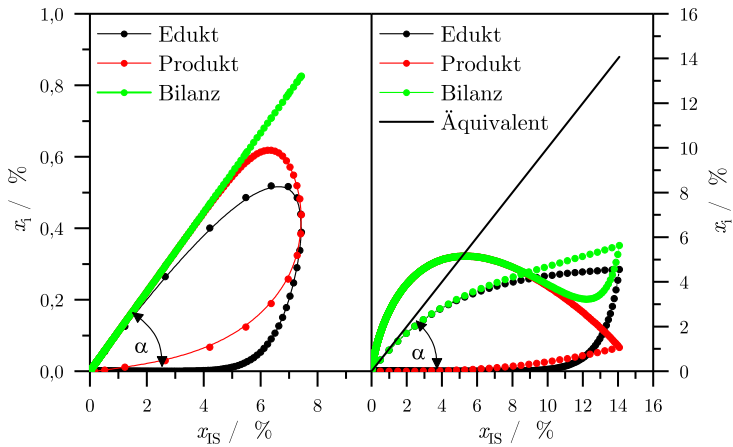


Abbildung 3.5.: Zwei transiente Reaktionssysteme in Zustandsraumdarstellung; links: nicht-molzahlbeständige homogene Reaktion zweiter Ordnung, die Bilanz verhält sich linear zum genutzten Standard; rechts: molzahlbeständige heterogene Reaktion erster Ordnung, durch Speicherterm ergibt sich eine deutliche Nichtlinearität.

4. Simulation zur Methodenentwicklung

4.1. Einleitung

Die Methode der quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption soll in diesem Kapitel anhand von Simulationen evaluiert werden. Dabei wird auf ein einfaches Modell zurückgegriffen werden, welches die instationären Vorgänge abbilden kann. Weiterhin soll eine automatisierte Auswertungsstrategie angewendet werden. Die Ergebnisse der Auswertungsstrategie sollen abschließend analysiert und diskutiert werden. Als Simulationssoftware wurde gPROMS Modelbuilder in der Version 4.1.0 verwendet.

4.2. Modellbildung

In dem entwickelten Modell soll die Genauigkeit der quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption mit einer standardisierten Auswertungsmethode untersucht werden. Hierbei sollen das Verweilzeitverhalten, die Sorptionskinetik und Gleichgewichtskonstanten, sowie der Einfluss des Tailings auf die Genauigkeit untersucht werden. Die standardisierte Auswertungsmethode kann so auf mögliche Fehlerquellen analysiert und Empfehlungen ermittelt werden. Außerdem soll die Möglichkeit zur Messung einer konkurrierenden Adsorption unterschiedlicher Komponenten simulativ erprobt werden.

Als Grundlage für das Modell wird eine Verweilzeitstrecke und ein Adsorptionsvolumen zusammengesetzt. Die Verweilzeitstrecke wird vor dem Adsorptionsvolumen angeordnet, da so starke Gradienten im Konzentrationsverlauf und damit verbundene numerische Probleme vermieden werden. Weiterhin ist der Modellaufbau an den experimentellen Aufbau angepasst, bei dem das Adsorptionsvolumen deutlich näher an der Messstelle als am Injektionsort der Pulse liegt. Die Verweilzeitstrecke wird aus einer Rührkesselanzahl k zusammengesetzt (Rührkesselkaskade). An die Verweilzeitstrecke schließt sich das Adsorptionsvolumen an. In dem Adsorptionsvolumen sollen einfache, als auch konkurrierende Adsorptionen stattfinden können. Eine Untersuchung der Lage des Adsorptionsvolumens innerhalb einer Verweilzeitstrecke wird aufgrund zusätzlicher Parameter nicht durchgeführt. Die verwendete Modellvorstellung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Dort sind sowohl der Aufbau des Modells mit den

Teilelementen als auch die Stoffströme zwischen den Kesseln zu sehen. Die Rückvermischung des Systems kann durch eine Anpassung der Rührkesselanzahl modifiziert werden. Aufgrund der Eigenschaften einer Rührkesselkaskade, können nachfolgende Rührkessel die vorherigen nicht beeinflussen. Das Adsorptionsvolumen ist ebenfalls als Rührkessel angenommen. Dies ist eine Vereinfachung, wodurch keine chromatographischen Effekte bei den Versuchen beobachtet werden können. In dem Rührkessel liegt ein konstantes Volumen aus Feststoff vor (dunkelgraues Rechteck), welches unterschiedliche Adsorptionskapazitäten aufweisen kann. Die Austrittszusammensetzung wird mit einem idealen Messgerät analysiert und anhand dieser die Adsorptionskapazität mit vorgestellter Methode zur quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption ermittelt. Zum Vergleich wird ein weiteres ideales Messgerät angenommen, das im Adsorptionsvolumen die adsorbierte Stoffmenge in der Probe bestimmen kann. Aus der Differenz dieser beiden idealen Messgeräte werden die Einflussfaktoren für Fehler der Auswertungsmethode ermittelt.

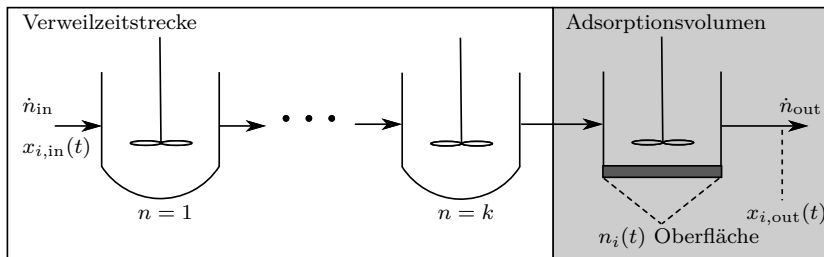


Abbildung 4.1.: Darstellung des Modells zur Simulation der quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption; zu sehen ist die Verweilzeitstrecke (hellgrau) und das Adsorptionsvolumen (dunkelgrau) mit den Stoffströmen, simulierte Messgeräte (gestrichelte Linien) und Messgrößen ($x_{i,out}(t)$, $n_i(t)$).

Die Materialbilanz der Verweilzeitstrecke wird aus der Reihenschaltung von Bilanzgleichungen aller Komponenten i in idealen Rührkesseln gebildet. Hierbei bezeichnet der Index R die Zusammensetzung im Bilanzvolumen V_R :

$$\frac{d x_{i,R}}{d t} = \frac{1}{n_{ges}} \left(\dot{n}_{in} x_{i,in} - \dot{n}_{out} x_{i,R} \right) \quad (4.1)$$

Es wird die Annahme getroffen, dass eintretende und austretende Gesamtstoffströme identisch sind, da keine thermodynamischen Zustandsänderungen oder Stoffum-

wandlungen auftreten:

$$\dot{n}_{\text{in}} = \dot{n}_{\text{out}} \quad (4.2)$$

Die konstante Gesamtstoffmenge in jedem Kessel wird über das allgemeine Gasgesetz berechnet.

$$n_{\text{ges}} = \frac{p V_{\text{R}}}{R T} = \sum_i n_i \quad (4.3)$$

Die k verschiedenen Rührkessel werden durch eine Materialbilanz über ihre jeweiligen Systemgrenzen verknüpft. Hierbei gilt für den n -ten Kessel:

$$\dot{n}_{\text{out}}^n = \dot{n}_{\text{in}}^{n+1} \quad (4.4)$$

$$x_{i,\text{R}}^n = x_{i,\text{in}}^{n+1} \quad (4.5)$$

Als Anfangsbedingung ($t = 0$ s) wird in allen Subbilanzen der einzelnen Rührkessel eine Trägergasatmosphäre angenommen. Als Randbedingung für die Verweilzeitstrecke wird der Eintrittsstoffmengenstrom am 1. Kessel \dot{n}_{in}^1 und die Eintrittszusammensetzung $x_{i,\text{in}}^1$ durch Vorgaben festgesetzt. Der austretende Stoffstrom aus dem k -ten Kessel der Verweilzeitstrecke wird dem Adsorptionsvolumen zugeführt.

Die Materialbilanz des Adsorptionsvolumen wird sowohl für die Gasphase, als auch für die Oberfläche des Adsorbens festgelegt. Beide Bilanzräume werden über die Zusammensetzung x_i (Gasphase) bzw. θ_i (Adsorbat) bestimmt. Die Zusammensetzung der Gasphase kann sich über die konvektiven Stoffströme und durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge ändern. Die Adsorptionskapazität wird mit n_{ad} und die Anzahl der adsorbierten Moleküle der i -ten Komponente mit $n_{i,\text{ad}}$ bezeichnet. Für die konkurrierende Adsorption können unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionskonstanten $k_{i,\text{ad}}$ und $k_{i,\text{des}}$ verwendet werden. Der Bedeckungsgrad θ gibt den Anteil der belegten Adsorptionsplätze wieder.

$$\frac{d x_{i,\text{R}}}{d t} = \frac{1}{n_{\text{ges}}} \left(\dot{n}_{\text{in}} x_{i,\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}} x_{i,\text{R}} + n_{\text{ad}} \left(-k_{i,\text{ad}} x_{i,\text{R}} (1 - \theta) + k_{i,\text{des}} \frac{n_{i,\text{ad}}}{n_{\text{ad}}} \right) \right) \quad (4.6)$$

Die Gasphasenbilanz ergibt sich aus der Änderung des Adsorbats an der Oberfläche. Hierfür wird ein komponentenspezifischer Bedeckungsgrad θ_i durch Gleichung (4.8) definiert. Die Verknüpfung der Zusammensetzungsänderungen, auf dem Adsorbat und in der Gasphase, wird durch Umrechnung der gesamten Stoffmengenkapazitäten n_s und n_{ges} in den beiden Subbilanzräumen erzielt (Vorfaktor für Stoffmengenströme aus Sorption in Glg. (4.6)).

$$\frac{d}{d t} \frac{n_{i,\text{ad}}}{n_{\text{ad}}} = \frac{d \theta_i}{d t} = k_{i,\text{ad}} x_{i,\text{R}} (1 - \theta) - k_{i,\text{des}} \frac{n_{i,\text{ad}}}{n_{\text{ad}}} \quad (4.7)$$

$$\text{mit: } \theta_i = \frac{n_{i,\text{ad}}}{n_{\text{ad}}} \quad (4.8)$$

Für den Fall einer starken Verdünnung des Pulsgases durch das Trägergas, kann der austretende Stoffstrom als konstant angenommen werden kann.

4.3. Durchführung

Für die Simulation werden das Gesamtvolumen der Verweilzeitstrecke, das Adsorptionsvolumen und die thermodynamischen Größen, wie auch der eintretende Stoffmengenstrom konstant gehalten. In Anlehnung an das genutzte System für Chemisorptionsmessungen in der Praxis, werden die in Tabelle 4.1 dargestellten Parameter bei der Untersuchung verwendet. Dabei bezeichnen p , T und V_R bzw. $\sum V_R^k$ den Druck, die Temperatur und das Volumen des Adsorptionsvolumens bzw. das Volumen der Verweilzeitstrecke und \dot{n}_{in} und n_{SL} den Trägergasstoffmengenstrom und die Stoffmenge des Adsorptivs in der Probenschleife. Zur Untersuchung von konkurrierenden Adsorptionen werden drei Adsorptive mit gleichem Einsatzverhältnis (1:1:1) über die Probenschleife injiziert.

Tabelle 4.1.: Festgesetzte Parameter bei der Simulationsdurchführung.

Parameter	p	V_R	T	$\sum V_R^k$	\dot{n}_{in}	n_{SL}
Wert	101 300 Pa	0,2 mL	323,15 K	20 mL	20 $\mu\text{mol s}^{-1}$	4 μmol

Zur Untersuchung der beschriebenen Methode werden Parameter variiert (vgl. Tab. 4.2) und für die Adsorption einer einzelnen Komponente 37 Experimente durchgeführt. Als wesentlicher Einflussfaktor für die Methode, werden die Geschwindigkeitskonstanten von Adsorption $k_{i,\text{ad}}$ und Desorption $k_{i,\text{des}}$ in einem weiten Bereich variiert. Außerdem wird die Anzahl der Rührkessel k und die Anzahl der aktiven Zentren n_{ad} auf Sensitivität untersucht. Durch die Variation der Geschwindigkeitskonstanten kann auch die resultierende Gleichgewichtskonstante K bestimmt werden.

Tabelle 4.2.: Minima und Maxima der gewählten variablen Parameter.

Parameter	k_{ad}	k_{des}	K	k	n_{ad}
Minimum	1 s^{-1}	1 $\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	8,44 $\times 10^2$	11	2 μmol
Maximum	1,35 $\times 10^4 \text{ s}^{-1}$	1,6 $\times 10^1 \text{ s}^{-1}$	1 $\times 10^6$	50	20 μmol

Für die vorgestellten Parameter wird das System, mit der in Absatz 3.1.2 beschrie-

benen praktischen Durchführung, simuliert. Die Einlasszusammensetzung wird als Bang-Bang-System am Einlass des ersten Rührkessels der Verweilzeitstrecke ausgeführt. Nach 70 s Vorlaufzeit wird für zwei Sekunden das Pulsgas injiziert und wieder auf das Trägergas zurückgeschaltet. Dieser Vorgang wird alle 60 s wiederholt. Nach dem letzten Puls wird das System ausschließlich mit Trägergas gespült. Der gesamte Simulationsablauf wird über eine Sequenz in der Simulationssoftware gesteuert.

4.4. Auswertungsstrategie

Die Auswertung der quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption erfolgt automatisiert mit einer in MATLAB implementierten Auswertungsroutine. Der Quelltext des Programms ist im Anhang zu finden (Anhang A.1).

In dem verwendeten Algorithmus wird zunächst die Anzahl der Pulse über den internen Standard bestimmt. Im Anschluss werden die Maxima und Minima des Adsorptivs bestimmt und der Signalverlauf gespeichert. Zur Unterscheidung von gesättigten und ungesättigten Pulsen wird ein δ -Kriterium von 1 % bis zur maximalen Pulshöhe festgelegt. Es werden zwei zusätzliche Pulse dem ersten Bereich zugeschlagen, um einen höheren Wert als 99 % zu erhalten. Der Ort des Übergangs wird als Minimum zwischen dem zweiten und dritten Puls nach dem δ -Kriterium gewählt. Dieses Minimum wird mit möglichst guter Näherung nach dem letzten Puls gesucht. Dies ist das Ende des gesättigten Bereichs. Das Tailing im zweiten ungesättigten Bereich wird in dieser Auswertung mit einer konstanten Länge von 120 s festgelegt. Für eine Einschätzung des Einflusses der Tailingdauer auf die Genauigkeit der Messung, werden auch Auswertungen mit variabler Länge durchgeführt.

In der Auswertungssoftware wird zunächst die Fläche der einzelnen Bereiche ermittelt. Dies erfolgt, analog zur vorgestellten Methode, durch Mittelwertbildung des Signals in den festgelegten Bereichen (numerische Integration).

Der einzige Wert, welcher nicht direkt aus dem Messsignal ermittelt werden kann, ist die Stoffmenge des Adsorptivs in der Probenschleife. Dieses wird durch die dosierte Stoffmenge im Rechtecksignal des Eingangstroms ermittelt, da die zeitliche Diskretisierung möglicherweise zu Fehlern führt. In der Praxis wäre der Wert auf Basis von Druck und Temperatur, sowie dem Probenschleifenvolumen zugänglich. In der Software wird dieser Wert vorgegeben. Mit den vorliegenden Werten ist dann die Auswertung der adsorbierten Stoffmenge nach Gleichung (3.6) aus Abschnitt 3.1.2 möglich.

Als Vergleichswert wird die Stoffmenge der Komponenten an der Oberfläche, über das zweite ideale Messgerät im Simulationsexperiment, verwendet. Dieser Wert weist aufgrund von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen Schwingungen auf. Zur Be-

stimmung der tatsächlich adsorbierten Stoffmenge wird das Maximum der Stoffmenge am Ende des Pulsvorgangs verwendet. Dieser Wert wird mit zwei Nachkommastellen bestimmt. Die Genauigkeit der Chemisorptions-Methode wird über die Abweichung der Auswertungsroutine und dem idealen Messgerät der Oberfläche bestimmt. Außerdem werden diese Werte mit der Adsorptionskapazität des Materials verglichen.

4.5. Ergebnisse

4.5.1. Auswertungsroutine

Die Auswertungsroutine wurde durch eine graphische Analyse kontrolliert, welche in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Die Abbildung wurde aus den Messdaten automatisiert nach der Auswertung erstellt. Man erkennt, dass im vorderen Bereich, bis ca. 400 s, ein Anstieg der Pulshöhe im austretenden Gasstrom gemessen wird. Für den gesättigten Bereich liegt das Maximum bei 0,0065. Das Minimum liegt bei 0,0005. Das Adsorptiv sinkt zwischen den Pulsen also nicht auf den Nullwert ab.

In der Abbildung sind die Indikatoren der Auswertungsroutine durch Markierungen dargestellt. Die ermittelten Minima (\blacktriangledown) und die ermittelten Maxima (\blacktriangle) können klar im Messsignal identifiziert werden. Auch die Übergänge zwischen den Bereichen sind anhand der Indikatoren (grau \circ und \times) richtig identifiziert. Da in der Simulation ein ideales Messgerät für die Zusammensetzung in der Gasphase angenommen wird, tritt kein überlagertes Rauschen auf.

4.5.2. Vergleich mit Versuchsdaten

Im Folgenden soll, anhand von drei Ergebnissen aus den durchgeführten Simulationsexperimenten, ein Vergleich mit dem Signal einer Chemisorptionsmessung erfolgen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diskrete Simulationswerte als Linien dargestellt.

Als Referenz für den Vergleich ist in Abbildung 4.3 das Signal einer Chemisorptionsmessung aus einem praktischen Experiment dargestellt. Die vermessene Probe mit 30 mg Masse besteht aus einem Nickelkatalysator auf Aluminiumoxid mit 5% Beladung. Wie zu erkennen ist, ändert sich die Signalthöhe und Form während der ersten drei Pulse. Alle folgenden Pulse zeigen ein nahezu identisches Maximum und Minimum. Auch kann erkannt werden, dass die Messpunkte mit gleichem zeitlichen Abstand von 60 s einen ähnlich hohen Wert aufweisen (anhand des Gitters erkennbar). Das System läuft also in einen Grenzyklus während der Sättigung ein. Es

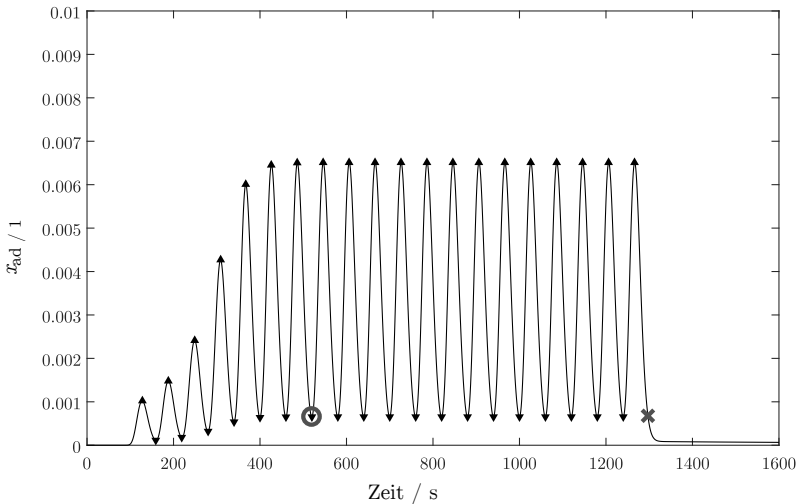


Abbildung 4.2.: Messsignal des Adsorptivs x_{ad} nach der Verarbeitung durch die Auswertungsroutine; die Minima und Maxima des Signals (▼, ▲) und die Bereichsgrenzen (○, ×) sind richtig identifiziert.

bildet sich, aufgrund des Verweilzeitverhaltens des Systems, ein sägezahnähnliches Signal mit unsymmetrischen Einzelpulsen aus.

Der Vergleich des Ergebnisses aus der praktischen Untersuchung soll im Folgenden drei Simulationsergebnissen gegenübergestellt werden. Die hierbei verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.3 zu finden. Die Simulationsexperimente zeigen dabei eine große Bandbreite an möglichen Adsorptionssystemen. Mit der Simulation SIM55 wird ein Adsorptionssystem mit einer breiten Verweilzeitverteilung (Parameter k) und einem hohen Adsorptionsgleichgewicht betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption sind jedoch vergleichsweise langsam. Die Adsorptionskapazität n_{ad} ist bei dieser Simulation dreimal höher als in den beiden weiteren Messungen. Die Ergebnisse SIM33 und SIM41 unterscheiden sich im wesentlichen durch die Gleichgewichtskonstanten der Adsorption. Die Verweilzeitverteilung der beiden Systeme sind hingegen identisch. Die Ergebnisse für das ideale Messgerät in der Gasphase sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse mit der praktischen Messung qualitativ gut übereinstimmen.

Das Experiment SIM55 weist einen langsamen Anstieg der Pulshöhe auf. Der

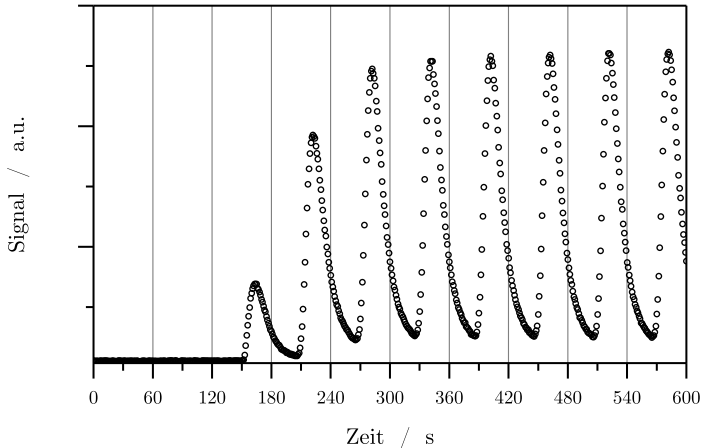


Abbildung 4.3.: Beispiel einer Pulschemisorptionsmessung mit einem Nickel-Aluminiumoxid-Katalysator mit 5% Beladung; zu sehen ist der Beginn der Pulschemisorption mit steigender Pulshöhe, die Pulsfrequenz ist durch vertikale Linien ersichtlich.

Anstieg beginnt bei 100s und steigt bis 550s kontinuierlich mit jedem Puls an. Es sind offenbar sieben Pulse notwendig um einen Grenzyklus zu erreichen. Die Amplitude ist deutlich geringer als die der Vergleichsexperimente SIM33 und SIM41.

Das Experiment SIM33 weist einen deutlich schnelleren Anstieg des Signals auf. Die Amplituden sind jedoch mit SIM55 vergleichbar. Im Vergleich zu den Experimenten SIM55 und SIM41 ist eine Phasenverschiebung des Minimums und Maximums der gesättigten Pulse zu erkennen.

Das Ergebnis von SIM41 weist im Hinblick auf den Signalverlauf eine Besonderheit auf. Während im Bereich von 90 bis 150s kein Puls detektierbar ist, steigt das Signal bei 180s schlagartig an. Dieses Verhalten ist aus praktischen Chemisorptionsmessun-

Tabelle 4.3.: Parameter der Vergleichsexperimente aus der Simulation.

	k_{ad}	k_{des}	K	k	n_{ad}
SIM55	$1,00 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,25 \times 10^5$	19	$14,1 \mu\text{mol}$
SIM33	$6,75 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$4,0 \text{ s}^{-1}$	$1,69 \times 10^3$	30	$4 \mu\text{mol}$
SIM41	$1,30 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,00 \times 10^6$	30	$5 \mu\text{mol}$

gen ebenfalls bekannt. Die Amplitude im Grenzzzyklus ist deutlich höher als bei den Vergleichsexperimenten. Außerdem ist die Phase von Minimum und Maximum mit denen aus SIM55 vergleichbar.

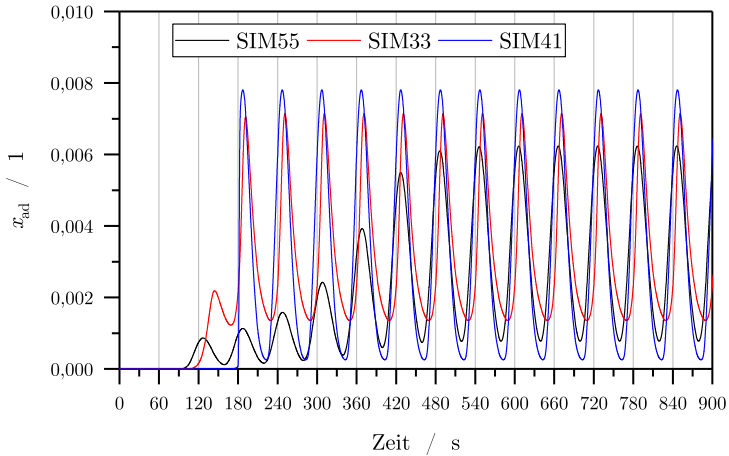


Abbildung 4.4.: Ergebnisse der ausgewählten Simulationsexperimente in den ersten 10 min; es sind unterschiedliche Pulsanstiege und Amplituden, sowie Minima und Maxima mit Phasenverschiebungen zu erkennen.

Anhand der Ergebnisse können beispielhafte Phänomene für gepulste instationäre Systeme aufgezeigt werden. Trotz der hohen Gleichgewichtskonstanten weist SIM55 ein langsames Einlaufen in den Grenzzzyklus auf. Dieses steht im Gegensatz zu SIM41, wo eine vollständige Adsorption bis zur Sättigung des Adsorbats bei 180 s erkennbar ist. Das langsame Einlaufen in SIM55 ist durch die geringe Geschwindigkeitskonstante der Adsorption erklärbar, welche eine Stofftransportlimitierung zur Oberfläche darstellt. Die beiden Simulationen SIM33 und SIM41 erreichen schnell den Grenzzzyklus. Hier weichen jedoch die Amplituden des Adsorptivs, trotz gleichen Verweilzeitverhaltens, deutlich voneinander ab. Dies ist wiederum auf den Unterschied der Gleichgewichtskonstanten zurückzuführen. In SIM33 wird bei sinkenden Adsorptivkonzentrationen in der Gasphase adsorbierte Stoffmenge desorbiert und bei erneutem Anstieg der Konzentration wieder adsorbiert. Hierdurch kommt eine Amplitudenabnahme zustande. Diesen Puffer weist SIM41 nicht auf. Folglich ist hier die Amplitude deutlich größer.

Insgesamt zeigt der Vergleich, dass die Simulationsergebnisse reale Systeme quali-

tativ abbilden können. Die Ergebnisse zeigen für die drei beispielhaften Simulationsergebnisse ein konsistentes Bild bezüglich der Verknüpfung von Modellparametern mit dem Signalverlauf.

4.5.3. Adsorbierte Stoffmenge

Das ideale Messgerät zur Messung des Bedeckungsgrads θ der Probe liefert in der Simulation, mit Kenntnis der Adsorptionskapazität, sofort die adsorbierte Stoffmenge. Durch die dynamische Konzentration des Adsorptivs lässt sich jedoch nicht direkt eine Langmuir-Isotherme, also der Zusammenhang zwischen Gasphasenkonzentration und Gleichgewichtsbedeckungsgrades, bestimmen. Daher muss eine Überprüfung hinsichtlich des zu verwendenden Stoffmengenanteils durchgeführt werden. Hierzu wird die bekannte Gleichgewichtskonstante K mit dem Bedeckungsgrad verglichen. Es soll überprüft werden, wie die schwankende Konzentration berücksichtigt werden sollte. Naheliegend ist der Bezug auf einen mittleren Stoffmengenanteil \bar{x}_{ad} in der Gasphase, welcher durch Gleichung (4.9) bezüglich der mittleren Stoffströme des Adsorptivs \bar{n}_{ad} bezogen auf den gesamten Stoffmengenstrom \dot{n}_{ges} direkt bestimmt werden kann. Hierbei ist f_{p} die Injektionsfrequenz des Probenschleifenvolumens mit der Stoffmenge des Adsorptivs n_{SL} .

$$\bar{x}_{\text{ad}} = \frac{\bar{n}_{\text{ad}}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{SL}} f_{\text{p}}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = \frac{4 \mu\text{mol min}^{-1}}{1200 \mu\text{mol min}^{-1}} \approx 0,0033 \quad (4.9)$$

Aufgrund des pulsförmigen Signals liegt die Konzentration im Pulsmaximum deutlich über dem mittleren Stoffmengenanteil. Für die Simulationsversuche wurde ein mittleres Maximum des Stoffmengenanteils \hat{x}_{ad} von 0,007 erhalten. Beide mittleren Stoffmengenanteile können in der Gleichung zur Berechnung der Oberflächenbedeckung genutzt werden. Der Bedeckungsgrad wird hierbei über die Gleichung (4.10) bestimmt (vgl. Glg. (2.13)).

$$\theta(x_{\text{ad}}) = \frac{K x_{\text{ad}}}{1 + K x_{\text{ad}}} \quad (4.10)$$

Ein Vergleich der erhaltenen Daten ist in Abbildung 4.5 zusammengestellt. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass in Simulationen mit hoher Gleichgewichtskonstante K für beide Langmuir-Isothermen eine gute Übereinstimmung besteht. Für Gleichgewichtskonstanten $K < 10^4$ ist jedoch eine deutliche Abweichung festzustellen. Das Ergebnis legt nahe, dass bei der Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten gepulster Systeme auf die maximale Konzentration des Adsorptivs \hat{x}_{ad} zurückgegriffen werden sollte.

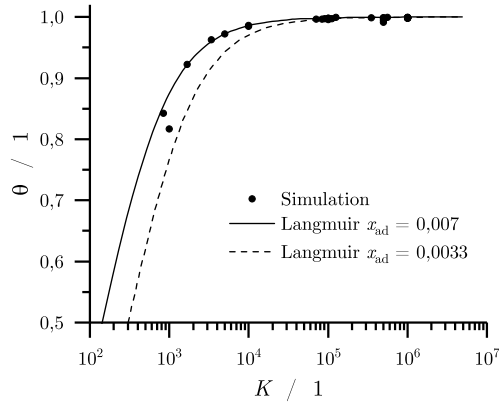
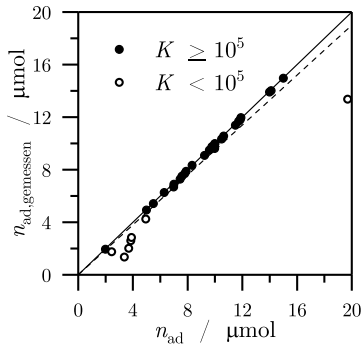


Abbildung 4.5.: Bedeckungsgrade des Adsorbats aus den Simulationsexperimenten (●) im Vergleich zu berechneten Bedeckungsgraden nach Langmuir mit einer mittleren Konzentration $\bar{x}_{ad} = 0,0033$ und der maximalen Konzentration $\hat{x}_{ad} = 0,007$.

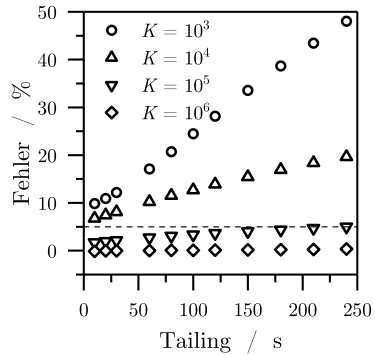
4.5.4. Sensitivitätsanalyse der Auswertungsroutine

Die Auswertungsroutine weist einige Annahmen auf, was zu möglichen Fehlern bei der Berechnung der adsorbierten Stoffmenge führen kann. Die Abweichung zwischen dem Ergebnis der Auswertungsroutine und der tatsächlich adsorbierten Stoffmenge ist daher zu quantifizieren und Ursachen zu klären. Die tatsächlich adsorbierte Stoffmenge n_{ad} wird hierzu der ermittelten Stoffmenge $n_{ad, gemessen}$ gegenübergestellt. Das Ergebnis dieser Gegenüberstellung ist in Abbildung 4.6 zu sehen.

In dem dargestellten Paritätsdiagramm ist, zusätzlich zu den Versuchspunkten, die Abweichung von der Winkelhalbierenden mit 5%-Abweichung dargestellt. Wie in dem Diagramm zu erkennen ist, weichen alle Versuchspunkte in eine Richtung ab. Das bedeutet, dass die ermittelte adsorbierte Stoffmenge durch die Auswertungsroutine in keinem Fall überschätzt wird. Es ist außerdem eindeutig zu erkennen, dass die Abweichung über den 5%-Bereich hinaus nur in Experimenten mit geringen Gleichgewichtskonstanten auftritt. Dies ist bei der verwendeten Auswertungsroutine zu erwarten, da diese eine starke Desorption nicht adaptiv erfassen kann. Als Grenze einer genauen Messung wird $K \geq 10^5$ ermittelt. Messergebnisse mit dieser hohen Gleichgewichtskonstanten geben die Kapazität des Katalysators mit guter Genauigkeit über mehr als eine Dekade wieder.



(a) Paritätsdiagramm der adsorbierten Stoffmenge n_s gegen die ermittelte Stoffmenge n_{ad} ; Experimente werden in zwei Kategorien mit hoher Gleichgewichtskonstante (●) und geringer Gleichgewichtskonstante (○) eingeteilt, der Fehlerbereich (gestrichelte Linie) beträgt 5%.



(b) Abhängigkeit des Messfehlers von der Messdauer des Tailings und der Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte Messungen.

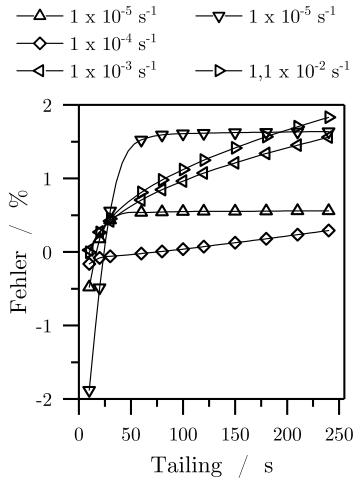
Abbildung 4.6.: Sensitivität der Auswertungsroutine bezüglich der Gleichgewichtskonstanten und der Messdauer im Tailing.

Die erhöhte Desorption führt bei der einfachen Auswertungsroutine zu zusätzlichen Fehlern. Ein möglicher Einflussfaktor ist hierbei die festgesetzte zeitliche Länge des Tailings. Wie in Abbildung 4.6 a) zu sehen ist, weichen insbesondere Messungen mit geringer Gleichgewichtskonstanten vom tatsächlichen Wert ab. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 4.6 b) die Abhängigkeit des Fehlers für verschiedene Messdauern des Tailings und unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten abgebildet.

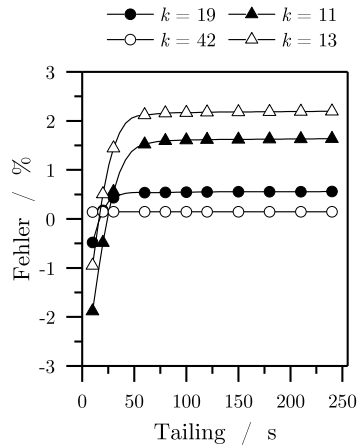
Die Abbildung zeigt für vier Beispielmessungen zwischen $K = 10^3$ und $K = 10^6$ den Fehler in Abhängigkeit von der Messdauer. Es ist festzustellen, dass eine geringe Gleichgewichtskonstante den Fehler deutlich erhöht. Sogar für sehr geringe Messdauern des Tailings wird, für geringe Gleichgewichtskonstanten $K < 10^5$, keine Abweichung unter 10% erreicht werden. Dies zeigt, dass die Anwendung einer vereinfachten Messroutine für geringe Gleichgewichtskonstanten nicht geeignet ist. Daher ist in einem solchen System die Anwendung von adaptiven Auswertungsroutinen zu empfehlen, welche in der Lage sind den Desorptionsanteil im Tailing zu extrapolieren.

Die Analyse der Simulationsdaten zeigt, dass die in Abbildung 4.6 b) gezeigte Abhängigkeit uneindeutig ist. In Abbildung 4.7 ist die Abhängigkeit des Fehlers bezüglich der Desorptionskonstanten und der Kesselzahl dargestellt. Unterschiedliche Desorptionskonstanten mit identischer Gleichgewichtskonstanten von $K = 10^6$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit. Wie in Abbildung 4.7 a) dargestellt, ist für große Desorptionskonstanten eine monotone Steigung des Fehlers zu erkennen, während für geringe Desorptionskonstanten ein Einlaufen des Fehlers festgestellt wird. Dies liegt im wesentlichen daran, dass trotz einer hoher Gleichgewichtskonstanten, bei Abfallen der Gasphasenkonzentration eine schnelle Desorption stattfinden kann. Dieses Verhalten erfüllt nicht mehr das Kriterium der geringen Änderung des Bedeckungsgrades ($\frac{d\theta}{dt} \approx 0 \text{ s}^{-1}$). Hinsichtlich des Verweilzeitverhaltens (in Abb. 4.8 b)) ist festzustellen, dass Simulationen mit starkem Tailing wesentlich sensitiver auf die Dauer der Messzeit im Tailing reagieren.

Aus der Sensitivitätsanalyse der Auswertungsroutine können für die standardisierte Auswertung praktischer Experimente wichtige Rückschlüsse erhalten werden. Bei Variation der Tailingdauer in der Auswertung der Versuchsdaten kann eine Adsorption mit hoher Gleichgewichtskonstanten von einer solchen mit geringer Gleichgewichtskonstanten unterschieden werden. Systeme mit geringer Gleichgewichtskonstanten weisen sehr starke Änderungen des Ergebnisses bei Variation der Tailingdauer auf. Für Systeme mit hoher Gleichgewichtskonstanten und hoher Desorptionsrate wird bei Variation der Tailingdauer eine geringe, aber stetige Änderung des Ergebnisses beobachtet werden. Systeme mit einer stark unsymmetrischen Verweilzeitver-



(a) Abhängigkeit des Messfehlers von der Messdauer des Tailings und der Desorptionskonstanten bei hohen Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte Messungen.



(b) Abhängigkeit des Messfehlers von der Messdauer für unterschiedliche Kesselzahlen k ; je zwei Messungen mit $K = 10^6$ (gefüllt) und $K = 5 \times 10^5$ (offen) und geringen Desorptionskonstanten $k_{des} \leq 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Abbildung 4.7.: Sensitivität der Auswertungsroutine bezüglich der Desorptionskonstanten und der Kesselzahl.

teilung (mit starkem Tailing) sind anhand einer Änderung bis zu einer bestimmten Messdauer im Tailing identifizierbar.

Die Überlagerung aller Effekte kann in realen Experimenten zusätzliche Herausforderungen bedeuten. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unbekannte Systeme, hinsichtlich des Stoffsystems und des Versuchsaufbaus, immer zunächst auf den Einfluss der Messdauer im Tailing untersucht werden sollten. Nur für bekannte Systeme kann auf eine standardisierte Auswertungsmethode, nach dem vorgestellten Schema, in der quasi-stationären Puls-Chemisorption zurückgegriffen werden.

4.5.5. Konkurrierende Adsorption

Zur konkurrierenden Adsorption von drei Adsorptiven wurden fünfzehn Simulationsexperimente durchgeführt. Die Auswertungsmethode muss für diese Simulationsexperimente angepasst werden. Dies liegt daran, dass bei verdrängten Komponenten das globale Maximum der Pulse nicht zwingend im gesättigten Bereich liegt. Der gesättigte Bereich ist in den Versuchen nur über einen gleichbleibenden Grenzzzyklus zu bestimmen. Daher werden in der Auswertungsroutine die letzten der 45 Pulse zur Bestimmung des gesättigten Bereichs verwendet. In einigen Fällen wurde jedoch auch nach dieser Zeit kein vollständiger Grenzzzyklus erreicht.

Für die durchgeführten Versuche ergibt sich mit der angepassten Auswertungsroutine das in Abbildung 4.8 gezeigte Bild. Es ist das Paritätsdiagramm für die drei adsorbierenden Komponenten gezeigt. Es sind zusätzlich Fehlergrenzen für eine absolute Abweichung von $1 \mu\text{mol}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass einige Werte sehr gut auf der Winkelhalbierenden liegen, während andere sowohl in die positive als auch in die negative Richtung abweichen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Experimenten mit einem Adsorptiv, bei denen nur negative Abweichungen auftraten. Es ist also anzunehmen, dass in bestimmten Fällen durch die Auswertungsroutine eine zu hohe adsorbierte Stoffmenge bestimmt wird. Dies ist insbesondere durch die abgewandelte Auswertungsroutine zu erklären. Wenn der Referenzwert im gesättigten Bereich nicht komplett im Grenzzzyklus liegt, dann wird die austretende Stoffmenge für den Grenzzzyklus nicht richtig bestimmt. Entsprechend wird die adsorbierte Stoffmenge im ungesättigten Bereich nicht auf den gesättigten Wert normiert. Die berechnete adsorbierte Stoffmenge weicht daher in beide Richtungen deutlich von der tatsächlichen ab.

Anhand von zwei Beispielen soll das Systemverhalten gezeigt werden. Hierzu sind in Abbildung 4.9 (Experiment SIM28) und Abbildung 4.10 (Experiment SIM64) die Messwerte am Reaktorausgang für die drei Adsorptive aufgetragen. Bei der Simulation wurden die in Tabelle 4.4 dargestellten Adsorptionsparameter verwendet.

Zunächst soll ein Simulationsergebnis als Beispiel dienen, in dem eine relativ große

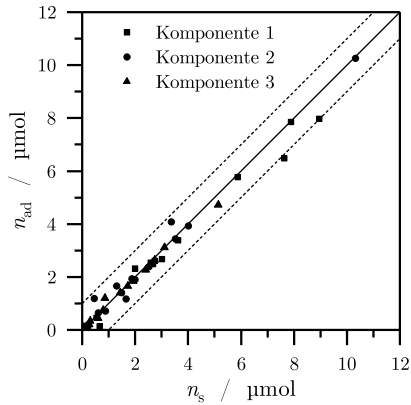


Abbildung 4.8.: Paritätsdiagramm für die konkurrierende Adsorption von drei Komponenten; der eingetragene absolute Fehlerbereich beträgt $1 \mu\text{mol}$, Abweichungen sind auf die Komplexität der Auswertung zurückzuführen.

Abweichung anhand der Austrittskonzentration erkannt werden kann. Wie anhand von Abbildung 4.9 zu sehen ist, wird eine Sättigung des Systems im Grenzzyklus nur langsam erreicht. Erst in den letzten Pulsen ist eine Annäherung an den Grenzzyklus erkennbar, in dem die Konzentrationen der Adsorptive eine ähnliche Form und Höhe aufweisen. Dies liegt insbesondere an der geringen Adsorptionskonstante, welche die Adsorption verlangsamt. Offenbar wird bis in die letzten Pulse die Komponente 2 von der Oberfläche verdrängt, während Komponente 1 weiter adsorbiert. Anhand der Abbildung ist außerdem erkennbar, dass Komponente 3 (blau) zunächst adsorbiert wird, dann aber, aufgrund der höheren Gleichgewichtskonstanten der beiden anderen Komponenten, wieder von der Oberfläche verdrängt wird. Die Verdrängung ist anhand der deutlich höheren Pulsmaxima im Bereich von 750 und 1250 s zu erkennen. Für Komponente 2 (rot) ist ein ähnliches Verhalten feststellbar. Dies ist jedoch nicht an den Pulsmaxima, sondern an den Minima zu erkennen. Bei ca. 1500 s bildet sich ein Maximum der Pulsminima heraus, welches mit fortschreitender Messung abnimmt. Die Pulsmaxima bleiben hingegen auf einem ähnlichen Niveau. Dies bedeutet, dass im Durchschnitt ein abnehmender Stoffmengenstrom der Komponente den Reaktor verlässt. Die Komponenten 2 und 3 werden also sukzessive durch die Komponente 1 von der Oberfläche verdrängt. Da sich das System bis zum Ende nicht in einem stabilen Grenzzyklus befindet, werden die adsorbierten Stoffmengen

Tabelle 4.4.: Parameter der konkurrierende Adsorption der Komponenten I-III.

SIM28			
	$k_{\text{ad}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{des}} / \text{s}^{-1}$	$K / 1$
I	9×10^2	9×10^{-2}	1×10^4
II	2×10^2	5×10^{-2}	4×10^3
III	1×10^2	11×10^{-2}	$9,09 \times 10^2$
SIM64			
I	2×10^4	1×10^{-2}	2×10^6
II	8×10^4	1×10^{-2}	8×10^6
III	4×10^4	3×10^{-2}	$1,33 \times 10^6$

der einzelnen Komponenten in diesem Experiment nicht richtig bestimmt werden können.

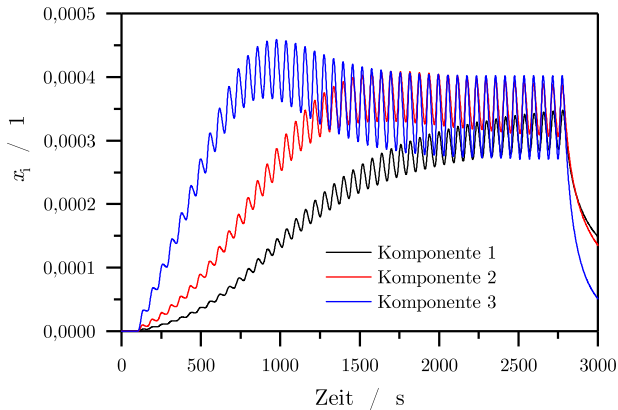


Abbildung 4.9.: Signal am Rektorausgang für die Zusammensetzung $x_{i,\text{ad}}$ der Adsorptive im Experiment SIM28.

Im Gegensatz hierzu steht das Beispiel SIM64, welches in Abbildung 4.10 dargestellt ist. In der oberen Abbildung ist die Zusammensetzung der Gasphase und in der unteren die Stoffmengen der drei Adsorptive an der Oberfläche gezeigt. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass der Grenzyklus nach ca. 1200s erreicht ist. Dies ist sowohl an der Konzentration im austretenden Gasstrom, als auch an der gleichbleibenden Zusammensetzung an der Oberfläche im unteren Teil der Abbildung zu

erkennen. Für SIM64 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Adsorption nicht limitiert wird. Die ersten zwei Pulse werden vollständig adsorbiert. Erst mit der Sättigung des Adsorbens tritt ein Durchbruch der Adsorptive ein. Dies kann anhand der Gesamtzahl an adsorbierten Moleküle im Vergleich mit der Konzentration im austretenden Stoffmengenstrom eindeutig erkannt werden. Gleichzeitig verschiebt sich die Zusammensetzung an der Oberfläche in Richtung einer Gleichgewichtszusammensetzung für die konkurrierenden Adsorptive. Dem entsprechend erhöht sich der Anteil der Komponente 2 (höchste Gleichgewichtskonstante, rot) und die anderen beiden Komponenten werden von der Oberfläche verdrängt. Die Stärke der Verdrängung kann anhand der überschwingenden Pulsmaxima der Stoffmengenströme (obere Abbildung) erkannt werden. Während Komponente 1 nur leicht, aber dafür länger erhöhte Pulsmaxima gegenüber dem Grenzyklus aufweist, schwingt Komponente 3 zunächst sehr stark über und nähert sich dann kontinuierlich dem Grenzyklus. Dabei ist festzustellen, dass aufgrund der hohen Gleichgewichtskonstanten eine dauerhafte Sättigung des Adsorbens beibehalten wird - die Summe der Stoffmengen an der Oberfläche (grau) bleibt konstant. Aufgrund der Einstellung eines Grenzyklus in diesem Beispiel wird die Auswertung eine geringe Abweichung der tatsächlichen Zusammensetzung an der Oberfläche ergeben.

Anhand der Simulationsdaten wird eine unterschiedliche Abweichung zwischen berechnetem Wert und tatsächlicher adsorbierter Stoffmenge in den beiden Beispielen erwartet. Im Gegensatz zu SIM64, liegt bei SIM28 ein Experiment ohne wirklichen Grenzyklus als Referenz vor. Es ist also davon auszugehen, dass SIM28 eine deutlich höhere Abweichung aufweist als SIM64. Zum Vergleich werden die mittels Auswertungsroutine ermittelten Werte mit der tatsächlich adsorbierten Stoffmenge verglichen. Die Gegenüberstellung ist in Tabelle 4.5 dargestellt. In der Tabelle werden die ermittelten Daten mittels Auswertungsroutine (berechnet) den tatsächlichen Stoffmengen (gemessen) gegenübergestellt. Der Fehler ist die Abweichung zwischen den Werten. Der Bedeckungsgrad der Einzelkomponenten θ_i wird aus dem Anteil der Komponente i an der insgesamt bestimmten adsorbierten Stoffmenge berechnet.

Wie anhand der Tabelle 4.5 zu sehen ist, kann tatsächlich das Experiment SIM64 besser ausgewertet werden. Experiment SIM28 liefert keine genauen Werte, kann aber die Stoffmenge als auch die Zusammensetzung an der Oberfläche tendenziell beschreiben (qualitativ). Für SIM28 liegt die Abweichung insgesamt im zweistelligen Bereich. Im Gegensatz hierzu wird in SIM64 eine Abweichung von deutlich unter 5% für alle Werte erhalten. Für das durchgeführte Simulationsexperiment SIM64 kann also festgehalten werden, dass unter guten Voraussetzungen eine sehr exakte Ermittlung der adsorbierten Stoffmengen für konkurrierende Systeme mit der

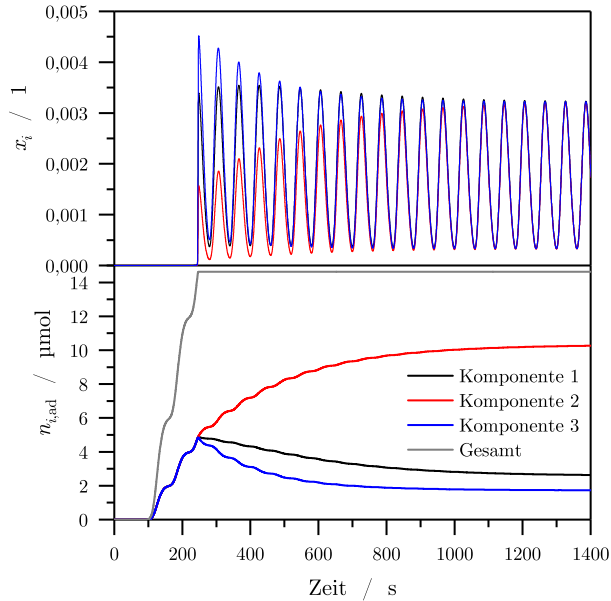


Abbildung 4.10.: Signal am Reaktorausgang für die Zusammensetzung $x_{i,ad}$ der Adsorptive (oben) und die adsorbierten Stoffmengen (unten) mit Summe aller adsorbierten Stoffmengen (grau) im Experiment SIM64.

Tabelle 4.5.: Adsorbierte Stoffmengen der drei Adsorptive (I-III) für SIM28 und SIM64 mit Abweichung; zusätzlich ist die Oberflächenzusammensetzungen anhand der Bedeckungsgrade θ_i angegeben.

	SIM28					
	berechnet		gemessen		Fehler / %	
	$n_{i,ad} / \text{mol}$	$\theta_i / 1$	$n_{i,ad} / \text{mol}$	$\theta_i / 1$	$n_{i,ad}$	θ_i
I	$6,48 \times 10^{-6}$	0,574	$7,64 \times 10^{-6}$	0,647	17,79	11,31
II	$4,07 \times 10^{-6}$	0,360	$3,37 \times 10^{-6}$	0,286	17,14	26,07
III	$7,40 \times 10^{-7}$	0,065	$7,89 \times 10^{-7}$	0,067	6,54	1,95

	SIM64					
	berechnet		gemessen		Fehler / %	
	$n_{i,ad} / \text{mol}$	$\theta_i / 1$	$n_{i,ad} / \text{mol}$	$\theta_i / 1$	$n_{i,ad}$	θ_i
I	$2,58 \times 10^{-6}$	0,176	$2,54 \times 10^{-6}$	0,176	1,45	0,30
II	$1,03 \times 10^{-5}$	0,706	$1,02 \times 10^{-5}$	0,709	0,74	0,41
III	$1,72 \times 10^{-6}$	0,118	$1,67 \times 10^{-6}$	0,115	3,25	2,03

Auswertungsmethode möglich ist.

Durch die Ergebnisse wird für einen geringen Stichprobenumfang gezeigt, dass die Methode der quasi-kontinuierlichen Puls-Chemisorption auch für konkurrierende Adsorption von mehreren Adsorptiven geeignet ist. Für praktische Experimente wird empfohlen, dass eine ausreichende Anzahl an Pulsen für die Sättigung des Adsorptivs genutzt wird. Für eine erhöhte Sicherheit bei der Messung sollte weiterhin die Anzahl der Pulse stichprobenartig vergrößert werden, um eine langsame Verschiebung der Zusammensetzung auf der Oberfläche ausschließen zu können.

4.5.6. Zustandsraumdarstellung

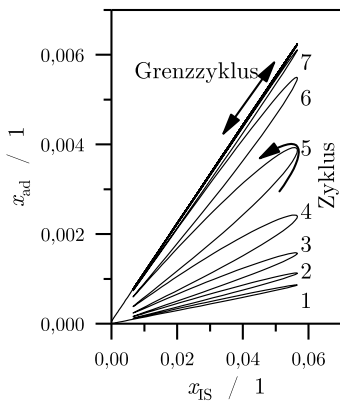
Anhand der durchgeführten Simulationsexperimente soll im Folgenden die Zustandsraumdarstellung und daraus ableitbare Informationen gezeigt werden. Hierzu werden wieder die Beispiele aus Abschnitt 4.5.2 verwendet. Die Zustandsraumdarstellungen werden anhand des Inertgases im Pulsgas dargestellt. Durch den Bezug auf den internen Standard wird die Verweilzeitdichtefunktion mit den auftretenden Konzentrationen des Adsorptivs verglichen. Die Verweilzeitverteilung des internen Standards folgt dabei der Reaktorcharakteristik, während das Adsorptiv, durch Sorptionseffekte, abweichende Dichteverteilungen aufweisen kann. Für das Adsorptiv muss sogar von einer Überlagerung der Effekte ausgegangen werden, so dass im transienten Bereich, zwischen Beginn der Messung und Grenzyklus, zeitvariante Verhaltensweisen auftreten. In diesem Bereich ist die Änderung des Systems vom momentanen Zustand des Systems abhängig - wobei der Zustand nicht periodisch auftritt und somit

nicht über die klassische Signalanalyse beschreibbar ist.

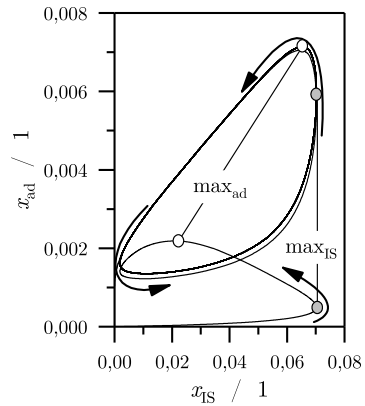
Für Adsorptionssysteme mit geringen Adsorptionsgeschwindigkeiten wird in der Regel keine vollständige Adsorption in den ersten Pulsen erreicht. Daher bricht sofort mit dem ersten Puls ein Teil des Adsorptivs durch das Adsorptionsvolumen durch. Mit jedem weiteren Puls wird die Pulshöhe ansteigen, da weiterhin die Limitierung vorliegt und zusätzlich der Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Adsorbens abnimmt. Die treibende Kraft der Adsorption verringert sich. In Abbildung 4.11 a) ist als Beispiel für einen solchen Fall das Experiment SIM55 in Zustandsraumdarstellung gezeigt. Zur Übersichtlichkeit werden keine Messpunkte dargestellt, sondern nur sehr dünne Linien, welche den Konzentrationsverlauf wiedergeben.

In dem dargestellten Verlauf sind Zahlen zur Nummerierung der Pulse angegeben. Es ist zu erkennen, dass die maximalen Werte auf der X-Achse, also die maximalen Konzentrationen des internen Standards, für alle Zyklen konstant ist. Der zeitliche Verlauf für die verglichenen Konzentrationen des internen Standards und des Adsorptivs ist anhand von Pfeilen dargestellt. Zu Beginn der Messung liegt keine der Komponenten vor. Daher startet die Darstellung im Ursprung und durchläuft, als der erste Puls den Reaktor erreicht, den ersten Zyklus. Im ersten Zyklus liegt das Adsorptiv, aufgrund der Adsorption, nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Zwischen dem ersten und zweiten Puls fällt die Konzentration beider Komponenten ab. Im zweiten Zyklus ist bereits eine höhere Konzentration des Adsorptivs feststellbar. Mit jedem weiteren Zyklus erhöht sich die Konzentration bis nach dem siebten Puls der Grenzzzyklus erreicht ist. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen internem Standard und Adsorptiv besteht. Der Grenzzzyklus ist durch den zweiseitigen Pfeil in der Abbildung dargestellt. Aus der Abbildung sind darüber hinaus die Amplitudenverhältnisse im Grenzzzyklus erkennbar. Die Konzentrationen treten ohne Phasenverschiebung auf. Das heißt, dass die Minima und Maxima der dargestellten Komponenten simultan auftreten.

Im Gegensatz hierzu ist im Simulationsexperiment SIM33 ein System mit geringer Gleichgewichtskonstante und schnellem Stofftransport dargestellt (Parameter: vgl. Abschnitt 4.5.2). Die Zustandsraumdarstellung ist in Abbildung 4.11 b) gezeigt. Anhand dieses Beispiels können die Auswirkungen des schnellen Stofftransports bei geringen Gleichgewichtskonstanten auf Phasenverschiebung und Amplitude ermittelt werden. In der Abbildung ist das deutlich verschiedene Verhalten eines solchen Systems erkennbar. Dies macht sich bereits im ersten Puls bemerkbar. Zunächst wird das Adsorptiv schnell an das Adsorbens gebunden, wodurch bei steigender Konzen-



(a) Simulationsexperiment SIM55; alle ungesättigten Pulse sind als Zyklen durchnummeriert und enden in einen Grenzzyklus.



(b) Simulationsexperiment SIM33; lokale Maxima des internen Standards (grau) und des Adsorptivs (weiß) sind gezeigt.

Abbildung 4.11.: Zustandsraumdarstellung für das Adsorptiv (Y-Achse) und den internen Standard (X-Achse) für SIM33 und SIM55 mit verlaufsbeschreibenden Pfeilen.

tration des internen Standards fast kein Adsorptiv gemessen werden kann. Diese adsorbierte Stoffmenge desorbiert jedoch bereits beim Absinken der Konzentration, was zu einem verzögerten Maximum des Adsorptivs bei fallender Konzentration des internen Standards führt. Während des zweiten Pulses läuft der Zustand des Systems bereits gegen den Grenzzzyklus. Der Grenzzzyklus wird gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen. Anhand der Pfeile ist der beschriebene Vorgang nachzuvollziehen.

Im Grenzzzyklus liegen die Maxima und Minima der Konzentrationen von internem Standard und Adsorptiv nicht zum gleichen Zeitpunkt vor. Das Maximum des Adsorptivs ist zeitlich (auf der Bahnkurve) erst nach den Extremwerten des internen Standards zu finden. Dies zeigt eine deutliche Phasenverschiebung des Systems an. Weiterhin ist ein Amplitudenabfall des Adsorptivs erkennbar. Während der Stoffmengenanteil des internen Standards im Minimum nahe an Null liegt, zeigt das Minimum des Adsorptivs einen deutlich höheren Wert im Minimum.

In Abbildung 4.12 ist zum Vergleich der Amplituden aus Simulationsexperiment SIM33 (grau), das Simulationsexperiment SIM41 (schwarz) mit einem identischen Verweilzeitsystem (identische Kesselzahl) dargestellt. Daher sind die Verweilzeitdichteverteilungen des internen Standards ebenfalls identisch und somit auch die Amplituden des internen Standards. Die Extremwerte des Adsorptivs weichen in den beiden Messungen jedoch voneinander ab, was wiederum an den Extremwerten auf der Y-Achse für die Grenzzyklen erkennbar ist. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass SIM33 eine kleinere Amplitude als das Vergleichssystem aufweist.

Das Ergebnis aus SIM41 (schwarz) zeigt im Grenzzzyklus ein nahezu lineares Verhalten zwischen internem Standard und dem Adsorptiv. Das Experiment zeichnet sich durch zwei Besonderheiten aus, die in der Abbildung durch die schraffierten Bereiche A und B dargestellt sind. Im Bereich A weicht das System vom linearen Verhalten ab. Dies ist an der kleinen Schlaufe zu erkennen, welche eine Hysterese anzeigt. Das Verhalten tritt auf, obwohl die Gleichgewichtskonstante der Adsorption deutlich höher liegt als in Experiment SIM33. Die Analyse der Daten zeigt, dass bei absinkender Gasphasenkonzentration der obere und bei steigender Gasphasenkonzentration der untere Teil der Schlaufe durchlaufen wird. In diesem Bereich ähneln sich die Systeme aus SIM41 und SIM33. Zwar weist SIM41 eine höhere Gleichgewichtskonstante auf, jedoch ist auch die Sorptionskinetik, insbesondere die Desorption, deutlich schneller. Daher wird ein kleiner Teil des Adsorptivs im Grenzzzyklus adsorbiert und desorbiert. Im Bereich B ist jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Beispielen erkennbar. Für SIM41 zeigt sich ein Durchbruchverhalten, welches auf die Sättigung des Adsorbens zurückzuführen ist. Während der erste Zyklus vollständig auf der Nulllinie liegt, schnell während des zweiten Pulses

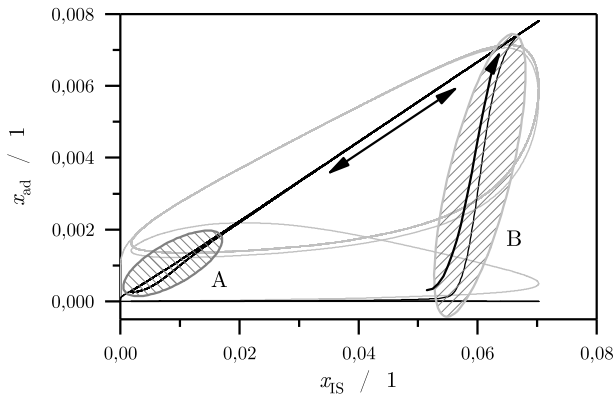


Abbildung 4.12.: Zustandsraumdarstellung für das Adsorptiv (Y-Achse) und den internen Standard (X-Achse) in den Simulationsexperimenten SIM33 (grau) und SIM41 (schwarz); Bereich A: nicht-lineares Verhalten, Bereich B: Durchbruch des Adsorptivs mit schlagartigem Anstieg.

die Konzentration schlagartig in den Grenzzzyklus. In SIM33 wird ein solcher Vorgang nicht beobachtet.

Anhand der drei gezeigten Beispielenexperimente können Systeme mit Grenzzzyklus in drei Kategorien von Adsorptionssystemen eingeteilt werden. Hierfür soll der Begriff der *Elastizität*, in Anlehnung an Feder-Dämpfer-Systeme, verwendet werden:

1. Inelastische Systeme: Diese Systeme besitzen im Grenzzzyklus einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen einem internen Standard und einer Komponente. Die Dynamik in der Gasphasenkonzentration kann von solchen Systemen nicht gedämpft werden. Dementsprechend treten weder Phasenverschiebung, noch ein Abfall der Amplitude auf.
2. Teilelastische Systeme: Diese Systeme besitzen im Grenzzzyklus geringe Abweichungen von der Linearität. Die Systeme folgen einer dynamischen Größe mit kleinen Abweichungen. In bestimmten Fällen reagieren die Systeme wie ein inelastisches System und zeigen keine Dämpfung. Es treten leichte Phasengänge auf, welche jedoch nur an einem Extremwert (Minimum oder Maximum) zu einer Phasenverschiebung führen.
3. Elastische Systeme: Diese Systeme zeigen im Grenzzzyklus ein deutlich nicht-

lineares Verhalten, welches stark von einem internen Standard abweicht. Die Dynamik von Systemen wird deutlich gedämpft. Hierbei tritt eine ausgeprägte Phasenverschiebung und ein deutlicher Amplitudenabfall auf.

Bei der Kategorisierung ist zu beachten, dass die Elastizität eines Systems von der Änderungsrate, also der Dynamik, des aufgeprägten Verhaltens und der Kapazität des Systems abhängig sind. Unterschiedliche Frequenzen können zu einer Verschiebung des elastischen Bereichs führen. Auch die Änderung der Kapazität des Adsorptionsvolumens wird Auswirkungen auf das Verhalten im Grenzyklus haben.

Aus den Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass elastische Systeme bei nichtlinearem Verhalten den Grenzyklus immer entgegen des Uhrzeigersinns durchlaufen. Dies ist eine logische Konsequenz aus der Tatsache, dass bei steigender Konzentration im Adsorptionsvolumen Stoffmenge adsorbiert und die Konzentration abgesenkt wird, während bei fallender Konzentration Stoffmenge vom Adsorbens in das Adsorptionsvolumen eintritt und die Konzentration anhebt. Aufgrund dieser Tatsache haben elastische Systeme immer eine negative Phasenverschiebung. Durch die Wechselwirkung des Adsorptivs mit dem Adsorbens tritt eine zeitliche Verzögerung auf. Daher treten die Extremwerte im Vergleich zur Verweilzeitcharakteristik, repräsentiert durch den internen Standard, zeitlich später auf.

Teil III.

Experimentelle Untersuchung

5. Material und Methoden

5.1. Überblick

Die Versuche wurden mit selbst hergestellten Katalysatoren auf Nickelbasis in einem Katalysator-Testgerät durchgeführt. Hierzu wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher Metallbeladung ohne Promotoren eingesetzt. Die Katalysatoren wurden über unterschiedliche Verfahren charakterisiert ohne eine Optimierung von Syntheseparametern durchzuführen. Im anschließenden Einsatz wurden die Katalysatoren nach einer gleichbleibenden Methode vorbereitet.

5.2. Versuchsaufbau

Für die Versuche wurde ein Katalysator-Testgerät verwendet (BelCat-M, Fa. Bel Japan Inc.), welches in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Für den Trägergasstrom sind zwei Eingänge vorgesehen (1), welche für Inertgase (He, Ar) und als H₂/Ar-Mischung verwendet werden können. Darüber hinaus sind Pulsgase und Vorbehandlungsgase über sechs Kanäle dosierbar (2), welche aus den Trägergasen oder vier zusätzlichen Gasen nach Wahl, bestehen können. Beide Gasstränge können über Nadelventile (3) eingestellt werden. Über ein 6/2-Wege-Ventil (4) kann zwischen der Vorbehandlung, unter einem der Vorbehandlungsgase (2) und der Messung mit Trägergasen (1) ausgewählt werden (siehe Fließbild). Nur wenn Ventil (4) auf eine Messung eingestellt ist kann über ein zweites 6/2-Wege-Ventil (5) eines der Vorbehandlungsgase als Pulsgas dosiert werden.

Der Trägergasstrom wird in einen Quarzglas-Reaktor (6) geleitet, welcher mittels eines elektrischen Ofens (7) beheizt werden kann. Der Ofen hat eine maximale Temperatur von 1000 °C und kann in diesem Bereich Temperaturrampen von bis zu 30 K min⁻¹ realisieren. Hierbei wird die Ofentemperatur über ein integriertes Thermoelement (Typ R, Pt13Rh-Pt) und einen Regler nach Temperaturvorgaben aus der zugehörigen Software geregelt. Innerhalb des Quarzglas-Reaktors steht ebenfalls ein Thermoelement (Typ K, NiCr-Ni) für die Bestimmung der Reaktorinnentemperatur bereit (8). Am Reaktorausgang ist eine Transfer-Leitung (9) zum Massenspektrometer (GAM200, Fa. InProcess Instruments) angeschlossen. Diese besteht aus einer Quarzkapillare (Innendurchmesser: 50 µm) und ist auf 200 °C beheizt.

Tabelle 5.1.: Verwendete Reingase und Mischungen.

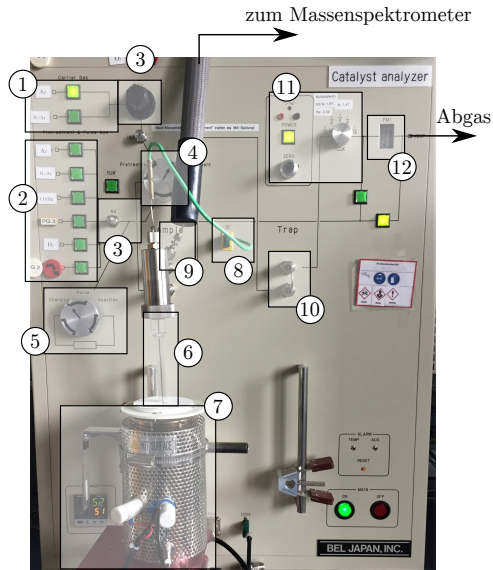
Einsatz	Gase	Lieferant	Reinheit	Bemerkung
Trägergas	Ar	Linde	5.0	-
	H ₂ 10%/Ar	Linde	5.0	Varigon [®] H10
Pulsgas	H ₂	Linde	5.0	-
	CO 10%/He	Linde	9,95 %	Kalibrierung
	CH ₄ 10%/He	Linde	9,96 %	Kalibrierung

Nach dem Reaktor wird der Trägergasstrom über einen zweiten Anschluss (10) durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) gleitet. Der TCD (11) ist in das Gerät fest integriert und arbeitet bei 100 °C. Die Empfindlichkeit des TCD kann eingestellt werden. Auch ist ein Nullabgleich über ein Präzisionspotentiometer möglich. Nach dem TCD ist außerdem der Gasdurchfluss des Trägergases und des Vorbehandlungsgases mit Hilfe eines Schwebekörperdurchflussmessers (12) messbar (bezogen auf Helium).

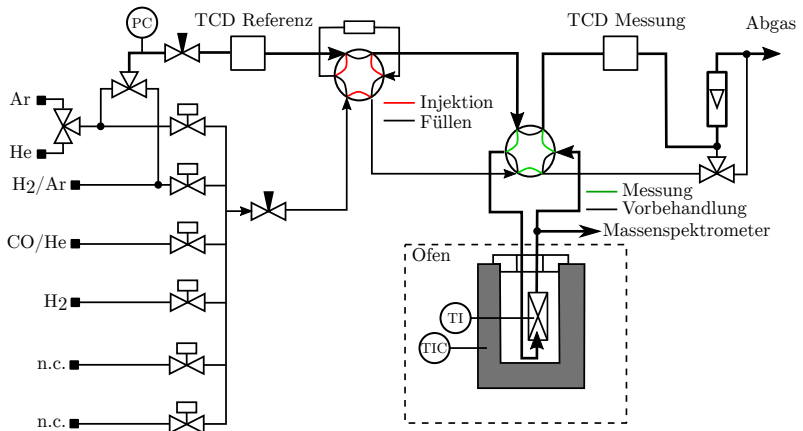
5.2.1. Gasdosierung

Die Gasdosierung erfolgt über eine Vordruckreduktion auf den notwendigen Vordruck zwischen 1 und 2 bar. Für die Versuche wurden die in Tabelle 5.1 gelisteten Gase verwendet. Für die Gase, welche zur Kalibrierung der Analytik verwendet wurden, wird ein relativer Fehler von 1 % angegeben.

Die Volumenströme der Trägergase wurden, wegen der Entzündlichkeit von H₂ im Trägergasstrom, mittels eines kontinuierlichen Blasen Zählers (Fa. Hewlett-Peckard) überprüft. Hierzu wurde der Blasen zähler an den zweiten Anschluss (10) des Katalysator teststandes angeschlossen. Die Volumenströme wurden über die Steighöhe der Blasen in dem Glasgerät anhand der benötigten Zeit für Volumina von 9 und 90 mL ermittelt. Hierbei wurden die in Tabelle 5.2 dargestellten Ergebnisse erhalten. Die Werte der 9 mL-Messreihe wurden viermal überprüft. Für die Messung des Ar-Volumenstroms wurde auf eine 9 mL-Messreihe verzichtet, da durch ungenaue Zeitnahme (mittels Stoppuhr) große Fehler im ermittelten Volumenstrom auftreten. Für den Ar-Volumenstrom wird ein geringfügig niedrigerer Volumenstrom als für die Mischung H₂/Ar erhalten. Dies ist aufgrund des geringeren Druckverlustbeiwerts bei einer festen Ventilstellung für Gase mit geringerer Dichte zu erwarten. Die Ventilstellung wurde während der Versuche konstant gelassen und der Volumenstrom nach einigen Versuchen erneut überprüft. Hierbei wurden sehr geringe Abweichungen festgestellt.



(a) Foto des Teststandes, für einzelne Elemente: siehe Text.



(b) Fließbild des Teststandes.

Abbildung 5.1.: Foto und Fließbild des verwendeten Katalysator-teststandes.

Tabelle 5.2.: Ermittelte Volumenströme der Trägergasströme und abgeleitete Mittelwerte (für 90 mL), Schwankung zeigt absolute Messabweichung nach Versuchen; Messung wurde bei durchschnittlich 25 °C und 965 hPa durchgeführt.

Messreihe	Messung Ar $\dot{V}_{\text{STP}} / \text{mL min}^{-1}$	Messung H ₂ /Ar $\dot{V}_{\text{STP}} / \text{mL min}^{-1}$
90 mL	30,45	33,08
	30,33	33,26
	30,45	33,44
	30,18	33,26
9 mL		33,26
		32,91
		32,73
Mittelwert	30,35 ± 0,25	33,26 ± 0,22

5.2.2. Reaktor

Als Reaktor wurde eine modifizierte Form des Standardreaktors (6) des Katalysator-Teststandes verwendet. Dieser Reaktor besitzt drei Quarzglasröhren, welche ineinander angeordnet sind. Eine schematische Zeichnung der Einspannung mit den drei Standardröhren ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dort sind auch die wichtigen Dichtungen, außerhalb der Temperatureinflusszone, sowie Ein- und Auslass des Gases dargestellt.

In der innersten Röhre sitzt ein Thermoelement (8), welches zur Messung der Temperatur am Katalysator eingesetzt werden kann. Die Röhre hat einen Außendurchmesser von 4 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die mittlere Röhre wurde, von einer offenen Röhre in eine abgeschlossene Röhre mit punktförmigen Gasdurchlässen am Boden modifiziert. Hierdurch sollten die Strömungseigenschaften in der Katalysatorprobe verbessert werden. Die Röhre hat einen Außendurchmesser von 7 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Gasdurchlässe wurden am unteren Ende der Röhre mit jeweils 1 mm Durchmesser durch Bohrungen eingebracht. Das Einfüllen des Katalysators erfolgte von oben in die Röhre und wurde mit Hilfe von Quarzglaswolle (Fa. Rubotherm) ca. 1 bis 2 mm oberhalb der Gasdurchlässe positioniert. Eine zweite Schicht der Quarzglaswolle wurde oberhalb der Katalysatorprobe eingebracht, so dass die Katalysatorprobe fixiert werden konnte. Die beschriebene Anordnung ist ebenfalls in Abbildung 5.2 als Foto dargestellt. Die dritte Röhre aus Quarzglas ist unten abgeschlossen und wurde als äußerste Hülle des Reaktors verwendet. Die Röhre hat einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Wandstärke von

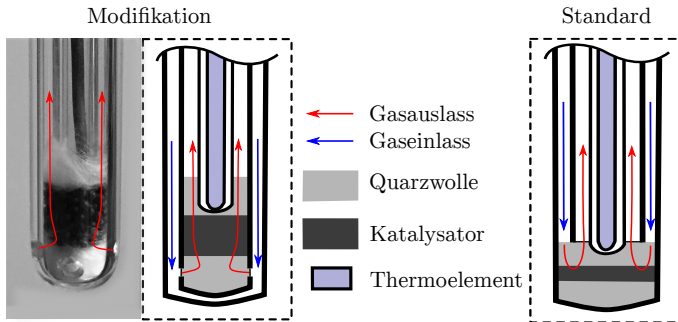


Abbildung 5.2.: Modifikation des Reaktors und Lage der Katalysatorprobe im modifizierten Reaktor durch Änderung des zweiten Innenrohrs (links); schematische Abbildung des Reaktors in der Standardausführung nach [200] (rechts).

1 mm. Die dritte Röhre wurde so weit über die zweite Röhre geschoben, dass nur ein sehr kleiner Zwischenraum vorhanden war. Hierdurch entstand zwar ein sehr kleines Totvolumen, was jedoch durch freie Diffusion relativ gut zugänglich ist.

Der Gasstrom wird in den Zwischenraum zwischen der äußeren und mittleren Röhre eingebracht. Anschließend passiert der Gasstrom das Katalysatorbett und wird im Zwischenraum der mittleren und der innersten Röhre abgeführt. Insgesamt zeichnet sich der Reaktor durch die Eigenschaft als Gegenstromwärmetauscher aus. Dabei wird der eintretende Gasstrom durch die außen liegende elektrische Heizung (7) und dem austretenden Gasstrom zwischen den inneren Röhren aufgeheizt.

Die Länge der Katalysatorschüttung liegt, je nach Probenmasse, zwischen 1,5 und 7 mm. Bei den verwendeten Volumenströmen und unter Annahme einer Schüttporosität von 0,5 werden sehr geringe Verweilzeiten im Katalysatorbett erreicht. Diese liegen bei 200 °C zwischen ca. 15 und 80 ms und für 300 °C zwischen ca. 8 und 40 ms.

5.2.3. Analytik

Zur Analyse der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer GAM200 (Fa. InProcess Instruments) verwendet. Zur Verstärkung des Signals wurde mit einem Sekundärelektronen-Multiplier (SEM) bei 1200 V mit einer 360-fachen Verstärkung gearbeitet. Das Massenspektrometer arbeitet mit einer Wolfram-Ionenquelle und wurde mit einer Kathodenspannung von 70 V betrieben.

Tabelle 5.3.: Zu analysierende Komponenten mit nominaler Masse und tatsächlichem Messpunkt.

	nominale Masse	Messung	Bemerkung
H ₂	2	2,19	
He	4	4,03	
CH ₄	15	15,09	Fragmentanalyse, Hauptmasse: 16
H ₂ O	18	18,13	Fragmente bei 17 und 16
CO	28	28,16	Fragmente bei 16 und 12
CO ₂	44	44,08	Fragmente bei 16 und 28

Für die Analyse der Gaszusammensetzung wurde im MID-Modus (Mass-Ion-Detection-Mode) gearbeitet, welcher zunächst nicht quantitativ ist. Um eine geringe Analysezeit von ca. einer Sekunde zu erreichen, wurden 6 unterschiedliche Massen analysiert. Da die Beschränkung auf sechs Massen zum Erreichen der Analysezeit von 1 Hz nicht ausreichend war, wurde die Analysedauer auf den charakteristischen Massen 2 amu (H₂) und 44 amu (CO₂) zusätzlich verringert. Dies verursacht ein leicht erhöhtes Rauschsignal für die Messung der beiden Komponenten. Für die MID-Messung wurden die in Tabelle 5.3 dargestellten Massen für die jeweiligen Komponenten verwendet. Der quantitative Nachweis der Komponenten CO und CH₄ wurde über Kalibrierungen sichergestellt (siehe Tab. 5.1).

5.3. Verwendete Katalysatoren

5.3.1. Herstellung

Die Nickelkatalysatoren wurden aus Nickelnitrathexahydrat (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O, 98 % Fa. Sigma Aldrich) und Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃, $d_{50} = 800 \mu\text{m}$, "Tonerde-Kugeln 0.8/160", Fa. Sasol Germany GmbH) hergestellt. Die Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung wurden über *incipient wetness impregnation* (IWI) hergestellt. Der nominelle Metallgehalt nach Synthesevorschrift wurde hierbei mit 2, 5, 10 und 15 % eingestellt.

Zunächst wurde das Nickelnitrat mit dem zusätzlichen Wasser, abgedeckt im Trockenschrank, für 30 min bei 80 °C erhitzt bis sich das Metallsalz vollständig gelöst hat. Der Träger wurde ebenfalls bei 80 °C für 30 min getrocknet. Im Anschluss wurde der getrocknete Träger mit der Metallsalzlösung homogen vermischt. Zur Synthese wurden die in Tabelle 5.4 gelisteten Einwaagen verwendet. Der Behälter wurde verschlossen und in einem Ölbad für 12 h bei 80 °C temperiert. Hierbei wurde der Behäl-

Tabelle 5.4.: Einwaagen der Ausgangsstoffe und nomineller Nickelgehalt der synthetisierten Katalysatoren.

Material	2%-ig	5%-ig	10%-ig	15%-ig
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	12,03 g	30,08 g	2,51 g	3,76 g
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	117,60 g	114,01 g	4,50 g	4,25 g
H_2O	49,28 g	40,93 g	1,14 g	0,55 g
Nickelgehalt	2,00 %	5,00 %	10,01 %	15,00 %

ter mehrfach leicht per Hand geschüttelt. Im Anschluss wurde der Behälter geöffnet und das Wasser bei ca. 65 °C langsam über 16 h abgedampft um eine erhöhte Nickelbeladung am äußersten Rand der Partikel entgegenzuwirken [201]. Nach diesem Vorgang lag der Katalysatorvorläufer vor und zeigte ein homogenes Fließverhalten.

Der Katalysatorvorläufer wurde im Anschluss in Kalzinierschalen aufgeteilt, so dass eine homogene Bedeckung der Schalen vorlag. Die Kalzinierung wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator in den Schalen langsam auf 50 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für einige Zeit gehalten und im Anschluss mit einer Rampe von 0,5 K min⁻¹ auf 300 °C erhitzt. Dort wurde die Temperatur für 36 h gehalten und im Anschluss abgekühlt. Die geringe Kalzinierungstemperatur soll eine höhere Oberfläche bereitstellen [202] und eine Bildung von schwer reduzierbaren Nickel-Aluminium-Spinellen verhindern [155, 203]. Die so synthetisierten Katalysatoren wurden in abgeschlossenen Gefäßen bei Umgebungsbedingungen bis zum Einsatz aufbewahrt.

5.3.2. Charakterisierung

Zur Bestimmung der tatsächlichen Metallbeladung von stichprobenartig abgewogenen Katalysatorproben kam für die unkalzinierten Katalysatoren mit 10 und 15% Nickelbeladung eine thermogravimetrische Analyse (TGA) zum Einsatz. Die TGA wurde mit 20 K min⁻¹ in einem 50 mL min⁻¹ Argon-Strom bis 900 °C durchgeführt. Die TGA zeigte das klassische Verhalten für die Nickelnitrat-Zersetzung [204]. Die hierbei ermittelten Massenabnahmen betragen 61,74 bzw. 61,35 % (siehe Anhang Abb. A.2). Dies ist eine um ca. 12,65 bzw. 12,26 % geringere Massenabnahme als für das Hexahydrat erwartet. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass während des Abdampfens von Wasser bereits eine Umwandlung des Hexahydrats in das Tetrahydrat erfolgt (theoretischer Wert: 12,38 %, vgl. [204]). Weiterhin zeigt das Ergebnis, dass die tatsächliche Metallbeladung mit dem theoretisch ermittelten Wert gut übereinstimmt.

Tabelle 5.5.: Gemittelter Metallgehalt und absolute Abweichung von jeweils fünf Proben des 2 und 5%-igen Nickelkatalysators; Bestimmung mittels ICP-OES.

Probennummer	2%-ig	5%-ig
1	2,095 %	5,293 %
2	2,116 %	5,334 %
3	2,095 %	5,522 %
4	2,134 %	5,360 %
5	2,125 %	5,339 %
Mittelwert	$2,113 \pm 0,021$ %	$5,370 \pm 0,152$ %

Zur Bestimmung der Metallbeladung der kalzinierten Katalysatoren mit 2 und 5 % Metallbeladung wurden Messungen mit einem Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Hierzu wurden die kalzinierten Proben zunächst stichprobenartig in repräsentative Probenmassen von 50 mg abgewogen. Die 50 mg wurden jeweils mit 8 mL Flußsäure, und je 2 mL Salpeter- und Salzsäure aufgeschlossen. Hierzu wurde die Mischung über 20 min erhitzt bis der Feststoff vollständig gelöst war. Im Anschluss wurde der erhaltene Aufschluss auf 50 mL aufgefüllt und analysiert. Die auf die Trockensubstanz bezogenen Gehalte an Nickel sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Hierbei weisen die leicht erhöhten Nickelgehalte auf eine unvollständige Trocknung des Trägers vor der Mischung mit dem Metallsalz hin. Der Wassergehalt des Trägers nach dem Trocknen liegt bei ca. 5 %.

Die Katalysatoren weisen zwei Reduktionsbereiche auf, welche mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) ermittelt wurden. Hierzu wurden die Katalysatoren in einem H_2 -Ar-Gasstrom (33 mL min^{-1} STP, $y_{\text{H}_2}=10\%$) mit einer kontinuierlichen Rampe von 10 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 850°C erhitzt. Es bildet sich das typische Profil eines nicht-promotierten Ni/ γ - Al_2O_3 -Katalysators aus (siehe Abb. A.1, vgl. [155–157, 203, 205]). Dieser zeigt einen Peak bei ca. 250°C durch die Reduktion von NiO (vgl. 220°C bei [205]), gefolgt von einem Minimum zwischen 350 und 400°C und einem breiten Signal bis zur Endtemperatur. Nach dem Minimum weist die TPR einen zweiten, breiteren Peak bei ca. 600°C auf, welches der Reduktion eines Mischoxids NiAl_2O_4 zugeschrieben wird (ca. 790°C bei [205]). Dieses Mischoxid ist schlecht reduzierbar, was anhand einer Reduktionsuntersuchung bestätigt wurde. Es wurde aber festgestellt, dass eine Reduktion in reinem H_2 für 12 h bei 350°C einen Bereich bis 450°C abdeckt. Bis zu dieser Temperatur wird in

einer zweiten TPR kein Wasserstoffverbrauch gemessen.

Für Vergleichszwecke wurden Katalysatorproben zermahlen und mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) analysiert. Aus dieser Untersuchung konnte jedoch keine repräsentative Größe der Nickelkristallite ermittelt werden. Auch sind die Bilder wegen fehlenden Kontrasts nur bedingt für eine repräsentative Auswertung geeignet. Für einzelne Bilder von separierten Partikeln wurden in Stichproben Kristallitgrößen zwischen 2 und 15 nm ermittelt. Größere Kristallite konnten aufgrund von Überlappungen nicht einwandfrei identifiziert werden. Auch scheinen die Bruchstücke im Submikrometerbereich keine ausreichend homogene Mischung zu besitzen. Zwei beispielhafte Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt.

5.4. Voruntersuchung

5.4.1. Dosierung und Kalibrierung über Probenschleife

Mit jeder Injektion des Probenschleifeninhalts von 1 cm^3 wird eine Stoffmenge von ca. $39 \mu\text{mol}$ in den Trägergasstrom dosiert. Hierzu wird die Probenschleife zunächst mit dem Pulsgas gespült. Durch das Spülen baut sich ein dynamischer Druck über die Rohrleitungen auf, welcher die injizierte Stoffmenge beeinflussen kann. Daher muss vor der Injektion zunächst das Gas in der Probenschleife equilibriert werden. Die Zuleitung des Pulsgases wird geschlossen und der Druck baut sich auf Umgebungsdruck ab. Hierdurch kann eine Änderung der dosierten Stoffmenge in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck angenommen werden. Die Abweichung der dosierten Stoffmenge durch Schwankungen des Umgebungsdrucks liegen im Bereich von 1,5 %.

Auch beeinflusst die Temperatur der Probenschleife die injizierte Stoffmenge. Da die Probenschleife nicht thermostatisiert ist, muss mit einer leichten Veränderung der dosierten Stoffmenge ausgegangen werden. Die Abweichung der dosierten Stoffmenge unter Temperatureinfluss zwischen $18 \text{ }^\circ\text{C}$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt im Bereich von 2 %.

Zur Kalibrierung der Komponenten CO und CH_4 wurden einzelne und mehrfache Pulse in das System injiziert und mittels Massenspektrometer im MID-Modus analysiert. Die Kalibrierung erfolgte durch Integration der gemessenen Signale (Gl. (5.1)), nach der Subtraktion des Offsets, auf den Massen 4, 15 und 28 amu. Durch die Verwendung dieser Massen tritt keine Überlagerung von Fragmenten der ionisierten Teilchen auf. Das He-Signal auf der Masse 4 amu wurde als Referenz für die Umrechnungsfaktoren $F_{i,\text{He}}$ festgelegt. Die Festlegung ermöglicht es, alle Signale auf

Tabelle 5.6.: Ermittelte Faktoren zur Quantifizierung von CO und CH₄ .

CO Kalibrierung		CH ₄ Kalibrierung	
$F_{\text{CO,He}}$	Bemerkungen	$F_{\text{CH}_4,\text{He}}$	Bemerkungen
0,5364	Einzelpuls	0,5408	Einzelpuls
0,5283	Einzelpuls	0,5334	Einzelpuls
0,5330	zwei Pulse	0,5485	Einzelpuls
0,5342	zwei Pulse	0,5387	Einzelpuls
0,5329	zwei Pulse	0,5404	drei Pulse
0,5373	zwei Pulse	0,5389	zehn Pulse
$F_{\text{CO,He}} = 0,5337$		$F_{\text{CH}_4,\text{He}} = 0,5401$	

den unterschiedlichen Massen auf das He-Signal zu beziehen.

$$F_{i,\text{He}} = \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} \left(\frac{S_i(t)}{S_{\text{He}}(t)} \right) dt \quad (5.1)$$

Es wurden für Einzelpulse und Mehrfachdosierungen die in Tabelle 5.6 gezeigten Ergebnisse erhalten. Durch die Kalibrierung ist es möglich, das Edukt und das Zielprodukt über den Kohlenstoff zu bilanzieren.

5.4.2. Umschaltcharakteristik

Zur Untersuchung des Umschaltverhaltens bei wechselnder Dosierung der zwei Reaktanden H₂ und CO wurden Vorversuche durchgeführt. Ziel sollte es sein, die Reaktanden in kurzem Abstand nacheinander durch Umschalten zwischen Pulsgas und Trägergas oder durch die kurz aufeinanderfolgende Injektion von zwei Pulsen abwechselnd zu dosieren.

In Vorversuchen wurde beim Umschalten zwischen Puls- und Trägergas (Schaltung am 6/2-Wege-Ventil Messung/Vorbehandlung) keine Möglichkeit gefunden, eine definierte Umschaltcharakteristik einzustellen. Die zweite Möglichkeit zur wechselnden Dosierung von zwei Reaktanden ist das Umschalten des Pulsgases und die Aufgabe der Reaktanden mittels Probenschleife. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass ein Austausch des Pulsgases, durch die kombinierte Zuleitung aller Pulsgase (Leitung zwischen Schaltventil und Probenschleife), eine gewisse Zeit benötigt. Dieses Ergebnis wurde aufgrund von Gaswechseln festgestellt, bei denen das Pulsgas von einer H₂/Ar-Mischung auf das Trägergas gewechselt wurde. Es wurde ein Puls mit dem Pulsgas H₂/Ar in den Trägergasstrom injiziert. Direkt nach der Injektion wurde das Pulsgas von H₂/Ar auf das Trägergas umgestellt. Nach der Umstellung wurde

Tabelle 5.7.: Umschaltcharakteristik des Pulsgases für unterschiedliche Spülzeiten zwischen den injizierten Pulsen, Injektion von H₂/Ar zu Beginn der jeweiligen Messung; Die Nullpunkte liegen bei -31 mV (Ar) und 0 mV (He).

Trägergas Ar		
Zeit / s	Signal TCD / mV	Signalstärke / %
0	1680	100
80	1560	92,99
260	510	31,62
560	44	4,38
860	-21	0,58
1160	-29	0,12
Trägergas He		
0	2418	100
120	1670	69,07
300	564	23,33
600	94	3,89
900	18	0,74
1200	9	0,37

gewartet und ein zweiter Puls mit dem Trägergas injiziert. Hierbei konnte in Vorversuchen, nach 5 min Spülzeit zwischen den Pulsen nach wie vor ein Signal am TCD gemessen werden.

Durch Versuche mit Injektionen nach unterschiedlichen Wartezeiten zwischen den Pulsen wurde die mindestens notwendige Spülzeit ermittelt. Die Versuche wurden sowohl für He, als auch für Ar als Trägergasstrom durchgeführt. In den Versuchen wurden die in Tabelle 5.7 dargestellten Ergebnisse ermittelt. Anhand der abklingenden Signalstärke kann erkannt werden, dass für eine geringe Verunreinigung des Pulsgases ($\ll 1\%$) mindestens 15 min Abstand zwischen den Injektionen liegen müssen.

5.4.3. Adsorptionskapazität

Mittels Pulschemisorption, nach dem beschriebenen Verfahren, wurden unterschiedliche Mengen an Katalysator analysiert. Die Katalysatorproben wurden nach dem beschriebenen Verfahren in die Versuchsapparatur eingefüllt. Nach einer Inertisierung der Atmosphäre in der Apparatur durch He bei Umgebungstemperatur, wurde die Reduktion unter H₂ mit einer Temperaturrampe von 10 K min⁻¹ gestartet. Im Anschluss wurde der Katalysator in reinem H₂ bei 350 °C über Nacht reduziert und

Tabelle 5.8.: Ermittelte massenspezifische Adsorptionskapazitäten n_S in $\mu\text{mol g}^{-1}$ der unterschiedlichen Katalysatoren mit Mittelwert und Streuung.

2%-ig	5%-ig	10%-ig	15%-ig
11,11	91,79	247,02	386,37
8,97	73,56	238,82	341,19
14,87	89,82	260,75	349,82
5,93	83,50		350,43
16,54	88,04		363,00
Mittelwert und Abweichung			
11,48 ± 3,52	85,34 ± 8,60	248,87 ± 9,05	358,16 ± 15,73
Vergleichswerte aus der Literatur [37, 206]			
16,3	134	247	357

im Anschluss unter He bei 400 °C für eine Stunde ausgeheizt und auf die Adsorptionstemperatur von 50 °C abgekühlt.

Für die Katalysatoren wurde in unterschiedlichen Versuchen die Adsorptionskapazität n_S mit der in Abschnitt 3.1.2 dargestellten Methode ermittelt. Hierbei stellte sich heraus, dass trotz des homogenen Metallgehalts, bestimmt durch ICP-OES, unterschiedliche spezifische Adsorptionskapazitäten für die jeweiligen Katalysatorproben auftreten. Zur Bestimmung abhängiger Größen wurde in den Versuchen daher die mittlere Adsorptionskapazität angenommen. Eine Zusammenstellung der verwendeten Katalysatoren ist in Tabelle 5.8 dargestellt. Anhand der Abweichung ist auch die relative Unsicherheit der hieraus ermittelten Daten erkennbar. Der Katalysator mit 10% Nickelgehalt wurde in den Hauptexperimenten nicht verwendet. Daher wurden dort nur drei Messungen durchgeführt. Insgesamt zeigen die Angaben eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren. Beispielsweise ermitteln *Bartholomew und Pannell* für 3, 9 und 14%-ige Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren Werte von 134, 247 und 357 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [37]. Diese ermittelten Werte wurden in drei Versuchsdurchläufen mit einer Abweichung von $\pm 15\%$ bestimmt. Der 2%-ige Katalysator zeigt eine sehr geringe Adsorptionskapazität, welche in der Größenordnung auch in der Literatur für einen vergleichbaren Katalysator zu finden sind [206].

5.5. Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden unterschiedliche Massen der Katalysatoren eingesetzt. Zum besseren Verständnis der gewählten Katalysatormassen ist in Abbildung 5.3 der Quotient aus massenspezifischer Adsorptionskapazität n_S und dosierter Stoffmenge

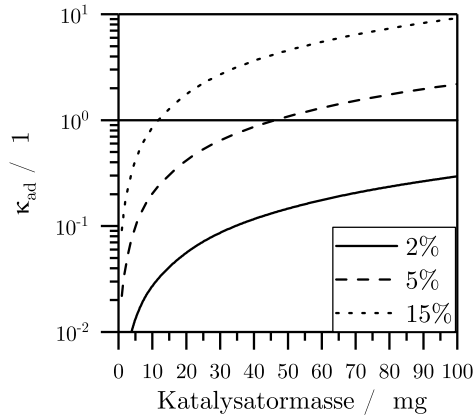


Abbildung 5.3.: Verhältnis von Adsorptionskapazität zu dosierter Stoffmenge in einem Puls κ_{ad} für die drei genutzten Katalysatoren in Abhängigkeit von der Katalysatormasse.

CO pro Puls $n_{\text{SL,CO}}$ über den Probenmassen m_{kat} aufgetragen. Der Quotient wird als Einsatzverhältnis κ_{ad} über Gleichung (5.2) erhalten.

$$\kappa_{\text{ad}} = \frac{n_{\text{S}} \cdot m_{\text{kat}}}{n_{\text{SL,CO}}} = \frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{SL,CO}}} \quad (5.2)$$

Hierbei wird deutlich, dass der 5%-ige Katalysator, für eine Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der dosierten Stoffmenge und der Adsorptionskapazität n_{ad} gut geeignet ist, da er im Übergangsbereich zwischen einer Unter- und einer Überdosierung liegt (Äquivalenz bei $\kappa_{\text{ad}} = 1$).

Die Katalysatorproben wurden für die Versuche, entsprechend der Adsorptionsmessungen, vorbehandelt. Im Anschluss wurde die Probe unter Reaktionsgas auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Dies erfolgte durch Überprüfung der Temperatur im Katalysatorbett. Nachdem die Temperatur eingestellt war ($\Delta T \ll 0,1 \text{ K min}^{-1}$), wurde die Analyse des Gasstromes durch das Massenspektrometer gestartet. Während der Überprüfung des Massenspektrometersignals wurde das Pulsgas zum Spülen der Probenschleife eingeschaltet. Hierdurch war es möglich, Leckagen zu identifizieren, was jedoch in keinem Versuch auftrat. Anschließend konnte das Massenspektrometer für die Aufzeichnung der Daten vorbereitet werden. Die Arbeitsschritte wurden ab diesem Zeitpunkt mit einer Stoppuhr durchgeführt, um alle Abläufe möglichst exakt gleich durchzuführen.

Bei einem Wechsel der Reaktionstemperatur wurde wie oben beschrieben verfahren. Die Temperaturwechsel erfolgten, soweit möglich alternierend, durch Erhöhung und Absenken (z.B. $220\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 280\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 240\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). So sollten, bei einer möglichen reversiblen Desaktivierung bei der zuvor eingestellten Temperatur, Effekte aus vorhergehenden Messungen ausgeschlossen werden. Der neue Versuchspunkt wurde hierbei mit der bereits zuvor beschriebenen Sorgfalt vorbereitet.

Nachfolgend sind die wesentlichen Standardvorgehensweisen bei der Versuchsdurchführung dargestellt. Teilweise wurde von den dargestellten Standardschritten abgewichen, was bei den jeweiligen Ergebnissen vermerkt ist.

5.5.1. Pulsreaktionen

Die Pulsreaktionen wurden in H_2/Ar als Trägergasstrom durchgeführt. Als Pulsgas wurde CO/He verwendet. Als Reaktionstemperaturen wurde der Bereich zwischen $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgewählt. Jeder Versuch wurde nach getakteten Schritten durchgeführt (Schritte sind bezeichnet).

Der Versuch wurde mit Start der MID-Messung des Massenspektrometers begonnen (Start MID Messung). Nach 60 s wurde das Pulsgas zur Equilibrierung der Probenschleife ausgeschaltet (Pulsgas: aus). Nach weiteren 10 s wurde das Pulsgas durch definiertes aber kurzes Drehen am Handgriff in den Trägergasstrom injiziert (Pulsgas: Injektion). Dabei wurde auf geringe Schaltzeiten geachtet (Schaltzeit $\ll 1\text{ s}$). Es wurde 20 s gewartet und im Anschluss die Probenschleife auf den Ausgangszustand zurückgeschaltet (Pulsgas: Befüllung). Ein weiterer Schaltvorgang nach 10 s schaltete das Pulsgas zur Spülung der Probenschleife wieder ein (Pulsgas: ein). Nach diesem Vorgang wurde bis zu einer Messzeit von 15 min abgewartet und dann die Messung beendet.

Bedingt durch die manuelle Umschaltung und den manuellen Start der Stoppuhr wurden die Schaltzeiten nicht exakt eingehalten. Die Versuche weisen daher durchführungsbedingt absolute zeitliche Abweichungen von ungefähr einer Sekunde auf.

5.5.2. Pulsserien

Die Pulsserien wurden in H_2/Ar als Trägergasstrom durchgeführt. Als Pulsgas wurde wieder CO/He verwendet. Die Versuche wurden bei Reaktionstemperaturen von 200, 220, 240 und $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Da die Beschreibung des Ablaufs sehr umfangreich wäre, sind die Durchführungen der Versuche nachfolgend in Form von Struktogrammen (Nassi-Shneiderman-Diagramm, nach DIN66261) dargestellt. In Abbildung 5.4

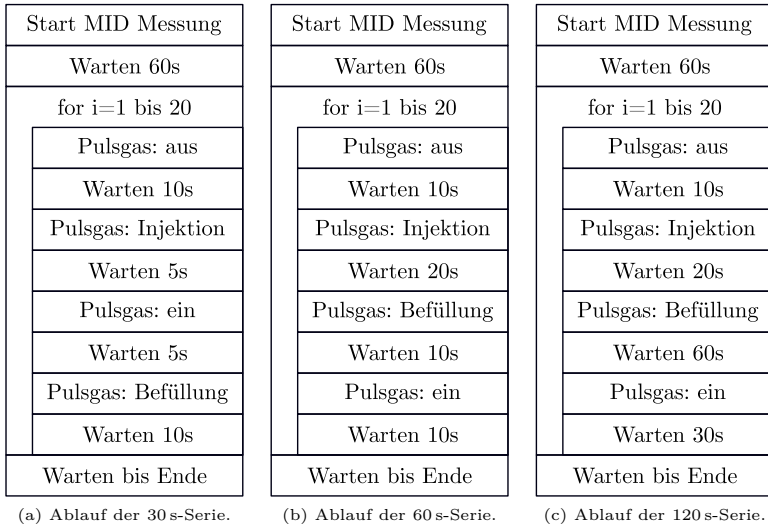


Abbildung 5.4.: Ablauf der Durchführung für die gleichmäßig dosierten Pulsserien.

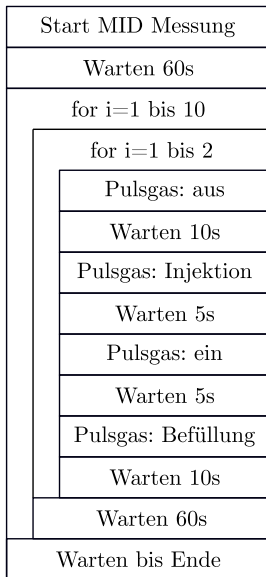
sind die Durchführungen der gleichmäßig dosierten Pulsserien und in Abbildung 5.5 die Durchführung der ungleichmäßig dosierten Pulsserien dargestellt.

Bei der Durchführung wurde darauf geachtet, dass eine ausreichende Zeit zur Injektion und zum Spülen der Probenschleife gesichert war. Daher wurde für die 30 s-Serie und die beiden ungleichmäßigen Dosierungen eine veränderte Schaltfolge eingesetzt. Dieses Vorgehen war aufgrund der manuellen Bedienung notwendig, da nicht mehrere Schaltvorgänge zeitgleich durchgeführt werden konnten.

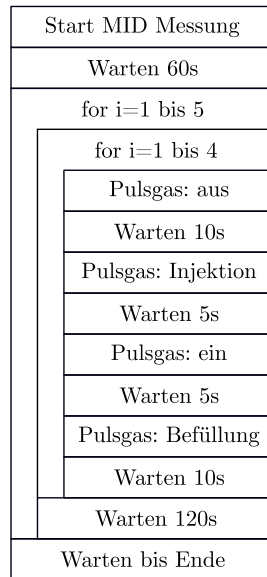
Es wurden darüber hinaus direkte Vergleichsmessungen zwischen Pulsreaktionen und Pulsserien durchgeführt. Es wurde zunächst ein Puls nach dem beschriebenen Vorgehen der Pulsreaktionen in das System injiziert. Nach 15 min Wartezeit folgte eine 60 s-Pulsreihe, die wie beschrieben durchgeführt wurde.

5.5.3. Konsekutive Reaktandendosierung

Die Versuche zur konsekutiven Reaktandendosierung wurden analog zum Vorgehen bei der Durchführung von Pulsreaktionen und Pulsserien durchgeführt. Als Träger-



(a) Ablauf der ungleichmäßigen 120 s-Serie.



(b) Ablauf der ungleichmäßigen 240 s-Serie.

Abbildung 5.5.: Ablauf der Durchführung für die ungleichmäßig dosierten Pulsserien.

gas wurde Argon gewählt. Zunächst wurde ein Puls CO/He nach der beschriebenen Vorgehensweise in das System injiziert. Jedoch wurde beim Wiedereinschalten des Pulsgases (Pulsgas: ein), nach der Injektion des Pulses, reiner Wasserstoff gewählt. Unter anhaltendem Spülen der Probenschleife mit dem neuen Pulsgas wurde 15 min abgewartet und dann eine 60 s-Serie nach dem oben beschriebenen Schema durchgeführt. Abweichend von dem beschriebenen Schema wurden jedoch nur zehn Wiederholungen der Injektion vorgenommen.

Es wurden temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR) mit adsorbiertem CO in einem H₂/Ar-Trägergasstrom durchgeführt. Hierbei wurden die Katalysatoren auf zwei unterschiedliche Arten vorbehandelt.

Bei einer einfachen Untersuchung mittels TPSR wurde zunächst der Katalysator durch Puls-chemisorption bei ca. 50 °C mit CO beladen. Hierbei wurde als Pulsgas CO/He und als Trägergas Argon verwendet. Nach der Chemisorption wurde auf einen H₂/Ar-Trägergasstrom umgeschaltet und mit einer Temperaturrampe von 10 K/min die Probe bis zur Zieltemperatur erhitzt. Bei der Zieltemperatur, die entweder bei 450 °C oder 850 °C lag, wurde die Temperatur für mindestens 30 min gehalten. Im Anschluss wurde unter Inertgas abgekühlt.

Im Falle der Probe mit 84 mg des 10%-igen Katalysators wurde nach der üblichen Vorbehandlung die Probe auf 300 °C in Argon temperiert. Nach der Einstellung der Temperatur wurde das Vorbehandlungsgas auf CO/He umgeschaltet. Unter diesen Bedingungen wurde der Katalysator für ca. 90 min vorkonditioniert. Anschließend wurde auf eine Messung mit Argon als Trägergas umgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es folgte eine CO-Chemisorption mittels CO/He als Pulsgas. Nach dieser Chemisorption wurde eine TPSR mit den oben genannten Bedingungen durchgeführt. Die so durchgeführten Versuche werden als *CO-Reduktion* bezeichnet.

6. Pulsreaktionen

6.1. Signalverarbeitung und Deklaration

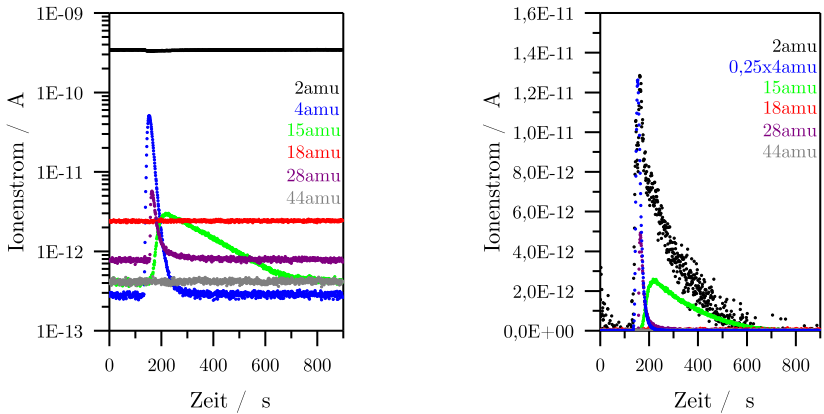
Die Signalverarbeitung wird mit der Bereinigung der Rohdaten für jede analysierte Masse möglich. Hierzu wird der Ionenstrom $I_{i,\text{roh}}(t)$ der Masse bzw. Komponente i zu jedem Zeitpunkt t um den Offset zu Beginn der Messung, zwischen 0 und 80 s mit N Datenpunkten, bereinigt (Glg. (6.1)). Dieser Offset wird vom Ionenstrom der Rohdaten der jeweiligen Komponente für jeden Zeitpunkt abgezogen. Für die Messung auf 2 amu wird zusätzlich der erhaltene Wert invertiert (Glg. (6.2)), da das dort gemessene H_2 verbraucht wird.

$$I_{i,\text{offset}} = \frac{1}{N} \sum_{t=0 \text{ s}}^{80 \text{ s}} I_{i,\text{roh}}(t) \quad (6.1)$$

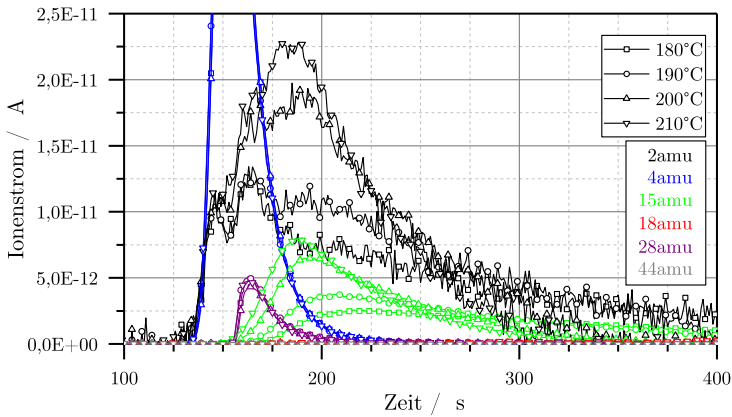
$$I_i(t) = I_{i,\text{roh}}(t) - I_{i,\text{offset}} \quad (6.2)$$

Die Aufbereitung der Daten kann anhand von Abbildung 6.1 nachverfolgt werden. Aus den Rohdaten, dargestellt in Teildiagramm a), werden bereinigte Daten erhalten, welche in Teildiagramm b) dargestellt sind. Die Invertierung des Signals auf der Masse 2 amu wird hierbei in einen Signalwert mit positivem Ausschlag umgewandelt. Während in den Rohdaten nur eine diffuse Änderung bei einem Ionenstrom von ca. $3,5 \times 10^{-10}$ A erhalten wird, weist das bereinigte Signal eine Größe im Bereich der restlichen Ionenströme auf. Die Signalauswertung kann im Anschluss für jede analysierte Masse fortgesetzt werden. Wie in Teilabbildung c) zu sehen ist, weisen die unterschiedlichen Signale eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit auf. Die Temperaturabhängigkeit des jeweiligen Signals kann integral analysiert werden, oder es wird die Zeitabhängigkeit des Signals analysiert.

Aus den bereinigten Daten kann im Anschluss das mittlere Signal (Glg. (6.3)) oder die Gesamtfläche des Signals (Glg. (6.4)) über die gesamte Messzeit bestimmt werden. Hierbei ist in Glg. (6.4) Δt der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgende Messpunkten. Über das Signal auf 4 amu kann jeder andere Ionenstrom in ein Verhältnis mit dem internen Standard Helium gesetzt werden (Normierung mit Glg. (6.5)). Die Methanausbeute A_{CH_4} und der Umsatz an CO U_{CO} kann durch



(a) Rohdaten des Ionenstroms für alle analysierten Massen aus Messung B 54 mg bei 180 °C Reaktionstemperatur.
 (b) Bereinigte Daten (inkl. Invertierung von Signal auf 2 amu) aus der gleichen Messung in linearer Auftragung der Ionenströme.



(c) Ausschnitt des transientes Messsignals bei 180, 190, 200 und 210 °C für alle Komponenten.

Abbildung 6.1.: Signalaufbereitung und Vergleich ausgewählter transienten Signale bei niedrigen Temperaturen aus der Pulsreaktion in der Versuchsreihe B 54 mg.

Vergleich des normierten Signals mit dem Faktor aus der Kalibrierung (siehe Tabelle 5.6) sofort bestimmt werden (Glg. (6.6)). Diese Vorgehensweise entspricht einer integralen Auswertung des Signals.

$$\bar{I}_i = \frac{1}{N} \sum_{t=0 \text{ s}}^{\text{Ende}} I_i(t) \quad (6.3)$$

$$\text{oder: } \tilde{I}_i = \sum_{t=0 \text{ s}}^{\text{Ende}} (I_i(t) \cdot \Delta t) \quad (6.4)$$

$$f_{i,\text{He}} = \frac{\bar{I}_i}{I_{\text{He}}} = \frac{\tilde{I}_i}{\widetilde{I_{\text{He}}}} \quad (6.5)$$

$$A_{\text{CH}_4} = \frac{f_{\text{CH}_4,\text{He}}}{F_{\text{CH}_4,\text{He}}} \text{ bzw. } U_{\text{CO}} = 1 - \frac{f_{\text{CO},\text{He}}}{F_{\text{CO},\text{He}}} \quad (6.6)$$

Aus dem Bezug des zeitlichen Signalverlaufs $I_i(t)$ auf die Gesamtfläche des Signals \tilde{I}_i kann sofort die Dichtefunktion $E_i(t)$ (Glg. (6.7)) der Komponente i , wie auch die Summenfunktion $F_i(t)$ (Glg. (6.8)) erhalten werden. Durch verrechnen der zeitabhängigen Größen mit der ermittelten Massenbilanz kann auch die transiente Atombilanz über die Zeit ermittelt werden. Über den internen Standard kann dabei ein Verhältnis zur Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz abgebildet werden (festes Verhältnis über Normierung auf internen Standard).

$$E_i(t) = \frac{I_i(t)}{\tilde{I}_i} \quad (6.7)$$

$$F_i(t) = \sum_{t=0 \text{ s}}^t (E_i(t) \cdot \Delta t) \quad (6.8)$$

Für die Momente und transienten Zeitintervalle können über die Dichtefunktion abgeleitete Größen bestimmt werden. Die beiden ersten Momente $\mu_{1,i}$ und $\mu_{2,i}$ der jeweiligen Komponente geben den Median der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_i(t)$ (erstes Moment) bzw. die Abweichung vom Median (zweites zentrales Moment) an. Wenn die Abweichung des ersten Moments einer Komponente bezüglich des ersten Moments des internen Standards verwendet wird, werden die Mediane der Verteilungen über die zeitliche Abweichung zwischen den Medianen quantifiziert (Glg. (6.10)). Dies ist der zeitliche Abstand $t_{\text{app},i}$ zwischen dem ersten Moment der Komponente i und dem internen Standard. Die Streuung der Verteilung um den Median wird über

die Wurzel des zweiten zentralen Moments erhalten (Glg. (6.11)). Zusätzlich kann die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung über das 95%-Quantil der Verteilung approximiert werden (Glg. (6.12)). Physikalisch ist dies der Zeitpunkt an dem 95 % der gesamten Stoffmenge der jeweiligen Komponente im transienten Signal erschienen ist. Durch den Bezug auf den Median des internen Standards $\mu_{i,\text{He}}$, kann ein referenzbasierter Wert die transiente Störungsdauer $t_{\text{trans95},i}$ ermittelt werden (Glg. (6.13)). Die so bestimmten Größen werden zur zeitabhängigen Signalanalyse eingesetzt.

$$\mu_{1,i} = \sum^t (P_i(t) \cdot t) \quad (6.9)$$

$$t_{\text{app},i} = \mu_{1,i} - \mu_{1,\text{He}} = \sum^t (P_i(t) \cdot t) - \mu_{1,\text{He}} \quad (6.10)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\mu_{2,i}} = \sqrt{\sum^t (P_i(t) \cdot (t - \mu_{1,i})^2)} \quad (6.11)$$

$$F_i(t_{95,i}) \equiv 0,95 \quad (6.12)$$

$$t_{\text{trans95},i} = t_{95,i} - \mu_{i,\text{He}} \quad (6.13)$$

Aus der Verknüpfung der integralen Auswertung mit der zeitabhängigen Signalanalyse können darüber hinaus kombinierte Größen ermittelt werden, welche eine Darstellung der zeitabhängigen Stoffmengen ermöglichen. So kann die transiente Materialbilanz für das Edukt CO über eine Kombination der dosierten Stoffmenge aus der Probenschleife $n_{\text{SL,CO}}$ und der Summenfunktion (Glg. (6.8)) kombiniert mit dem Umsatz (Glg. (6.6)) ermittelt werden. Durch Verwendung der Summenfunktion kann die Gesamtstoffmenge an CO bis zum Zeitpunkt t ermittelt werden. Hierzu wird folgende Gleichung verwendet:

$$n_{\text{CO}}(t) = n_{\text{SL,CO}}(1 - U_{\text{CO}}) F_{\text{CO}}(t) \quad (6.14)$$

Wie anhand der Gleichung zu erkennen ist, wird die transiente Stoffmenge nur durch die integrale Massenbilanz und die zeitliche Verteilung der Komponente bestimmbar.

6.2. Reaktionstechnische Auswertung

6.2.1. Überprüfung der Massenbilanz

In den Pulsreaktionen können CO, CH₄ und He sehr gut quantifiziert werden. Wie anhand der repräsentativen Beispielmessung in Abbildung 6.1 zu erkennen ist, wird für CO₂ eine Schwankung um den Nullwert festgestellt. Hierdurch wird die Quantifizierung von CO erleichtert, da kein Fragment von CO₂ das Signal bei 28 amu verfälscht. Für H₂O kann keine Quantifizierung durchgeführt werden, da das Auftreten des Signals stärker von der Temperatur als von der Bildung des Koppelprodukts CH₄ abhängt. Auch ein Einfluss der Katalysatormasse wird beobachtet, da bei geringeren Massen ein höheres H₂O zu CH₄-Signalverhältnis ermittelt wird. Für die analysierten Komponenten, mit Ausnahme des Wasserstoffs auf Massenzahl 2 amu, wurde kein Drift während der durchgeführten Messungen festgestellt. Auch der Drift von Wasserstoff liegt bei den größten Abweichungen im Bereich von unter 0,5 % zwischen Start- und Endwert in den einzelnen Versuchen.

Unter der Berücksichtigung möglicher Reaktionen, welche nicht durch die analysierten Komponenten abgedeckt werden (vgl. [18]), sind die ermittelten Werte der beiden Komponenten CO und CH₄ ins Verhältnis zur eingesetzten Stoffmenge an Kohlenstoffmonoxid gesetzt. Hierbei ergibt sich für Kohlenstoffmonoxid der Umsatz U bzw. der Restwert f und für Methan die Ausbeute A . Zur Auswertung wurde daher ausschließlich die Kohlenstoffbilanz aus der Schlüsselreaktion verwendet. Für diese Annahme gilt für die Schlüsselreaktion ein einfacher algebraischer Zusammenhang (siehe Gleichung (6.15)).

$$n_{\text{SL,CO}} U_{\text{CO}} = n_{\text{CH}_4} = n_{\text{SL,CO}} A_{\text{CH}_4} \quad (6.15)$$

In Abbildung 6.15 wird die Überprüfung der Annahme für alle untersuchten Messpunkte dargestellt. Hierbei ist die gemessene Stoffmenge CO gegen die aus dem Methansignal berechnete aufgetragen. Dies erfolgt durch Auswertung des in Gleichung (6.15) dargestellten Zusammenhangs. Es ist ersichtlich, dass die Parität immer leicht überschritten, aber die grundlegende Annahme einer hohen Selektivität zu Methan erfüllt ist. Weiterhin ist erkennbar, dass die Kohlenstoffbilanz für alle Umsatzgrade valide ist. Zwei abweichende Messpunkte für die Versuchsreihe C können identifiziert werden. Eine Überprüfung der Daten hat keine konkrete Ursache für die Abweichung ergeben.

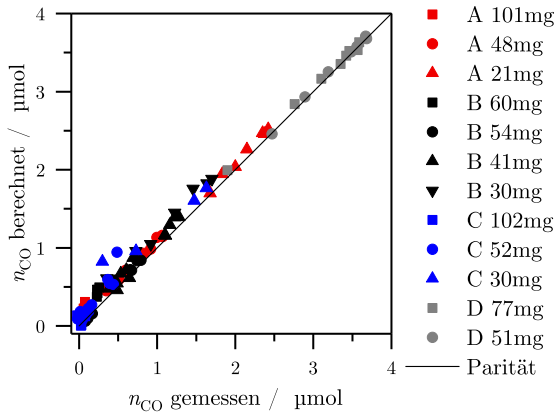


Abbildung 6.2.: Überprüfung der Selektivität für die Hauptreaktion zum Zielprodukt über den gesamten Umsatzbereich; A-C: drei Versuchsreihen mit 5% Nickelbeladung, D: Versuchsreihe mit 2% Nickelbeladung, Parität für 100% CH_4 -Selektivität.

6.2.2. Auswertung des Umsatzverhaltens

Die ermittelten Ausbeuten von Methan wurden hinsichtlich der Katalysatormasse, der Katalysatorbeladung und der Temperatur ausgewertet. Die Katalysatormasse wurde von 21 bis 102 mg variiert. Die Versuche wurden mit 5%-igem und 2%-igem Katalysator durchgeführt. Es wurde ein Temperaturbereich 130 K abgedeckt.

Aus Vorversuchen und bereits veröffentlichten Ergebnissen (vgl. [207]) wurde der kinetische Bereich des Reaktionssystems abgeleitet. Als kinetischer Bereich wird hier, abweichend von der gängigen Vorstellung der Reaktionstechnik mit geringen Umsätzen, der gesamte Bereich unterhalb des Vollumsatzes definiert. Es wurde festgestellt, dass der kinetische Bereich unterhalb von 100 mg des 5%-igen Katalysators erreicht wird. Um Effekte eines einzelnen Katalysators auszuschließen, wurde die Auswertung zusätzlich für einen 2%-igen Katalysator gleicher Herstellungsart durchgeführt.

Die ermittelten Ausbeuten an CH_4 aus den unterschiedlichen Versuchsreihen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. In der Abbildung ist der Ausbeute-Temperatur-Verlauf für alle Messungen dargestellt. In den durchgeführten Pulsexperimenten wird ein Plateau im niedrigen Temperaturbereich beobachtet. Das Plateau tritt in einem Bereich von 170 bis 230 °C auf. Höhere Katalysatormassen erzeugen hier höhere Umsätze. Am deutlichsten zeigt sich das Plateau bei niedrigen Umsätzen des 2%-igen

Katalysators. Ab einer Temperatur von 230 °C ist ein zunehmender Gradient über die Temperatur nach dem Prinzip der Aktivierungsenergie erkennbar und läuft gegen den Vollumsatz. Hierbei ist der Ausbeute-Gradient bei der Versuchsreihe D über die Temperatur überproportional ansteigend. In den anderen Versuchsreihen wird dieser Zusammenhang nicht deutlich, da die Umsätze bereits bei geringen Temperaturen vergleichsweise hoch sind. In den Versuchsreihen A-C wird für Katalysatormassen über 50 mg durchgehend eine Ausbeute über 70 % erreicht. Deutlich wird die Abhängigkeit von der Katalysatormasse bei niedrigen Verhältnissen κ_{ad} . Dies ist in den Versuchen A 21 mg, B 30 mg und B 41 mg zu erkennen, wo bei 200 °C Ausbeuten von 38, 53 und 65 % erreicht werden. Zum Vergleich: Das Verhältnis κ_{ad} weist einen Wert von eins für 46 mg des 5%-igen Katalysators auf.

Für die niedrigen Umsätze der Versuchsreihe D wurde für drei Katalysatormassen im Bereich des Plateaus, mit den Massen 18, 51 und 77 mg, ein konstanter Umsatz pro Katalysatormasse von $5,5 \pm 0,4 \text{ mol g}^{-1}$ bestimmt. Für die Versuchsreihen A bis C wurde für die jeweils niedrigste Katalysatormassen ebenfalls ein konstanter Umsatz von $70,9 \pm 2,2 \text{ mol g}^{-1}$ bestimmt. Bei höheren Katalysatormassen bis 52 mg tritt eine größere Abweichung bei einem niedrigeren Mittelwert auf. Unter Einbeziehung der Katalysatormassen ergibt sich ein mittlerer Umsatz von $65,2 \pm 8,2 \text{ mol g}^{-1}$.

Zusammenfassend wird für beide Katalysatoren festgestellt, dass die Ausbeute und der Umsatzgrad bei niedrigen Temperaturen ($T < 230 \text{ °C}$) näherungsweise konstant ist und mit steigender Temperatur zunimmt. Für hohe Umsätze, von über 70 % über den gesamten Temperaturbereich, wird geringfügig mehr Adsorptionskapazität benötigt als Edukt dosiert wird ($1 < \kappa_{\text{ad}} < 1,2$). Bei diesen Adsorptionskapazitäten zeigen die Ausbeute und der Umsatzgrad nur einen geringen Temperatureinfluss.

6.2.3. Untersuchung zur transienten Sorptionskapazität

Die transiente Sorptionskapazität wurde über drei verschiedene Verfahren ausgewertet. Das erste Verfahren verwendet die transiente Materialbilanz (siehe Glg. (6.14)). Hierbei wird der dosierte interne Standard in ein Atomsortenäquivalent für Kohlenstoff umgerechnet und mit den auftretenden Konzentrationen der Schlüsselkomponenten CO und CH₄ verglichen. Der hierzu verwendete transiente Verlauf ist in Abbildung 6.4a beispielhaft dargestellt. In der Abbildung wurde das Kohlenstoffäquivalent $n_{\text{Edukt,C}}$ aus dem Heliumverlauf über

$$n_{\text{Edukt,C}}(t) = n_{\text{SL,CO}} \bar{F}_{\text{He}}(t) \quad (6.16)$$

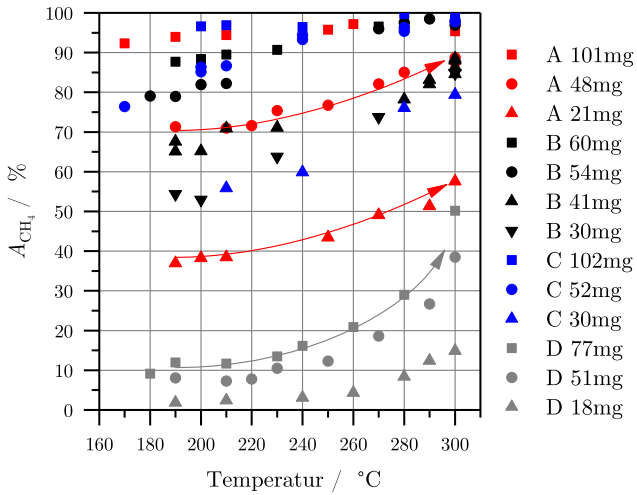


Abbildung 6.3.: Ermittelte Umsätze der Versuchsreihen A bis D bei Temperaturen zwischen 170 und 300 °C; Pfeile geben beispielhaft den ermittelten Trend der Versuchsreihen wieder.

ermittelt. Dies entspricht der Stoffmenge zu jedem Zeitpunkt, wenn für He und CO die gleiche Verweilzeit vorliegt. Der steile Anstieg durch den aufgegebenen Puls ist ab ca. 140 s zu erkennen. Weiterhin sind das Methan- und Kohlenstoffmonoxidsignal als Stoffmengen eingezeichnet. Die genannten Größen werden der linken Y-Achse zugeordnet. Aus den Werten kann durch Differenzbildung zwischen dem Kohlenstoffäquivalent und der tatsächlich gemessenen Größe eine Differenz ermittelt werden. Diese ist als Speicherterm zu verstehen. Als Speicher steht die Adsorptionskapazität des Katalysators zur Verfügung. Der Speicherterm wird also auf die aus der Chemisorptionsmessung ermittelte Kapazität n_{ad} normiert. Es ergibt sich ein zeitabhängiger Bedeckungsgrad (s. Abb. 6.4a).

$$\theta_{\text{MB}}(t) = \frac{1}{n_{\text{ad}}} \left(n_{\text{Edukt,C}}(t) - n_{\text{CO}}(t) - n_{\text{CH}_4}(t) \right) \quad (6.17)$$

Wie man erkennen kann, sind zwei unterschiedliche Werte für den ermittelten Bedeckungsgrad eingezeichnet. Hierbei gilt für θ_{ideal} eine nachträglich verrechnete Massenbilanz - korrigiert um den Bilanzfehler. Für θ_{real} wurden die Ursprungsdaten ohne Korrektur verwendet. Der scheinbar große Bilanzfehler zwischen den beiden Fällen entspricht einer Kohlenstoffbilanz von 97 %. Aus den transient berechneten Bedeckungsgraden kann am Minimum der Kurve die maximale Bedeckung ermittelt werden. In diesem beispielhaften Fall beträgt sie für beide Fälle ca. 70 %.

In einem zweiten Verfahren wird die Speicherkapazität über die Stoffmenge des gebildeten Methans in einer TPSR-Messung ermittelt. Die TPSR-Messung wurde hierzu vor Beginn der Reaktionsversuche nach einer Chemisorptionsmessung aufgenommen. Die in der TPSR-Messung ermittelte Stoffmenge $n_{\text{TPSR,CH}_4}$ wurde mit der integral ermittelten Stoffmenge an CH_4 aus der Pulsreaktion mit

$$\theta_{\text{TPSR}} = \frac{n_{\text{SL,CO}} \cdot A_{\text{CH}_4}}{n_{\text{TPSR,CH}_4}} \quad (6.18)$$

verglichen. In diesem Fall wird die CH_4 -Ausbeute also auf die in der Chemisorption gespeicherte und anschließend thermisch aktivierte Stoffmenge CH_4 bezogen.

Das dritte Verfahren nutzt die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen und ermittelt den Bedeckungsgrad über das Verhältnis von Umsatz zur Sorptionskapazität n_{ad} .

$$\theta_{\text{sorp}} = \frac{n_{\text{SL,CO}} \cdot A_{\text{CH}_4}}{n_{\text{ad}}} \quad (6.19)$$

Hierbei wurden die gemittelten Umsätze für Temperaturen $T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Auswertung verwendet. Für das dritte Verfahren wurden also die Messungen bei geringen Temperaturen gemittelt und hieraus der Bedeckungsgrad bestimmt.

In der vorliegenden Untersuchung wurden für alle Messungen der Bedeckungsgrad aus der Chemisorptionsmessung θ_{sorp} ermittelt. Das TPSR-Verfahren wurde für die Versuchsreihe A verwendet (θ_{TPSR}). Das erste Verfahren (θ_{MB}) wurde für die Versuchsreihe B verwendet. Zum Vergleich wurde die maximal mögliche Bedeckung mittels κ_{ad} als Referenzwert verwendet.

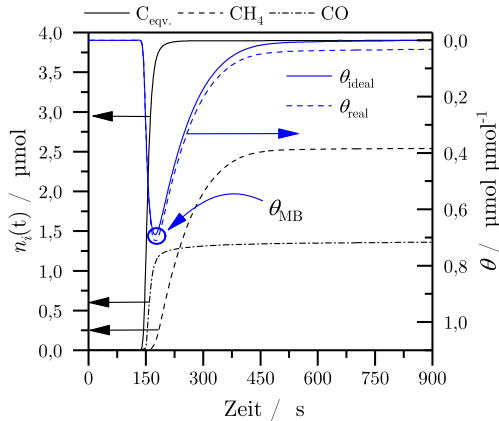
Aus den unterschiedlichen Verfahren ergibt sich das in Abbildung 6.4b gezeigte Bild. In allen Fällen sind die gleichbleibenden Umsätze im niedrigen Bereich durch die Kapazität erklärbar, da der Katalysator die notwendige Kapazität bietet ($\theta_{\text{sorp}}, \theta_{\text{TPSR}}, \theta_{\text{MB}} < \theta_{\text{max}}$). Die transienten Bedeckungsgrade θ_{MB} liegen insgesamt zwischen ca. 50 und 90 % und sind mit den integral ermittelten Bedeckungsgraden (θ_{sorp} und θ_{TPSR}) vergleichbar. Mit Blick auf die Temperaturabhängigkeit der CH_4 -Ausbeute kann außerdem festgehalten werden, dass für Temperaturen außerhalb des Plateaus, bei niedrigen Katalysatormassen, Bedeckungsgrade deutlich oberhalb der Kapazität ermittelt werden können ($\theta_{\text{sorp}} \cdot n_{\text{ad}} < n_{\text{SL,CO}} \cdot A_{\text{CH}_4}$). Dies ist für Katalysatormassen unter 40 mg der Fall. In diesen Fällen wird ab einer bestimmten Temperatur die Adsorptionskapazität deutlich überschritten. Dies ist anhand der steigenden Ausbeute (vgl. Abb. 6.3) im Vergleich mit dem bereits hohen Bedeckungsgrad bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abb. 6.4b) zu erkennen. Für hohe Katalysatormassen wird keine Überschreitung des Bedeckungsgrades über den gesamten Temperaturbereich ermittelt. Bei diesen wirkt die dosierte Stoffmenge aus der Probenschleife $n_{\text{SL,CO}}$ limitierend (vgl. θ_{max} in Abb. 6.4b). Die geringfügige Überschreitung dieser Grenze für θ_{TPSR} bei 100 mg liegt im Fehlerbereich der Messung.

6.3. Momentenanalyse

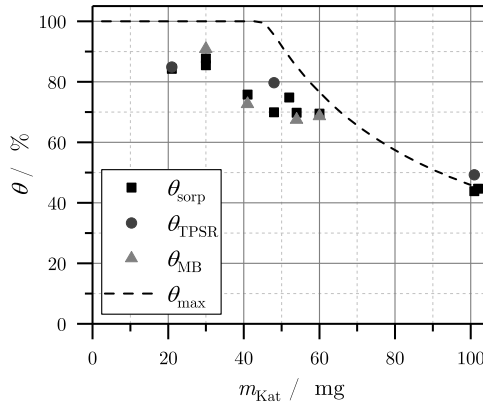
6.3.1. Überprüfung des internen Standards

Durch unterschiedliche Einwaagen und die Vorbereitung der Katalysatorschüttung von Hand kommt es zu einer Veränderung der Verweilzeitverteilung. Diese Änderung kann mit Hilfe des internen Standards Helium durch die Verweilzeitdichtefunktion ermittelt werden. Die Darstellung der Verweilzeitdichtefunktion $E_{\text{He}}(t)$ ist für alle Versuche mit 5%-igen Katalysator in Abbildung 6.5 dargestellt.

Anhand der Darstellung ist zu erkennen, dass die Dichtefunktion durch die Katalysatormasse beeinflusst wird. Bei kleineren Massen ergibt sich ein schärferes Heliumsignal, während bei größeren Massen das Signal verbreitert wird. In den dargestellten Verteilungen wurde ein möglicher zeitlicher Offset durch die manuelle Dosierung des Pulses nicht korrigiert, so dass für einzelne Messungen eine Verschiebung auf der Zeitachse auftritt (z.B. C 100 mg). Die Verteilung hat eine ungefähre Breite von



(a) Darstellung der transienten Materialbilanz und dem daraus abgeleiteten Bedeckungsgrades für den Versuch B 41mg bei 190 °C; die Differenz der Atombilanz (linke Y-Achse) wird in einen Bedeckungsgrad umgerechnet (rechte Y-Achse), der Bilanzfehler beeinträchtigt die maximale Bedeckung nur wenig.



(b) Auftragung der Bedeckungsgrade für den 5%-igen Katalysator bei niedrigen Temperaturen für unterschiedliche Verfahren in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Katalysatormassen.

Abbildung 6.4.: Ermittlung der maximalen Adsorption aus der transienten Materialbilanz (oben) und Vergleich der ermittelten Bedeckungsgrade aus drei unterschiedlichen Verfahren bei niedrigen Reaktionstemperaturen mit dem maximal möglichen Bedeckungsgrad θ_{\max} (unten).

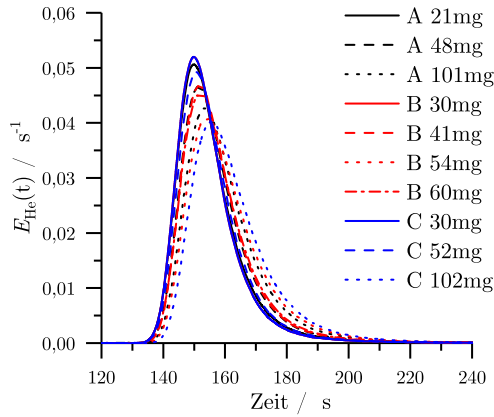


Abbildung 6.5.: Verweilzeitdichtefunktion $E_{\text{He}}(t)$ bei gleichen Temperaturen für die unterschiedlichen Massen in den Versuchsreihen A bis C.

Tabelle 6.1.: Mittelwerte und 99% Konfidenzintervalle der mittleren Verweilzeit in den unterschiedlichen Versuchsreihen.

Versuchsreihe	A	B	C
Mittelwert	158,21 s	158,42 s	157,68 s
Konfidenzintervall 99%	1,17 s	0,99 s	1,95 s

60 s. Das Maximum liegt bei ca. 150 s und läuft dann mit einem Tailing aus.

Die resultierenden mittleren Verweilzeiten für die Versuchsreihen sind in Tabelle 6.1 gezeigt. Insgesamt liegt die Abweichung zwischen den Messreihen bei unter 1 %. Innerhalb der Versuchsreihen wurde bei gleicher Masse eine deutlich geringere Abweichung zwischen den mittleren Verweilzeiten ermittelt. Durch die unterschiedliche Anzahl an Pulsen in den Versuchsreihen A, B und C werden die Verweilzeiten mit dem Konfidenzintervall normiert. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde der Vertrauensfaktor, entsprechend der Anzahl an Versuchen, angepasst. Die mittlere Verweilzeit für alle Messungen liegt somit in einem kleinen Bereich von 155,7 bis 159,6 s.

6.3.2. Anwendung auf transientes Reaktionssystem

Die ermittelten Verweilzeiten von Helium dienen im Folgenden als Referenzwert für die Ermittlung der Produktverteilung. Wie in Abbildung 6.6 dargestellt, werden charakteristische transiente Größen des Produktes Methan durch Differenzbildung auf die mittlere Verweilzeit des internen Standards bezogen. Dies erfolgt mittels der in Abschnitt 6.1 dargestellten Berechnungsmethode. In der Abbildung wurden die Ergebnisse für 190 °C, für den bereits in Abbildung 6.4a gezeigten Versuch, verwendet. Es sind die Verweilzeitdichtekurven von CH₄ und He dargestellt. Die Mittelwerte der Verweilzeitverteilungen werden somit analog zu [207] bestimmt und sind als erstes Moment $\mu_{1,i}$ eingezeichnet. Die Differenz der ersten Momente von CH₄ und He wird als *apparent residence time* t_{app} oder als *surface life-time of adsorbed intermediate* bezeichnet [134]. Dieser Wert ist graphisch für 190 °C in der Abbildung verzeichnet.

Mit der Wurzel des zweiten zentralen Moments σ wird die beidseitige Streuung der Produktverteilung um das erste Moment bestimmt. Hieraus lässt sich die Breite der Verteilung abschätzen. Für nicht-normalverteilte Systeme gelten jedoch nicht die gängigen Regeln zum Signifikanzniveau. Anhand der CH₄-Verteilung für 190 °C ist die Linksschiefe der Verteilung eindeutig erkennbar. In dem gezeigten Beispiel liegt das Maximum der CH₄-Verteilung deutlich nach links versetzt, ungefähr auf der Höhe der negativen Streuung $-\sigma$. Die höheren zentralen Momenten zur Beschreibung der Schiefe und der Wölbung werden nicht verwendet, da sich der Fehler der Messungenauigkeit mit jedem Moment um ein Inkrement von eins potenziert.

Da das zweite zentrale Moment keine direkte Aussage zur Streuung der Verteilung zulässt und höhere Momente Messungenauigkeiten verstärken, wurde eine weitere Größe eingeführt. Diese Größe ist die Zeit bis 95 % der Stoffmenge analysiert werden konnte (t_{95} -Zeit). In der Statistik wird diese Größe als das 95%-Quantil bezeichnet. Die Differenz zwischen dem ersten Moment des internen Standards und der t_{95} -Zeit wird im Folgenden als *Störungsdauer* $t_{\text{trans}95}$ bezeichnet.

Der zeitliche Verlauf des Produkts CH₄ kann daher vollständig auf die fluiddynamische Verweilzeit des internen Standards bezogen werden. Durch die Differenzbildung zwischen den beiden Verteilungen für charakteristische Größen wird somit der Einfluss der individuellen Versuchsdurchführung verringert. Die Wahl des ersten Moments $\mu_{1,\text{He}}$ als Referenz für die Störungsdauer erfolgt der Einfachheit halber. Durch die gleichbleibende zeitliche Verteilung des internen Standards könnte ebenso die $t_{95,\text{He}}$ als Referenz gewählt werden (da: $t_{95,\text{He}} - \mu_{1,\text{He}} = \text{const.}$).

Für das Koppelprodukt H₂O kann kein transientes Signal ausgewertet werden, da die Materialbilanz nicht geschlossen ist. Die Auswertung der Bilanz ergibt ein starkes Defizit an H₂O aus der Reaktion. Dies deutet auf eine Einspeicherung von H₂O im Reaktionssystem hin.

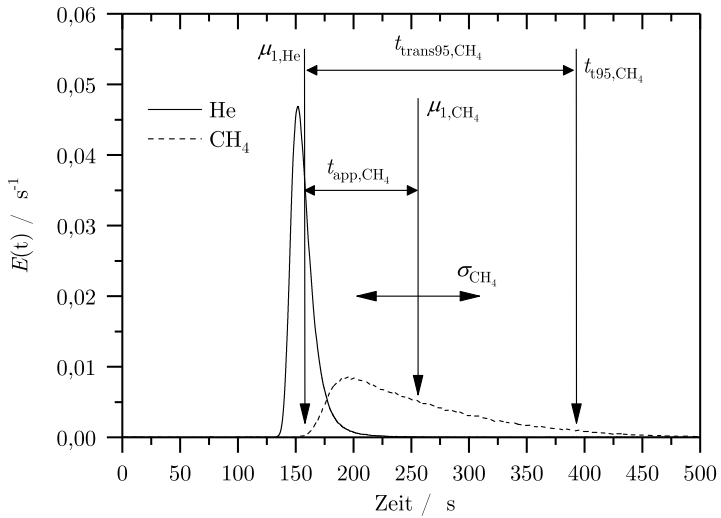


Abbildung 6.6.: Beispielhaftes Ergebnis für die Verweilzeitdichteverteilung von He und CH_4 bei 190°C ; wichtige Kenngrößen mit Bezug sind eingezeichnet; Verläufe für 41 mg Katalysator aus Versuchsreihe B.

6.3.3. Auswertung zur mittleren Verweilzeit von Methan

Die mittlere Verweilzeit für das Produkt Methan tritt zwischen 5 und 275 s nach der mittleren Verweilzeit des internen Standards auf. Für t_{app} wird ein exponentieller Abfall mit der Temperatur ermittelt. Der festgestellte Trend ist unabhängig von der Katalysatormasse. Für Temperaturen oberhalb von 240 °C liegt der Abstand zwischen μ_{1,H_2} und μ_{1,CH_4} bei allen Messungen der Versuchsreihen A bis C unter 15 s.

Durch Ermittlung der linearen Interpolation für jeden Versuch und Mittelung der Ergebnisse kann eine Gleichung zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit von CH_4 über die Zeitverzögerung t_{app} ermittelt werden. Durch Logarithmieren mittels Referenz (Parametrisierung) und Vergleich mit der reziproken Temperatur konnte die Steigung in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Dies erfolgte nach dem in Gleichung 6.20 gezeigten Zusammenhang.

$$\ln \left(\frac{t_{\text{app}}(T)}{t_{\text{app}}(T_{\text{ref}})} \right) = a \frac{1}{RT} + b \quad (6.20)$$

Für den Zusammenhang wurde durch lineare Regression die Steigung a ermittelt. Die Steigung bei unterschiedlichen Katalysatormassen in den Versuchsreihen A bis C wurde in einem Bereich zwischen 59 und 73 kJ mol⁻¹ erhalten. Die Katalysatormasse hat jedoch keinen systematischen Einfluss. Als Mittelwert aus allen Versuchsreihen ergibt sich ein Wert von 65,7 kJ mol⁻¹. Die resultierende Beziehung zwischen t_{app} und der Temperatur T kann somit durch Gleichung 6.21 approximiert werden. Der hierbei erhaltene präexponentielle Faktor ist ein Anpassungsparameter, der aus physikalischer Sicht die Umwandlungsgeschwindigkeit bei sehr hohen Temperaturen angibt (Kehrwert des Stoßfaktors k_0). Das Ergebnis der Approximation ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Größenordnung und der Verlauf der Messwerte kann gut wiedergegeben werden.

$$t_{\text{app}}(T) = 4,5 \mu\text{s} \exp \left(\frac{65\,700 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (6.21)$$

Mit steigender Temperatur erhöht sich der überlagerte Anteil der Verweilzeitdichtefunktionen von CH_4 und He. Dies bedeutet, dass mehr CH_4 innerhalb der fluidynamischen Verweilzeitverteilung gebildet wird und damit auch die Möglichkeit einer mehrfachen Reaktion an einem Adsorptionszentrum steigt. Beispielsweise erhöht sich der Anteil des bereits erzeugten Methans innerhalb des 95%-Quantils für Helium im Versuch A 48 mg von 51% bei 230 °C auf 74% bei 250 °C. Auch für den Versuch C 52 mg wird eine Erhöhung des umgesetzten Methananteils von 27 %

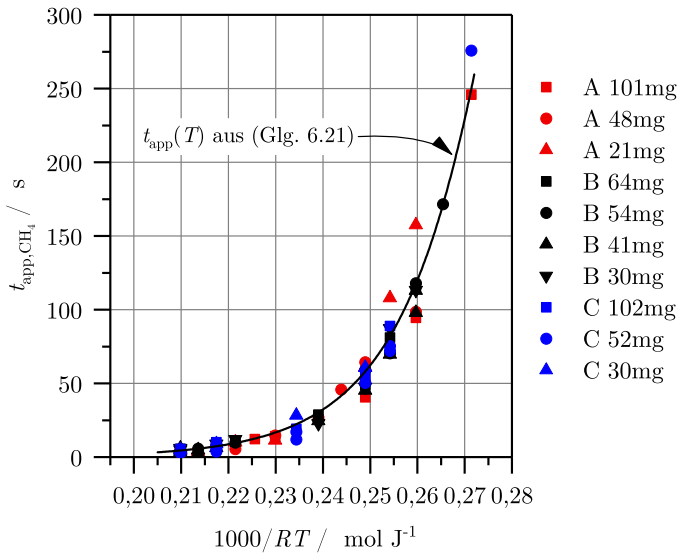


Abbildung 6.7.: Differenz der mittleren Verweilzeiten zwischen dem internen Standard und CH_4 für alle Versuchsreihen des 5%-igen Katalysators und Berechnung nach Gleichung (6.21).

bei 210 °C auf 71 bzw. 75 % bei 240 °C beobachtet. Diese beispielhaften Ergebnisse geben die Überlagerung in allen Versuchsreihen wieder und sind reproduzierbar.

Aus den Umsätzen und der Differenz der Verweilzeiten von He und CH₄ kann darüber hinaus die auftretende Aktivierungsenergie $E_{A,app}$ ermittelt werden (s. [134, 207]). Hierzu wird der Quotient aus erhaltener Produkt-Stoffmenge n_{CH_4} und erhaltener Verweilzeitdifferenz t_{app} bestimmt. Der Quotient aus n_{CH_4} und t_{app} ergibt eine Reaktionsgeschwindigkeit r_{app} . Die parametrisierte Temperaturabhängigkeit der auftretenden Reaktionsgeschwindigkeit wird mit $E_{A,app}$ als die Aktivierungsenergie erhalten (equivalent zur Temperaturabhängigkeit von t_{app} mit Glg. (6.20)).

Die erhaltenen Werte wurden in den Bereich unter 240 °C und darüber aufgeteilt. Dies erfolgte aus zwei Gründen: Zunächst ist, wie bereits beschrieben, für Temperaturen über 240 °C ein größerer Einfluss der fluiddynamischen Verweilzeit des Pulses zu erwarten, wobei die Verweilzeitdichte von CH₄ weitgehend mit der des internen Standards überlappt. Weiterhin kann aus den Ergebnissen in Abbildung 6.3 erkannt werden, dass unterhalb von ca. 240 °C das Plateau mit ähnlich großen Umsätzen beginnt.

Die erhaltenen Aktivierungsenergien sind für die Versuchsreihen A und B in Tabelle 6.2 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass $E_{A,app}$ für Katalysatormassen unterhalb von 40 mg nicht konstant über den Temperaturbereich ist. Dies bedeutet für die dosierte Stoffmenge, dass für $\kappa_{ad} < 1$ ein deutlicher Unterschied in den beiden Temperaturbereichen existiert. Für die Versuchsreihen C und D wurde die Aktivierungsenergie $E_{A,app}$ für den gesamten Temperaturbereich ermittelt. Hierbei konnte für die Versuchsreihe C eine ähnlich große Aktivierungsenergie wie in den Versuchsreihen A und B von $75 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt werden. Für die Versuchsreihe D wurde der Trend für kleine Mengen an Aktivmaterial bestätigt ($\kappa_{ad} < 1$) und eine deutlich höhere Aktivierungsenergie von $87 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Für die Versuchsreihen A und B liegt $E_{A,app}$ für den gesamten Temperaturbereich bei $73 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, wobei die Grenzen für die höchste bzw. für die niedrigste Katalysatormasse ermittelt wurden.

Unter Bezug auf die vorliegende Katalysatormasse m_{kat} kann aus den auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten eine spezifische Größe $r_{app,het}$ (in $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ermittelt werden. Aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsfortschritts bei gleichbleibender dosierter Stoffmenge, wird bei der Auswertung der Daten schon bei sehr geringen Temperaturen eine Limitierung durch die dosierte Stoffmenge bemerkbar. In Tabelle 6.3 sind daher die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeiten $\bar{r}_{app,het}$ für niedrige Temperaturen angegeben. Die Werte der Einzelversuche zeigen eine relativ große Abweichung (s. Abb. 6.8, rechtes Diagramm). Die Daten der ermittelten Reak-

Tabelle 6.2.: Ermittelte Aktivierungsenergien $E_{A,\text{app}}$ in Abhängigkeit von der Katalysatormasse m_{kat} in zwei Temperaturbereichen für die Versuchsreihen A und B.

m_{kat}	$E_{A,\text{app}}(T \leq 240 \text{ }^\circ\text{C})$	$E_{A,\text{app}}(T > 240 \text{ }^\circ\text{C})$	Vergleich
mg	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	%
101	69.5	66.8	96,1
60	70.0	66.3	94,7
54	70.5	71.4	101,2
48	68.8	70.4	102,2
41	75.2	70.8	94,1
30	89.2	58.7	65,8
21	94.6	62.0	65,5

tionsgeschwindigkeiten zeigen jedoch eine monotone, beschleunigte Steigung, welche für die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion charakteristisch ist. Für eine Temperatur der Versuchsreihe D kann kein Wert angegeben werden, da die Temperatur nicht untersucht wurde.

Es wird festgestellt, dass die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten eine Abhängigkeit von der Katalysatormasse zeigen. Der Vergleich zeigt, dass die maximale spezifische Reaktionsgeschwindigkeit für den Bereich um $\kappa_{\text{ad}} \approx 1$ ermittelt wird. Die zugrundeliegenden Daten der Einzelversuche bei unterschiedlichen Temperaturen und die Abhängigkeit von κ_{ad} ist in Abbildung 6.8 zur Verdeutlichung dargestellt.

Tabelle 6.3.: Gemittelte Reaktionsgeschwindigkeiten $\bar{r}_{\text{app,het}}$ für die vier Versuchsreihen bei der jeweiligen Temperatur.

Temperatur	Versuchsreihe A-C	Versuchsreihe D
$^\circ\text{C}$	$\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
170	0,176	0,020
180	0,333	0,035
190	0,520	-
200	0,741	0,057
210	1,134	0,081

6.3.4. Untersuchung der Signalbreite

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung wurde die Spreizung des Methansignals bezogen auf die mittlere Verweilzeit des Produktes

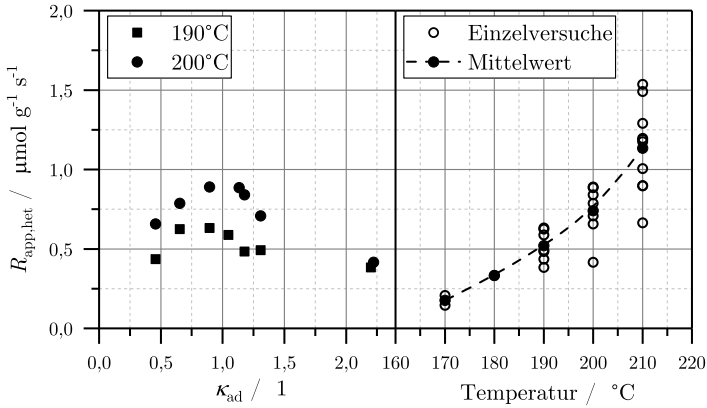


Abbildung 6.8.: $r_{app,het}$ der Versuchsreihen A-C und Temperaturabhängigkeit der Mittelwerte (rechts) und Verteilung der $r_{app,het}$ in Abhängigkeit von κ_{ad} (links) für 190 und 200 °C.

ausgewertet. Dies erfolgte unter Verwendung des zweiten zentralen Moments μ_{2,CH_4} (vgl. Abschnitt 6.1). Die Wurzel des zweiten zentralen Moments wird im Folgenden zur Auswertung verwendet und ist mit der in Abbildung 6.6 dargestellten Standardabweichung σ_{CH_4} identisch. Die Abhängigkeit der Signalbreite wurde hinsichtlich der Katalysatormasse und der Reaktionstemperatur untersucht. Für die durchgeführten Versuche in den Versuchsreihen A bis C ist die Auswertungsgröße σ_{CH_4} unabhängig von der Katalysatormasse. Aufgrund der geringen Umsätze und damit verbundener inkonsistenter Werte in der Versuchsreihe D konnte hier keine Auswertung durchgeführt werden.

Für die Versuchsreihen A bis C sind die Ergebnisse der Untersuchung in Abbildung 6.9 in einem halblogarithmischen Diagramm gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Anhand der Abbildung ist eine starke Signalverbreiterung für niedrige Temperaturen identifizierbar, welche mit der Temperatur einen exponentiellen Zusammenhang ergibt. Dieser exponentielle Zusammenhang knickt zwischen 230 und 250 °C ab und läuft für höhere Temperaturen gegen die Standardabweichung des internen Standards Helium. In diesem Temperaturbereich wurde bereits eine stärkere Überlagerung der Verweilzeitdichtefunktionen von CH_4 und He ermittelt, was durch dieses Ergebnis bestätigt wird. Die Signalbreite σ_{He} beträgt in allen Versuchen ca. 9 s. Dieser Grenzwert ergibt sich auch theoretisch, unter der Annahme, dass die Reaktion instantan abläuft. In einem solchen Fall wären die Verweilzeitdichtefunktionen

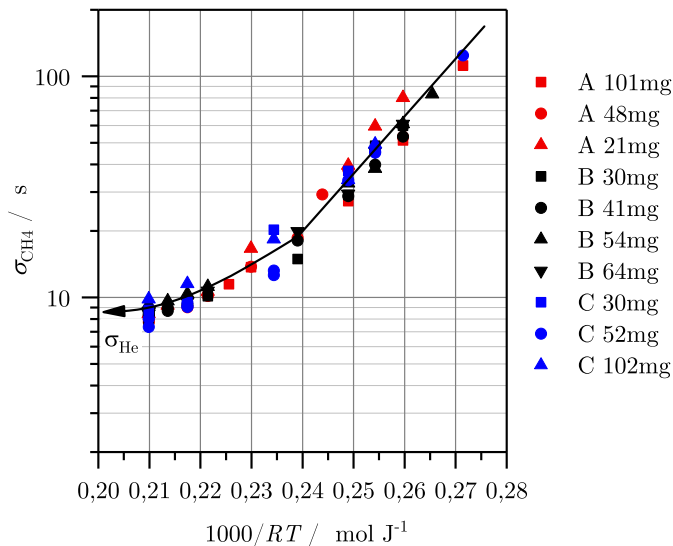


Abbildung 6.9.: Signalbreite des Produkts CH_4 bei unterschiedlichen Temperaturen.

des internen Standards und die der Produkte deckungsgleich.

6.3.5. Abschätzung der Störungsdauer

Bei der Überprüfung der Störungsdauer wurde festgestellt, dass die t_{95} -Zeit für das Produkt CH_4 ebenfalls stark von der Temperatur abhängig ist. Dabei liegen die Werte bei ca. 20s für hohe Temperaturen und bei ca. 10 min für Temperaturen unterhalb von 180°C . Ein Vergleich mit dem internen Standard macht das Ausmaß der Signalverschiebung deutlich: Die Verweilzeitdichtefunktion von Helium weist insgesamt eine Breite von ca. 60s auf. Das Produkt tritt also deutlich außerhalb der fluiddynamischen Verweilzeit des Systems auf.

Aus der Analyse folgt zudem, dass die t_{95} -Zeit eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die ermittelte Signalbreite σ_{CH_4} aufweist. Eine Überprüfung der beiden Größen ergibt eine gleichbleibende Abhängigkeit zwischen den beiden ermittelten Größen. In Abbildung 6.10 ist die Abhängigkeit der Störungsdauer für das Produkt CH_4 ($t_{\text{trans}95, \text{CH}_4}$) gegen die Signalbreite σ_{CH_4} aufgetragen. Die beiden Größen verhalten sich proportional. Die lineare Abhängigkeit kann für die ermittelten Werte

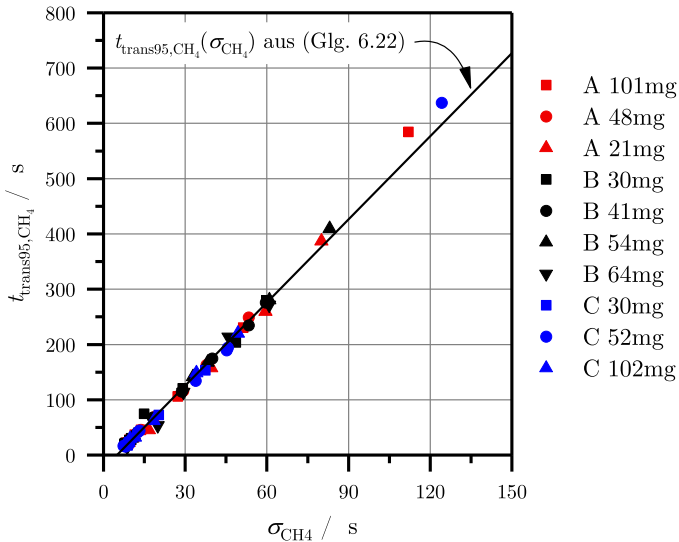


Abbildung 6.10.: Vergleich der Störungsdauer mit der Signalbreite für das Produkt CH_4 ; Abhängigkeit der beiden Größen nach Gleichung (6.22).

über den gesamten Temperaturbereich mit Gleichung 6.22 korreliert werden.

$$t_{\text{trans}95,\text{CH}_4} = 5,02 \cdot \sigma_{\text{CH}_4} - 24,85 \text{ s} \quad (6.22)$$

Diese Gleichung ist in der Abbildung als Kurve dargestellt. Die Gleichung ist für den Bereich $\sigma_{\text{CH}_4} \geq \sigma_{\text{He}}$ zulässig, da eine mögliche Anreicherung von CH_4 im Katalysator und pulsartige Abgabe des Produktes, mit geringeren Signalbreiten als die des internen Standards, nicht beobachtet wurden. Prinzipiell ist ein solches Verhalten dennoch vorstellbar.

Durch die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Materialbilanz für H_2O wird die Störungsdauer des Systems leider nur unzureichend erfasst. Die vermutete Einlagerung von H_2O verlängert die Störungsdauer des Reaktionssystems, kann jedoch anhand der Versuchsdaten nicht quantifiziert werden. Ob eingelagertes H_2O einen Einfluss auf den Zustand des Reaktionssystems hat, kann auf Basis der Versuchsdaten ebenfalls nicht beantwortet werden.

6.4. Diskussion der Ergebnisse

Für die Pulsreaktionen wird eine konsistente Massenbilanz aus einer Schlüsselreaktion ermittelt, welche den Schluss zulässt, dass unter den verwendeten Versuchsbedingungen keine signifikanten Nebenreaktionen ablaufen (s. Abschnitt 6.2.1). Da der überprüften Materialbilanz eine Atombilanz des Kohlenstoffs zugrunde liegt, muss davon ausgegangen werden, dass sowohl höhere Kohlenwasserstoffe (C2+), als auch Oberflächenkohlenstoff nur in geringen Mengen gebildet werden können. Dies steht mit den Literaturdaten für die zugrundeliegenden Betriebsbedingungen in Übereinstimmung. Aus thermodynamischer Sicht ist eine vollständige Umsetzung zu CH₄, ohne die Bildung von Oberflächenkohlenstoff, zu erwarten (vgl. Abb. 2.2 in Abschnitt 2.1.1). Die hohe CH₄-Selektivität aus thermodynamischen Berechnungen und experimentell ermittelten Werten decken sich mit den Versuchsergebnissen (vgl. [18]). *Vannice* zeigte in experimentellen Untersuchungen für einen vergleichbaren Nickel-Alumina-Katalysator, dass für hohe H₂/CO-Verhältnisse (≥ 12) bei 240 °C eine CH₄-Selektivität von über 95 % erreicht wird. Wesentliche Nebenprodukte sind C2 und C3-Alkane [26]. Allgemein sinkt die CH₄-Selektivität mit steigendem CO/H₂-Verhältnis und sinkender Temperatur (vgl. [93]). Auch *Frey* ermittelte CH₄-Selektivitäten von über 95 % bei Temperaturen von 225 und 250 °C [31]. Im Gegensatz hierzu berichten *Bartholomew und Barton* von CH₄-Selektivitäten von 78 bis ca. 90 % bei 225 °C und CO/H₂-Verhältnissen von 1:4 [208].

Zu berücksichtigen ist aufgrund der transienten Betriebsweise jedoch auch, dass möglicherweise bei niedrigen Temperaturen das CH₄-Signal im Rauschen des Signals untergeht oder dass die Reaktion bei Beendigung der Messung noch nicht abgeschlossen ist. Der Bilanzfehler lässt sich demnach im Wesentlichen durch einen geringen Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen bzw. eine geringe Menge an nicht-reaktivem Kohlenstoff bei Beendigung der Messung erklären. Besonders bei niedrigen Temperaturen kann es zu Fehlern kommen. Der Stoffmengenstrom des kontinuierlichen Gases beträgt ca. $21,5 \mu\text{mol s}^{-1}$. In diesen Stoffstrom werden $39 \mu\text{mol}$ des Pulsgases dosiert. Davon sind lediglich 10 % CO. Wenn das CO vollständig innerhalb der Verweilzeit des internen Standards umgesetzt wird (ca. 60 s), wird ein mittlerer Stoffmengenanteil von 0,3 % CH₄ erhalten. Das Maximum beträgt unter dieser Annahme ca. 0,9 %. Das Signal verbreitert sich aber bei niedrigen Temperaturen deutlich. Bei niedrigen Umsätzen wird das Signal zusätzlich verringert. Daraus ergibt sich eine besondere Herausforderung bei der Messung bei geringen Temperaturen und niedrigen Umsätzen. Die gute Auswertbarkeit der Ergebnisse ist auf die pulsformige Aufprägung der Konzentrationsänderung zurückzuführen. Durch den definierten Zustand zu Beginn und zum Ende des Versuchs kann die Massenbilanz, sowohl integral als auch tran-

sient, gut abgebildet werden. Die Untersuchung zeigt daher sowohl quantitativ als auch qualitativ konsistente Ergebnisse.

Der für die Versuche gewählte Temperaturbereich zwischen 170 und 300 °C entspricht der gängigen Praxis bei der Untersuchung von Nickel-Katalysatoren in der Methanisierung (z.B. [31, 45, 88, 209]). Bei den Referenzwerten wird diesem Temperaturverlauf die charakteristische S-Kurve des Umsatzverlaufs über die Temperatur beobachtet. In diesem Temperaturbereich liegt auch der Bereich der kinetischen Aktivierung der Reaktion bei temperaturprogrammierten Oberflächenreaktionen [102], wie auch in eigenen Versuchen ermittelt werden konnte [210].

Der Umsatz für die Pulsreaktionen zeigt in dem genannten Temperaturbereich einen konsistenten Verlauf (vgl. Abschnitt 6.2.2). Trotz eines hohen Umsatzes in den Einzelversuchen wird von einer Messung im kinetischen Bereich der Reaktion ausgegangen. Für Temperaturen unterhalb von 230 °C wird ein nahezu konstanter Umsatz gemessen. Aus den Ergebnissen ist die Hypothese ableitbar, dass die Umsätze im Bereich des Plateaus nicht nur von der Kinetik, sondern bei sinkender Temperatur zunehmend auch von der Katalysatormasse abhängig sind. Hierbei wirken die Adsorptionsplätze als Speicher. Diese Speicher werden von dem Eduktgas CO besetzt. Das adsorbierte Edukt kann anschließend, weitgehend unabhängig von der CO-Konzentration im Gasstrom, abreagieren. Die drei verwendeten Verfahren zur Bestimmung der Sorptionskapazität (vgl. Abschnitt 6.2.3) zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen der Katalysatormasse und dem ermittelten Bedeckungsgrad. Durch die drei verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Bedeckungsgrades kann anhand der übereinstimmenden Ergebnisse festgestellt werden, dass die ermittelte Sorptionskapazität (aus Chemisorptionsmessungen) auf die Reaktionstemperatur übertragbar ist. Auch stimmt die differentielle Methode der transienten Sorptionskapazität mit den globalen Bilanzen überein. Es muss demnach keine zusätzliche Korrektur der Adsorptionskapazität unter Reaktionsbedingungen erfolgen, obwohl CO in TPD-Untersuchungen bereits unter 200 °C desorbieren kann (z.B. [149, 211, 212]). Es wird weiterhin festgestellt, dass die Sorptionskapazität zur Speicherung des Edukts in allen Versuchen ausreichend ist. Unter diesen Voraussetzungen entspricht das ausgeprägte Umsatzplateau den Kriterien einer irreversiblen Adsorption des Edukts (Kriterium von *Hattori und Murakami* [127]). Dies deckt sich mit den Schlussfolgerungen des *Pittsburgh-Reports* und den Untersuchungen von *Goodman und Yates*, die eine schnelle und irreversible Dissoziation von CO an Nickel feststellen [35, 89].

Eine Ermittlung des transienten Katalysatorwirkungsgrad η_{trans} über eine Momentenanalyse (vgl. Abschnitte 6.3.3 und 6.3.4) mittels der von *Suzuki und Smith*

[128] vorgeschlagenen Methodik ergab, mit Annahmen für die Stofftransportgrößen, einen Wert zwischen 37 und 100 %. Hierbei zeigt der große Bereich, dass die Anwendung der Auswertungsmethode, wie in [128] beschrieben, zu kompliziert für eine Anwendung auf experimentelle Daten ist. Die Bestimmung aus dem Umsatzplateau aus Versuchen mit $\kappa_{\text{ad}} < 1$, nach der Methode von Hattori und Murakami liefert einen Wert von ca. 85 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den ermittelten transienten Adsorptionskapazitäten. Aus den Ergebnissen werden daher folgende Schlussfolgerungen abgeleitet:

1. CO adsorbiert irreversibel unter Reaktionsbedingungen an den Nickelkatalysator.
2. Bei einer irreversiblen Adsorption muss das Edukt zum Produkt umgesetzt werden. Deshalb ist der Umsatz des Edukts direkt davon abhängig, ob das Edukt ein freies Adsorptionszentrum erreicht.
3. Die Erreichbarkeit der Adsorptionszentren ist für das untersuchte System nicht umfassend gegeben. Sie kann jedoch im Abgleich zwischen theoretischen Bestimmungsmöglichkeiten und den experimentellen Ergebnissen ermittelt werden.

Während der Versuche liegt die Konzentration von H_2 bei näherungsweise konstant 10 %, so dass zu jedem Zeitpunkt eine deutlich überstöchiometrische Konzentration, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Katalysatorprobe vorliegt. Aus reaktionstechnischer Sicht ist deshalb von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung auszugehen. Trotzdem kann das Reaktionssystem durch eine Unterversorgung von H_2 limitiert werden, da H_2 durch CO von der Katalysatoroberfläche verdrängt werden kann (vgl. [72]). Dies wurde in eigenen Experimenten bestätigt [213]. In den vorliegenden Experimenten wird, durch die geringen Konzentrationsänderungen, von keinem Einfluss der H_2 -Konzentration auf die transienten Vorgänge ausgegangen.

Die Verweilzeitverteilung des internen Standards zeigt für unterschiedliche Versuche eine leichte Verschiebung der Verweilzeitdichtefunktion (vgl. Abschnitt 6.3.1). Insgesamt ist der Einfluss der Verschiebung jedoch gering verglichen mit den beobachteten transienten Vorgängen. Der zeitliche Verlauf der Produktbildung wird folglich als transientes Signal des Reaktionssystems mit Referenz zum internen Standard ausgewertet.

Die Readsorption des gebildeten CH_4 ist sehr unwahrscheinlich, da CH_4 bei den vorliegenden Temperaturen Sticking-Koeffizienten im Bereich zwischen 1×10^{-9} bei 180°C und 1×10^{-6} bei 300°C aufweist [78, 80]. Die ermittelten Ergebnisse zeigen für CH_4 jedoch ein umgekehrtes Verhalten. Die Verschiebung der zeitlichen Produktverteilung steigt mit sinkender Temperatur. Gleichzeitig ist somit ein Einfluss aus

einer Readsorption von CH_4 auszuschließen, da bei hohen Katalysatormassen keine messbaren chromatographischen Effekte detektiert werden. Daher sind die Verweilzeitverteilungen des Produktes auf die ablaufenden Oberflächenreaktionen zurückzuführen. Die genaue Analyse des Reaktionssystems zeigt, dass die bereits vorgeschlagene Auswertungsstrategie [207] tatsächlich zur Abbildung der intrinsischen Effekte im transienten System geeignet ist. Die zeitliche Produktverteilung wird auf die intrinsischen Effekte der Oberflächenreaktion, inklusive einer möglichen H_2 Unterversorgung, zurückgeführt und nicht durch die Readsorption von CH_4 verfälscht. Für den vorgestellten Fall, dass keine Desorption des Eduktes auftritt, eine irreversible Oberflächenreaktion stattfindet und keine Produktreadsorption zu beobachten ist, kann das intrinsische Verhalten der Reaktion aus den Momenten abgeschätzt werden [134].

Die Auswertung der Ergebnisse mittels Momentenanalyse zeigt eindeutige Abhängigkeiten, welche für die durchgeführten Versuche ein konsistentes Bild ergeben (vgl. Abschnitt 6.3.3). Die mittlere Verweilzeit von He wird als Referenz für das auftretende CH_4 -Signal verwendet. Hieraus wird eine mittlere Aktivierungsenergie für t_{app} von $65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeleitet. Dies ist mit der bereits berichteten Aktivierungsenergie von ca. 65 kJ mol^{-1} in sehr guter Übereinstimmung [207]. In Anlehnung an die Definition von *Lafyatis* wird von einem einfachen Temperaturzusammenhang der Zeitkonstante für die adsorbierten Reaktionsintermediate ausgegangen [134]. Wenn dies der Fall ist, zeigt die Aktivierungsenergie von t_{app} die mikrokinetische Temperaturabhängigkeit, während die Aktivierungsenergie der Reaktion lediglich eine makroskopische Größe ist. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beinhaltet sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit am aktiven Zentrum (Reaktionsdauer am aktiven Zentrum), als auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Reaktionszentrum nach einer bereits erfolgten Reaktion erneut als Adsorptionszentrum genutzt werden kann (mehrfache Reaktion an einem aktiven Zentrum). Diese Größe ist dann von der Aktivierungsenergie von t_{app} zu unterscheiden, wenn nicht genügend Adsorptionsplätze für einen Vollumsatz zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund ist für die Aktivierungsenergien der Reaktion eine deutliche Änderung bis zur äquivalenten Dosierung von Reaktand zu Adsorptionsplätzen an der Oberfläche (rechnerisch bei ca. 46 mg für den 5%-igen Katalysator) anhand der Ergebnisse deutlich zu identifizieren (vgl. Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.3.3).

Trotz stark unterschiedlicher Aktivierungsenergien zeigen die massenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten nur eine moderate Abweichung, welche durch κ_{ad} erklärbar ist, sowie einen für die Temperaturabhängigkeit charakteristischen Verlauf. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Katalysatormasse stimmt

mit der notwendigen Katalysatormasse für eine vollständige Adsorption überein. Bei höheren Massen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Für Katalysatormassen mit kleineren Adsorptionskapazitäten, als der zur dosierten Stoffmenge Äquivalenten, bleibt die intrinsische Kinetik und somit t_{app} konstant. Jedoch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des geringeren Umsatzes. Für höhere Katalysatormassen hingegen wird ein Teil der Adsorptionszentren nicht genutzt und senkt in der Berechnung lediglich die massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{app,het}}$. Die Versuchsergebnisse lassen den Schluss zu, dass ein Einfluss der belegten Adsorptionsplätze auf die Aktivierungsenergie sehr wahrscheinlich ist. Die Unterscheidung zwischen der Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen ($T < 240\text{ °C}$) und hohen Temperaturen ($T > 240\text{ °C}$) weist auf die komplexen Wechselwirkungen im System hin. Trotz einer starken Änderung der Aktivierungsenergie bei unterschiedlichen Katalysatormassen und Temperaturbereichen ist die mittlere Aktivierungsenergie von t_{app} nicht mit der Katalysatormasse zu korrelieren. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die ermittelte Aktivierungsenergie der Reaktion aus $r_{\text{app,het}}$ keine direkte Aussage über die transiente Verhaltensweise des Systems zulässt. Unter den untersuchten Größen gibt daher t_{app} das intrinsische Verhalten des Reaktionssystems am besten wieder.

Es sind wenige Arbeiten mit vergleichbaren Auswertungsstrategien bekannt. Aus der Literatur sind insbesondere SSITKA-Experimente zum Vergleich vorhanden (z.B. [35, 70, 83, 214]). Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch der kinetische Isotopeneffekt *KIE* (engl. "kinetic isotopic effect") [70], welcher eine Auswertung dieser Daten hinsichtlich eines Abgleichs mit den erhaltenen Versuchsdaten nur mit starken Vereinfachungen bzw. Modellannahmen möglich machen würde. In anderen Fällen liegen zu den Versuchen nur Metadaten vor [215]. Für die Versuchsdaten von *Mori et al.* sind hingegen keine vollständigen Produktverteilungen vorhanden [83, 143], so dass hier ebenfalls keine Vergleichsdaten gewonnen werden können. Nach bestem Wissen wurden keine Untersuchungen aus naheliegenden TAP-Experimenten zur CO-Methanisierung an Nickel-Katalysatoren durchgeführt. Es liegen einige Experimente mit anderen Aktivmaterialien vor (z.B. [131]), die jedoch hinsichtlich der Aktivierungsenergien, aufgrund anderer Mechanismen, nicht zur Aufklärung beitragen [26, 52].

Für die ermittelte mittlere Aktivierungsenergie sind, im Gegensatz zur Methode der Pulsreaktion, eine nicht vollständig erfassbare Menge an Literaturdaten vorhanden. Diese können daher nur anhand von Beispielen verglichen werden. Grundsätzlich müssen stationäre von instationären Untersuchungen unterschieden werden [53]. Häufig wird die Aktivierungsenergie aus Modellexperimenten im Vakuumbereich mit Werten zwischen 90 und 105 kJ mol⁻¹ angegeben [39, 87], welche mit Ergebnissen aus DFT-Simulationen gut übereinstimmen [38]. Als sekundäre Quellen listet *Van-*

nice sieben unterschiedliche Aktivierungsenergien bzw. Bereiche auf, welche zwischen 42 und 150 kJ mol⁻¹ liegen [216]. Aus eigenen Messungen erhält der selbe Autor 104 kJ mol⁻¹ für einen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen vergleichbaren Nickel-Katalysator mit gleicher Beladung [26]. Im Vergleich mit diesen Werten scheint die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie sehr niedrig zu sein. In der Literatur wird in solchen Fällen häufig mit einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts der Reaktion argumentiert [99, 123]. Ein solcher Wechsel ist jedoch aufgrund der konstanten Aktivierungsenergien über den gesamten Temperaturbereich unwahrscheinlich, was im Widerspruch zu den diskutierten Wechseln steht. Auch die gleichbleibenden Verläufe des Produktes im Hinblick auf Streuung und transienter Dauer des Signals limitieren diese Möglichkeit. Auffällig ist, dass die ermittelten Werte deutlich besser zu Daten aus der Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff passen. Die in diesem Fall ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 65 bis 75 kJ mol⁻¹ [206, 217]. Aber auch neuere Arbeiten zur CO-Methanisierung zeigen eine geringere Aktivierungsenergie. Ausgehend von einem mikrokinetischen Modell von *Aparicio* können zwei Schritte des Reaktionsmechanismus mit der ermittelten Aktivierungsenergie erklärt werden:



Für die Reaktion R 6.1 wird die Aktivierungsenergie mit 65,5 kJ mol⁻¹, für Reaktion R 6.2 mit 64,4 kJ mol⁻¹ angegeben [84]. Durch Korrektur der ermittelten Aktivierungsenergie aus SSITKA-Experimenten wurde von *Agnelli et al.* ebenfalls ein E_A von 64,4 kJ mol⁻¹ berechnet [70]. Im Abgleich dieser Erkenntnisse mit den Versuchsergebnissen wird angenommen, dass der RDS in der Methanisierung über ein adsorbiertes Kohlenstoffatom abläuft. Die Methode der Versuche und die Auswertung mittels Momentenanalyse kann daher für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts verwendet werden.

Eine Ermittlung der Dauer des transienten Übergangszustands aus den hier gezeigten Ergebnissen scheint möglich (vgl. Abschnitt 6.3.5). Neben der Identifikation des RDS (s. vorheriger Abschnitt), spielen die klaren Trends bei der Ermittlung des zweiten zentralen Moments und der Störungsdauer eine wichtige Rolle. Die zeitliche Verteilung des Produktes CH₄ ist durch die Momentenanalyse mittels des zweiten Moments und aus der $t_{\text{trans}95}$ -Zeit beschreibbar. Für die Spreizung der Produktverteilung zeigt sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit, welche bei hohen Temperaturen gegen die Abhängigkeit der Verweilzeitverteilung des internen Standards

läuft. Eine Zuordnung von unterschiedlichen Katalysatormassen zur Breite der Verteilung ist nicht möglich. Dieses gleichbleibende Verhalten kann daher ebenfalls auf intrinsische Eigenschaften der Reaktion zurückgeführt werden. Eine weitreichende Abschätzung der Störungsdauer des Reaktionssystems durch einen Puls ist anhand der Ergebnisse möglich, kann jedoch auf der bestehenden Datenbasis nicht weiter ausgewertet werden. Aufgrund der fehlenden Daten zur vollständigen Massenbilanz (insbesondere für H_2O) kann die Störungsdauer nur für die Kohlenstoffbilanz angegeben werden und bedarf für H_2O weiterer Untersuchungen.

Aus der Untersuchung des transienten Signals mittels Analyse der zeitlichen Produktverteilung über Momentenanalyse ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Die Adsorptionskapazität der Katalysatorprobe beeinflusst über den Umsatz die ermittelten Aktivierungsenergien der auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten, hat jedoch keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der zeitliche Verteilung des Produktes.
2. Die Analyse der Verweilzeitverteilung des Produkts zeigt die Möglichkeit, Limitierungen im System zu identifizieren und deren Temperaturabhängigkeit festzustellen.
3. Mit der Untersuchungsmethode ist es möglich, die zeitliche Dauer des transienten Zustands zu ermitteln, was in diesem Fall mit Bezug auf die Kohlenstoffbilanz demonstriert werden kann.

7. Pulsserien

7.1. Vergleichsmessungen zu Einzelpulsen

Aus den Untersuchungen zum Systemverhalten bei einzelnen Pulsen konnte die Zeit des transienten Übergangszustand über $t_{\text{trans}95}$ für die Kohlenstoffbilanz bestimmt werden. Jedoch konnte die Sauerstoffmassenbilanz über das Koppelprodukt H_2O nicht geschlossen werden. Es stellt sich daher die Frage, wie sich eine erneute Aufgabe eines Pulses in das System in einigem zeitlichen Abstand nach einem ersten Puls auf das Reaktionssystem auswirkt.

Ziel dieser Untersuchung ist es daher einen möglichen Einfluss von H_2O auf das transiente Verhalten außerhalb der bestimmten $t_{\text{trans}95}$ zu untersuchen. Zur Überprüfung wurde, in einem Ergänzungsversuch zu den Einzelpulsen, eine Untersuchung zu diesem Aspekt durchgeführt. In diesem Versuch wurde eine Katalysatorprobe mit 100 mg 5%-igen Nickelkatalysators bei 200°C einem einzelnen Puls ausgesetzt. Nach 15 min wurden zwei Pulse im Abstand von 60 s injiziert. Die Injektion der Doppelpulse wurde im Abstand von 10 min zweimal wiederholt. Aus den durchgeführten Versuchen zu einzelnen Pulsen wurde unter den genannten Bedingungen eine Signalbreite von $\sigma_{\text{CH}_4} \approx 35$ s ermittelt (vgl. Abschnitt 6.3.4). Aus der Signalbreite wurde eine Störungsdauer von $t_{\text{trans}95, \text{CH}_4} \approx 150$ s abgeschätzt (vgl. Abschnitt 6.3.5).

Zur Auswertung wurden die Signalaufbereitung und die Methoden zur Bestimmung der integralen Größen aus Abschnitt 6.1 verwendet. Für die Analyse des Einzelpulses wird der Zeitbereich bis zur Injektion des ersten Doppelpulses verwendet. Für die Doppelpulse wird jeweils ein Zeitbereich von 10 min zur Berechnung der Bilanz verwendet. Der zeitliche Verlauf der aufbereiteten Signale ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

Für den Einzelpuls wird eine Methanausbeute von 95 % erhalten. Der Fehler in der Kohlenstoffbilanz ist hierbei kleiner als 5 %. Das Koppelprodukt Wasser kann nicht detektiert werden. Das Edukt CO tritt nur in Spuren auf. Für den ersten Doppelpuls wird ein Durchbruch von CO während des zweiten Pulses beobachtet. Das Methansignal bricht mit dem zweiten Puls ein. Entsprechend verringerte sich die Methanausbeute auf 90 %. Gleichzeitig kann während der Analysezeit Wasser

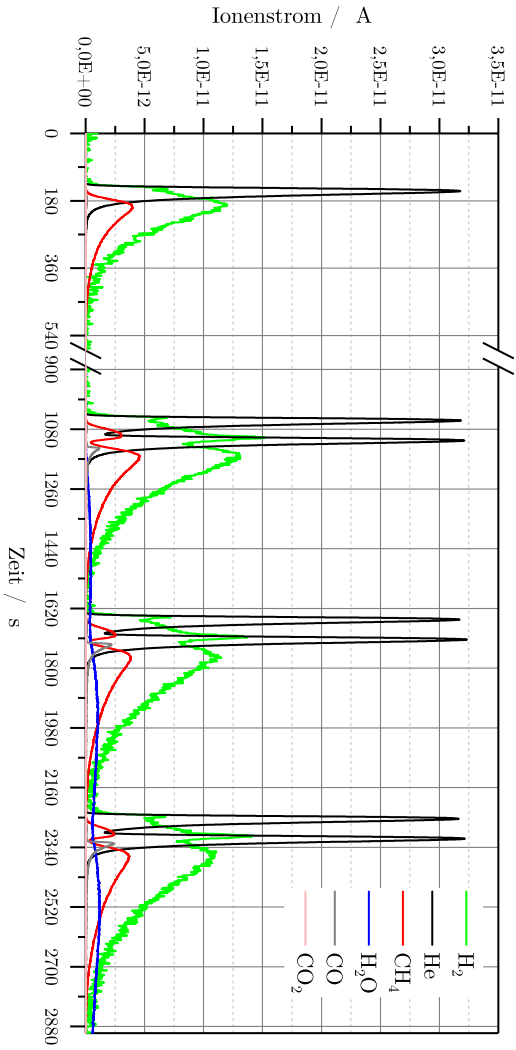


Abbildung 7.1.: Vergleichsmessungen von Einzelpuls und Doppelpuls in Form einer Serie bei 200 °C; gezeigt ist das Messignal aller gemessener Ionenströme.

detektiert werden.

Mit dem zweiten und dritten Doppelpuls wird ein weiteres Absinken der Methanansbeute auf 87 bzw. 86 % beobachtet. Das Wassersignal nimmt für jeden der Doppelpulse zu. Ebenso steigt das CO-Signal mit jedem Doppelpuls an. Für die beiden letzten Doppelpulse werden in beiden Fällen Kohlenstoffbilanzen von über 97 % erhalten.

Die Abbildung zeigt, dass H_2O nur sehr langsam aus dem Reaktionssystem austritt. Im ersten Puls wird kein H_2O detektiert, während das Signal mit jedem Doppelpuls ansteigt. In keinem der Fälle wird CO_2 detektiert. Das CO-Signal zeigt während des zweiten Pulses in den jeweiligen Doppelpulsen ein Durchbruchverhalten (steiler Anstieg des Signals) und ändert sich vom ersten zum zweiten und dritten Doppelpuls.

Durch Superposition des internen Standards können die Signale überlagert werden um die Unterschiede zu verdeutlichen. Hierbei ergibt sich für die Doppelpulse eine hervorragende Übereinstimmung für den zeitlichen Verlauf des internen Standards (s. Abb. 7.2a). Die Fluidynamik kann daher als konstant angesehen werden. Es ist jedoch ein deutlicher Unterschied im Signalverlauf für CH_4 zu erkennen. Der zweite und dritte Doppelpuls unterscheiden sich vom ersten Doppelpuls, sind aber untereinander vergleichbar. Das CH_4 -Signal hat im zweiten und dritten Doppelpuls verminderte Maxima, gleichzeitig wird die Verteilung verändert. Die Änderung zeigt eine Erhöhung des Signals ab ca. 255 s.

Zur Überprüfung der Reversibilität dieser Veränderung wurde der Katalysator bei 300 °C und bei 230 °C im H_2 -haltigen Trägergasstrom für einige Zeit ausgeheizt. Im Anschluss wurden die Ergebnisse mit Superposition der Einzelpulse überlagert. Bei der niedrigen Ausheiztemperatur von 230 °C wird kein identisches Ergebnis erhalten. Bei einem Ausheizen bei 300 °C kann jedoch ein vergleichbarer Zustand wiederhergestellt werden. Der Signalverlauf der Komponenten H_2 , CO, CH_4 und des internen Standards ist in Abbildung 7.2a dargestellt. Die Signale für die beiden Einzelpulse liegen exakt übereinander. Zum Vergleich ist der erste Doppelpuls dargestellt. Der Doppelpuls zeigt ein deutlich verändertes Signal für CH_4 und H_2 . Das CO-Signal hingegen ist in den drei verglichenen Fällen für die Einzelpulse und den ersten Doppelpuls nahezu identisch.

Aus den Ergebnissen kann im Hinblick auf die Dauer des transienten Zustands auf einen deutlichen Einfluss von H_2O geschlossen werden. Der Verbleib von H_2O im Reaktionssystem hat Einfluss auf die transiente Kohlenstoffbilanz. Die gleichbleibenden CO-Verläufe (Abb. 7.2b) zeigen, dass der Einfluss nicht durch die Zugänglichkeit

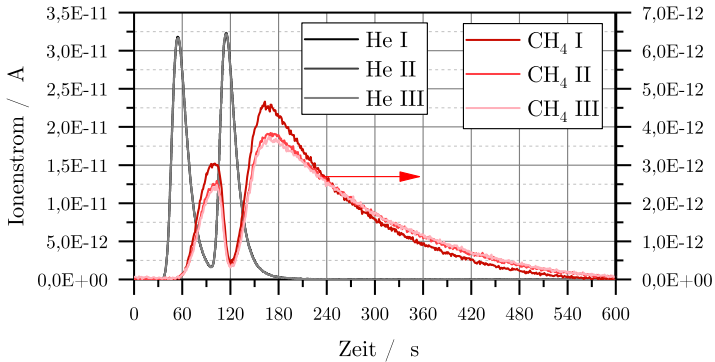
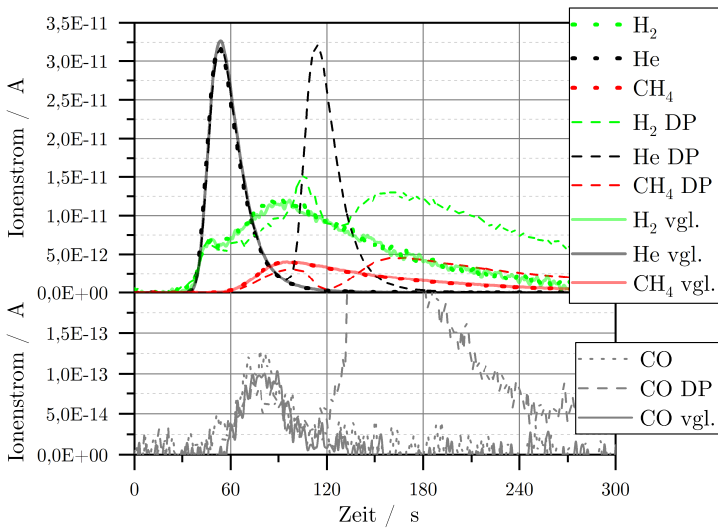
des Katalysators für das Edukt CO bewirkt wird. Die Sorptionseigenschaften von CO werden also nicht geändert. Der Einfluss von H₂O besteht offenbar darin, die Reaktionsgeschwindigkeit zu senken (Abb. 7.2a) und somit für eine geringere maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu sorgen bzw. die Abreaktion des adsorbierten CO zu verzögern.

7.1.1. Auswertung der Materialbilanz

Aus der kombinierten Untersuchung eines Einzelpulses und einer sich anschließenden Pulsserie, wurde der direkte Vergleich zwischen einem periodisch beanspruchten System und einer einzelnen Beanspruchung hergestellt. Ziel dieser Untersuchung ist es einen direkten Vergleich von Einzelpulsen und Pulsserien in einem Versuch zu ermitteln. Gleichzeitig kann überprüft werden, ob durch die anhaltende Dosierung die Sauerstoffbilanz auf Grundlage eines konstanten Signalsverhältnisses zwischen CH₄ und H₂O ermittelt werden kann. Hierzu wurde die Pulsserie mit einem Abstand von 15 min zum Einzelpuls gestartet und das Pulsgas mit einem Abstand von 60 s injiziert. Die Versuche wurden über einen Temperaturbereich von 170 bis 300 °C mit 30, 50 und 102 mg Katalysator durchgeführt. Zusätzlich wurden Reproduktionsmessungen bei 50 mg für vier Temperaturen durchgeführt. Für den Versuch bei 170 °C wurde, abweichend von der beschriebenen Durchführung, nach 28 min mit der Pulsserie begonnen, da das Wassersignal nach 15 min noch eine Änderung aufwies. Für die Auswertung der Versuche wurde zunächst der Einzelpuls bilanziert. Bei der Pulsserie wurde das Einlaufverhalten abgewartet, bis das System in einen Grenzyklus mündete, und im Grenzyklus in einem Zeitbereich von 240 s analysiert.

Im Grenzyklus ist eine starke Abweichung im Vergleich zu einem Einzelpuls festzustellen. Dies ist am deutlichsten am Umsatzverhalten erkennbar. In Abbildung 7.3 ist der Umsatzverlauf für die Einzelpulse und die Pulsserien über die Temperatur aufgetragen. Die Bestimmung des CO-Umsatzes U_{CO} erfolgte über die Kohlenstoffbilanz mit einem mittleren Fehler von 3,6 % für die Einzelpulse und von 1,2 % für die Pulsserien. Die eingekreisten Daten der 50 mg-Serie zeigen die gute Übereinstimmung mit den reproduzierten Versuchen.

Während sich bei geringen Temperaturen in den Messungen der Einzelpulse das charakteristische Plateau ausbildet, fallen die Umsätze für die Pulsserien ab 240 °C stark ab. Bei der Versuchsreihe mit der niedrigsten Katalysatormasse wird bereits bei 300 °C ein Unterschied festgestellt. Bei der mittleren Katalysatormasse ist der erste Unterschied bei 240 °C erkennbar, während bei der höchsten Katalysatormasse erst bei 210 °C ein Unterschied auftritt. Bei niedrigen Temperaturen ist der CO-Umsatz bei den Einzelpulsen verglichen mit den Pulsserien mehr als 3-mal so hoch.

(a) Superposition der Signale in drei Doppelpulsen (I-III) für He und CH₄.

(b) Vergleichsmessungen von Einzelpuls und Doppelpuls (DP) (aus Abbildung 7.1) und eines Einzelpulses (vgl.) nach einer Ausheizphase bei 300 °C; gepunktete Linien und gestrichelte Linien zeigen Einzelpuls und Doppelpuls, durchgezogene Linien zeigen Vergleichsmessung; CO ist zur Verdeutlich stark vergrößert dargestellt.

Abbildung 7.2.: Vergleich der zeitlichen Verteilung in den aufeinanderfolgenden Doppelpulsen (oben); Untersuchungen zur Reversibilität der Änderung durch Rekonditionierung des Systems (unten).

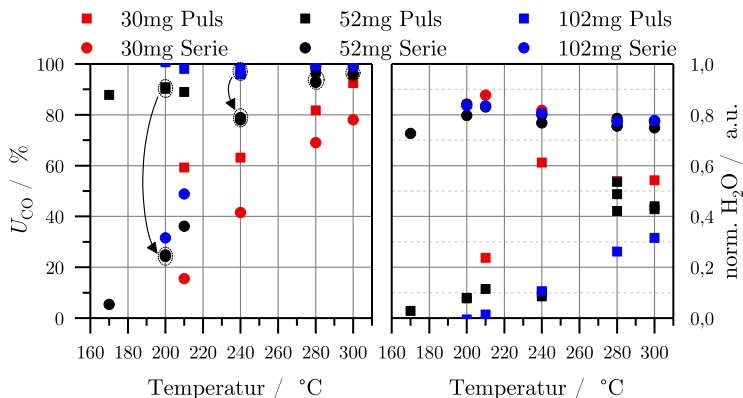


Abbildung 7.3.: Umsatzverhalten für unterschiedliche Temperaturen für drei Testreihen mit 5%-igem Katalysator bei der Dosierung einzelner Pulse und im Grenzyklus einer 60s-Pulsserie (links); Verhältnis der normierten Signale von H_2O zu CH_4 in Pulsversuchen und Pulsserien über die Temperatur (rechts).

Für die niedrigste Temperatur bei 170 °C ist ein 14-mal höherer Umsatz erkennbar. Bei 210 °C wird für die Pulsserien eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von $0,40 \pm 0,07 \mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (18% relative Abweichung) ermittelt. Dies ist, verglichen mit den Einzelpulsen, ca. 40% der dort ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit.

Durch den Grenzyklus, in dem die Signale im Abstand der Periodendauer konstant sind, sollte das Verhältnis von CH_4 und des Koppelproduktes H_2O konstant sein. Für eine geschlossene Kohlenstoffbilanz kann, durch Abwesenheit von CO_2 , mit dem Wassersignal eine Sauerstoffbilanz ermittelt werden. In den Versuchen wurde keine CO_2 -Bildung festgestellt. Die Kohlenstoffbilanz ist für die Versuche nahezu geschlossen, so dass auch keine weiteren Nebenprodukte das Ergebnis beeinflussen. Unter diesen Randbedingungen sollte die Bestimmung der Sauerstoffbilanz über die Normierung der Signale (vgl. Abschnitt 6.1) mit

$$\frac{f_{\text{H}_2\text{O,He}}}{f_{\text{CH}_4,\text{He}}} = \text{const.} \quad (7.1)$$

zu ermitteln sein.

In Abbildung 7.3 ist das Ergebnis der Auswertung mittels Gleichung (7.1) darge-

stellt. Wie man erkennen kann, sind die Einzelpulse zur Bilanzierung des Wassers nicht geeignet. Die Werte streuen über den Temperaturbereich und zeigen eine Tendenz, dass mit steigenden Temperaturen ein höheres $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis erreicht wird. Für die Pulsserien sind die Werte bei 280 und 300 °C für alle Versuche nahezu identisch. Die Pulsserien weisen jedoch bei geringen Temperaturen (unter 210 °C) Abweichungen auf. Es wird ein mittleres H_2O zu CH_4 Verhältnis von 0,793 erreicht. Minimum und Maximum liegen in einem kleinen Bereich bei 0,727 und 0,878.

In den Einzelpulsen werden deutlich größere Unterschiede bei den Verhältnissen, mit Werten zwischen 0 und ca. 0,6, ermittelt. Auffällig ist die Abhängigkeit des Verhältnisses von der Katalysatormasse. Die Ergebnisse zeigen, dass bei geringen Katalysatormassen das Verhältnis schneller mit der Temperatur steigt als bei größeren Massen. Dies deutet auf einen Speichereffekt hin. Diese Beobachtung wird dadurch verstärkt, dass trotz eines geringeren Umsatzes bei geringen Katalysatormassen ein höheres Signalverhältnis erzielt wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Untersuchung der Pulsserien im Grenzzzyklus die Sauerstoffbilanz ermittelt werden kann. Dies ist ein Vorteil gegenüber der Einzelpulse, bei denen die Menge des gebildeten H_2O durch Sorptionseffekte nicht quantifizierbar ist.

7.2. Reaktionstechnische Auswertung im Grenzzzyklus

7.2.1. Untersuchung der Periodizität im Grenzzzyklus

Im Pulsserien-Experiment kann das Messsignal in drei Bereiche eingeteilt werden (vgl. Abb. 7.4). In der ersten Phase läuft das Reaktionssystem durch die anhaltende Dosierung in einen Grenzzzyklus ein. Dieser Bereich wird im folgenden als Einlaufphase bezeichnet. In der Einlaufphase befindet sich das Reaktionssystem in einem transienten Übergangszustand zwischen dem Ausgangszustand und dem Grenzzzyklus, welcher ein eingeschwungener transientser Zustand ist. In der Einlaufphase weisen die einzelnen Komponenten unterschiedliche Extremwerte und Verläufe in den einzelnen Pulsen auf. Der interne Standard weist kein starkes Einlaufverhalten auf, da die einzelnen Pulse fast nicht überlagert sind. Die Strukturierung des zeitlichen Signals ermöglicht es, ein getaktetes Anfahren des Reaktionssystems zu beobachten.

In der zweiten Phase, dem Grenzzzyklus, weist jede Komponente in aufeinanderfolgenden Pulsen den gleichen zeitlichen Verlauf auf. Zwei Pulse in diesem Bereich sind somit zeitlich invariant. Der Grenzzzyklus ist ein voll-transientser Bereich, welcher jedoch einen Grenzzustand des Systems abbildet.

In der dritten Phase findet der Abschaltvorgang der Reaktion statt. Wenn keine

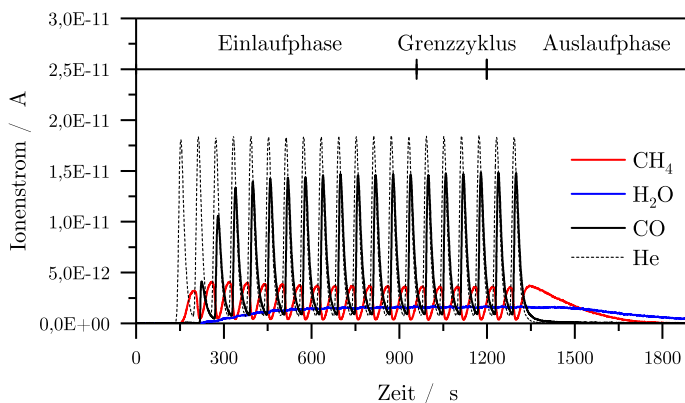


Abbildung 7.4.: Ionenströme der Komponenten He ($\times 0,5$), CH_4 , H_2O und CO bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ bei 75 mg Katalysator für eine Serie mit 60 s Pulsabstand. Es sind drei charakteristische Bereiche erkennbar: Einlaufphase, Grenzyklus und Auslaufphase (Relaxationsphase).

weiteren Pulse injiziert werden läuft das System wieder gegen den Grenzzustand der zu Beginn der Versuche herrschte. Daher kann die transiente Auslaufphase dadurch bestimmt werden, dass nach einer bestimmten Zeit der transiente Übergangszustand verlassen wird und das System in den Ausgangszustand zurückkehrt. Diese Phase wird als Auslaufphase oder Relaxationsphase bezeichnet. Der Begriff Relaxation wird verwendet, da davon ausgegangen wird, dass das System nach der Reaktion zunächst wieder in den Ausgangszustand zurückversetzt werden muss.

Unter der Voraussetzung, dass das System in einem periodisch wiederkehrenden Zustand eingetreten ist, kann die Materialbilanz in diesem Grenzyklus repräsentativ ermittelt werden. Hierzu wurde der Grenzyklus mittels Zustandsraumdarstellung auf Periodizität untersucht. In Abbildung 7.5 sind vier typische Resultate gezeigt. Anhand der vier Grenzyklen kann erkannt werden, dass das Methansignal im Grenzyklus einen identischen Verlauf für mehrere aufeinanderfolgende Pulse aufweist. Die Messpunkte zeigen, dass das Signal in den Zyklen sogar eine nahezu exakte Übereinstimmung der Konzentrationen von CH_4 und He ergibt. Auch für sehr unterschiedliche Betriebsbedingungen ist diese Übereinstimmung zu sehen. Die Form der Zyklen in der Zustandsraumdarstellung ist augenscheinlich sehr unterschiedlich. Für den Grenzyklus bei $260\text{ }^\circ\text{C}$ und 60 s Dosierabstand (blaue Kurve) ist sogar, im

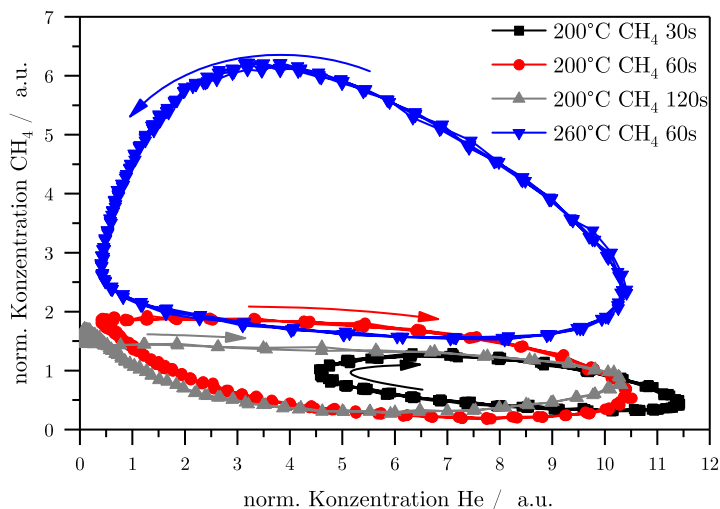


Abbildung 7.5.: Grenzzzyklus in der Zustandsraumdarstellung He gegen CH₄ für vier typische Messergebnisse; die Drehrichtung der periodischen Signale ist durch Pfeile dargestellt.

Unterschied zu den anderen drei dargestellten Kurven, eine Umkehrung der Drehrichtung im Zustandsraum erkennbar. Wie man sehen kann, liegt in diesem Fall ein linksdrehender Zyklus vor, während bei den niedrigen Temperaturen durchgehend rechtsdrehende Zyklen zu erkennen sind.

Durch die Anwendung dieser Methode wurde die Periodizität im Grenzzzyklus für alle Experimente nachgewiesen. Somit ist die wichtigste Voraussetzung für die reaktionstechnische Auswertung in diesem transienten Grenzzustand erfüllt.

7.2.2. Auswertung der Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz

Der Grenzzzyklus sollte für die Bilanzierung der Komponenten einige Vorteile zeigen. Beispielsweise ist, im Vergleich zu den Einzelpulsen, keine Auslaufphase mit sehr geringen Konzentrationen der Komponenten zu berücksichtigen.

Die Pulsserien zeigen eine spezifische Abhängigkeit der Dosierungsintervalle und der Kohlenstoffbilanz. Zur Untersuchung wurden zusätzlich die Mittelwerte der Kohlenstoffbilanz und des CO₂-Signals betrachtet, welches aufgrund des geringen Signals schlecht quantifizierbar ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 7.1

Tabelle 7.1.: Mittlere Kohlenstoffbilanz (a), die Standardabweichung des Mittelwerts (b) und das normierte mittlere CO₂-Signal (c) der fünf Dosierungsintervalle; Mittelwerte über alle Proben und Temperaturen.

		30s-Serie	60s-Serie	120s-Serie	120s-u-Serie	240s-u-Serie
(a)	%	96,68	98,63	99,19	97,98	97,07
(b)	%	1,52	0,82	0,39	0,76	0,97
(c)	1	0,0066	0,0047	0,0031	0,0050	0,0054

dargestellt. Wie man erkennen kann, steigt die Kohlenstoffbilanz für lange Intervalle zwischen den Dosierungen an. Bei gleichmäßiger Dosierung steigt die Kohlenstoffbilanz mit Erhöhung des Dosierungsintervalls an. Für die ungleichmäßige Dosierung liegen die Werte zwischen den Fehlern der 30s-Serie und der 60s-Serie. Das CO₂-Signal gibt den Trend der Kohlenstoffbilanz wieder, ist jedoch vernachlässigbar gering.

Darüber hinaus wurde eine leichte Abhängigkeit der Kohlenstoffbilanz von der Menge an Aktivmaterial festgestellt. So ist die Bilanz bei geringen Nickelmengen besser geschlossen, als bei großen Mengen. Dieses Ergebnis kann nicht durch die Bettlänge erklärt werden, da trotz einer geringen Bettlänge für den 15%-igen Nickelkatalysator, welche der für 25 mg 5%-igen Nickelkatalysator entspricht, dieser Trend bestätigt wird. Insgesamt ist die Streuung durch die Katalysatoreigenschaften bzw. die Schüttung so gering, dass die Unterschiede keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchungen haben.

Durch die Erfahrungen aus den kombinierten Puls und Pulsserien Experimenten (s. Abschnitt 7.1), konnte die Versuchsdurchführung so weit verbessert werden, dass eine Korrelation zwischen den Koppelprodukten CH₄ und H₂O ermittelt werden kann. Wie in Abbildung 7.6 zu erkennen ist, kann das Wassersignal durch eine lineare Interpolation aus dem Methansignal ermittelt werden. Die lineare Interpolation kann über

$$f_{\text{H}_2\text{O,He}} = 0,80 f_{\text{CH}_4,\text{He}} \quad (7.2)$$

berechnet werden. Mit diesem Ergebnis bestätigt sich der zuvor in Abschnitt 7.1.1 ermittelte Trend für den Umrechnungsfaktor zwischen den beiden Koppelprodukten.

Insgesamt wird festgestellt, dass der Grenzyklus für die Bilanzierung sehr gut geeignet ist. Der Fehler der Kohlenstoffbilanz liegt im Mittel unter 4%. Außerdem wird durch eine verbesserte Versuchsdurchführung ein konstanter Umrechnungsfaktor zwischen den Koppelprodukten CH₄ und H₂O erhalten.

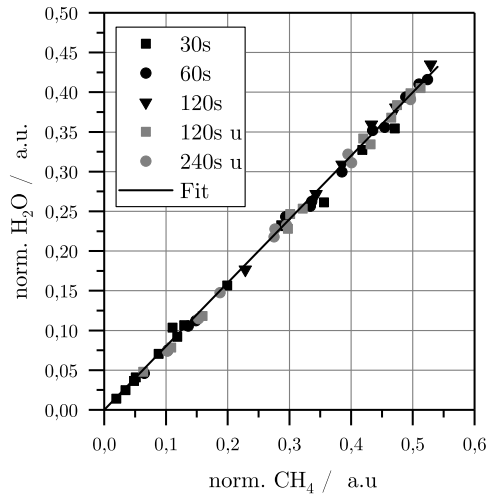


Abbildung 7.6.: Korrelation des Messsignals von H₂O und CH₄ für alle Dosierungsintervalle; die Werte können durch einen linearen Fit interpoliert werden.

7.2.3. Reaktion bei gleichmäßiger Dosierung

Die gleichmäßig dosierten Pulsserien zeigen im Umsatzverhalten einige interessante Abhängigkeiten (vgl. Abbildung 7.7). Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur und mit Vergrößerung des Injektionsintervalls zu. Außerdem steigt der Kohlenstoffmonoxid-Umsatz und die Methan-Ausbeute mit steigender Menge der aktiven Zentren. Der Umsatz der 30s-Serie (rote Markierungen) liegt bei 200 °C im Bereich zwischen 5 und 25%. Bereits bei einer Vergrößerung des Injektionsintervalls auf die doppelte Länge (60s-Serie, schwarze Markierungen) werden Umsätze zwischen 12 und 58% erreicht. Dieses Ergebnis ist durch die Überlagerung von zwei Pulsen im Reaktionssystem bei den 30s-Serien zu erklären, was zu einer Erhöhung des Partialdrucks von CO führt. Folglich wird die Reaktion in der 30s-Serie stärker durch adsorbiertes CO gehemmt. Bei 200 °C wurde jedoch auch für die 120s-Serien eine Erhöhung des Umsatzes gegenüber der 60s-Serie ermittelt. Dies muss eine andere Ursache haben, da in beiden Fällen keine bzw. fast keine Überlagerung der Pulse zu erwarten wäre. Trotzdem wird für 30 mg 15%-igen Katalysator eine Erhöhung des Umsatzes von 60 auf 80% ermittelt. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtung gestützt, dass sich für die Versuche ein Iso-Umsatzverhalten ermitteln lässt. Bei Verdoppelung des Injektionsintervalls kann für einen identischen Umsatz die Temperatur um 20 K gesenkt werden (s. Umsatzverhalten der Injektionsintervalle in Abb. 7.7).

Zur weitergehenden Untersuchung wurde für die Versuche die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit r_{avg} normiert auf die Adsorptionskapazität der Katalysatorproben ausgewertet. Somit ist r_{avg} die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Grenzyklus bei der Dosierfrequenz f_p und über

$$r_{\text{avg}} = f_p \cdot \frac{n_{\text{SL,CO}} \cdot U_{\text{CO}}}{n_{\text{ad}}} \quad (7.3)$$

definiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Versuche bei niedrigen Temperaturen in einem sehr ähnlichen Bereich. Lediglich die 25 mg Katalysatorprobe weicht, insbesondere bei 220 und 240 °C von den Vergleichsmessungen ab. Diese Abweichung kann auf eine Inhomogenität der Probe hinweisen oder die Vergleichsmessungen sind bereits durch den hohen Umsatz limitiert. Dies ist auch für die anderen Messreihen in Abbildung 7.7 zu erkennen, da mit steigender Temperatur eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt, was anhand der Plateaubildung bei höheren Temperaturen erkannt werden kann. Diese ist auf eine Unterdosierung an Edukt bzw. Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch zu

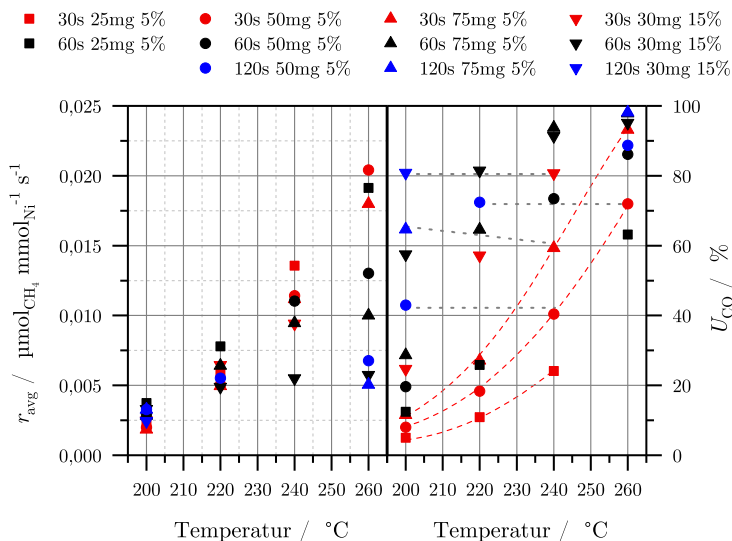


Abbildung 7.7.: links: Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten r_{avg} der Pulsserienversuche;
 rechts: Umsatz-Temperaturverläufe der Pulsserienversuche; graue Strichlinie: Umsatzverläufe unterschiedlicher Katalysatormassen für 30s-Serie, graue Punktlinie: Umsatzverhalten der Injektionsintervalle, rote Strichlinie: Umsatzverhalten der Temperatur.

hohe Umsätze zurückzuführen. Insgesamt zeigen die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten im Grenzzyklus ein Verhalten, welches auch in einem stationären Experiment zu erwarten ist.

Durch die Plateaubildung bei langen Injektionsintervallen und bei höheren Temperaturen kann für die Pulsserienversuche keine verlässliche Aktivierungsenergie für alle Versuchsreihen ermittelt werden. Für die 30s-Serien scheint die Voraussetzung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie am besten erfüllt. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 7.2 dargestellt. In der Tabelle kann die gute Übereinstimmung der normierten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Temperaturen zwischen 200 und 240 °C festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die Katalysatoren bei Normierung der Aktivität ein ähnliches kinetisches Verhalten zeigen. Im niedrigen Temperaturbereich liegen die Aktivierungsenergien für alle Versuche mit 5%-igen Katalysator zwischen

80,4 und 90,5 kJ mol⁻¹.

Tabelle 7.2.: Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Versuche der 30s-Serie.

$\ln(r/r_0) / 1$				
Temperatur / °C	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
200	0	0	0	0
220	0,956	0,933	0,985	0,952
240	1,793	1,750	1,799	1,329
260	-	2,330	2,275	-
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	90,5	82,1	80,4	67,4

Aus der Auswertung der transienten Materialbilanz kann für die Versuche ein mittlerer Bedeckungsgrad für den Grenzyklus ermittelt werden. Dies erfolgt analog zu Gleichung (6.17) aus Abschnitt 6.2.3. Aufgrund der vorliegenden Materialbilanz können nur adsorbierte Kohlenstoffspezies für die Berechnung des Bedeckungsgrades verwendet werden. Im Folgenden wird daher der Bedeckungsgrad für reaktive adsorbierte Kohlenstoffintermediate, ausgedrückt durch θ_{CO} , betrachtet. Der Kohlenstoff-Bedeckungsgrad ist in den Pulsserien eine sehr dynamische Größe. Die Bedeckung schwankt durch die pulsformige Aufgabe des Edukts. Durch die punktuelle Eduktaufgabe und das gleichzeitige Abreagieren des adsorbierten Kohlenstoffs, können als repräsentative Werte nur Mittelwerte $\theta_{\text{CO,avg}}$ aus dem Grenzyklus angegeben werden. Für geringe Injektionsintervalle und niedrige Temperaturen ergibt sich ein relativ konstanter Wert an der Oberfläche. Weiterhin beeinflusst die Kapazität des Katalysators die Schwankungen des Bedeckungsgrades. Anhand der Ergebnisse in Tabelle 7.3 können die Einflüsse der transienten Pulsaufgabe erkannt werden. Die angegebene Abweichung vom Mittelwert ist hierbei als Trend zu verstehen. Die Schwankung des Bedeckungsgrades sinkt mit steigender Anzahl der aktiven Zentren. Die Adsorptionskapazität dämpft den instationären Vorgang. Die Schwankung steigt jedoch mit steigendem Injektionsintervall. Insgesamt steigt der mittlere Bedeckungsgrad bei Verminderung der aktiven Zentren und bei Verringerung der Injektionsintervalle.

Durch die Ermittlung der mittleren Bedeckungsgrade ist weiterhin eine Approximation der intrinsischen Kinetik möglich. Dies folgt aus der allgemein gültigen Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und dem Bedeckungsgrad abhängig ist. Nach *Mirodatos* kann Gleichung 7.4 zur Beschreibung

Tabelle 7.3.: Mittlerer Bedeckungsgrad $\theta_{\text{CO,avg}}$ bei 200 °C der unterschiedlichen Pulsserien; das angegebene Intervall entspricht der minimalen bzw. maximalen Abweichung vom Mittelwert im Grenzzyklus.

	Bedeckungsgrad θ_{avg} / %			
	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
30s-Serie	79,6 ± 4,5	67,8 ± 2,2	64,2 ± 1,5	58,6 ± 1,2
60s-Serie	67,9 ± 9,6	55,7 ± 4,0	53,5 ± 3,9	44,5 ± 3,8
120s-Serie	-	37,9 ± 16,9	41,5 ± 9,6	18,0 ± 9,4

der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad bestimmt werden [215]. Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit nach dieser Gleichung wurde für den stationären Fall bestimmt. In der Gleichung beschreibt der Parameter W die mittlere Anzahl an beteiligten aktiven Nickelatomen, welche ein aktives Zentrum bilden.

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{CO}})^W \quad (7.4)$$

In den vorliegenden Versuchen ist p_{H_2} so weit im Überschuss, dass von einer Kinetik nullter Ordnung ausgegangen werden kann. Daher kann dieser Einfluss nicht bestimmt werden. Bei den stationären Versuchen ist der Bedeckungsgrad an CO außerdem sehr hoch (deutlich über 50 %). Durch die pulsartige Dosierung können also deutlich geringere Bedeckungsgrade realisiert werden, was zu einem kinetischen Einfluss von CO führt. Für eine bimolekulare Reaktion wird von einem kinetischen Term $\theta \cdot (1 - \theta)$ bezüglich einer Komponente ausgegangen. Da laut der Literatur von einer Abhängigkeit der Anzahl der beteiligten Nickelatome ausgegangen wird, wird dieser Einfluss weiterhin berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher Gleichung 7.5 verwendet. Hierbei geht der Bedeckungsgrad mit CO zusätzlich linear in die Reaktionsgleichung ein, während die H_2 -Konzentration substituiert wird.

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \theta_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}})^W \quad (7.5)$$

Die Parameteranpassung wurde wie folgt durchgeführt. Zunächst wurden alle Versuche mit 200 °C zur Parameteranpassung verwendet. Aus diesen wurde k und W bestimmt. Im Anschluss wurde, abweichend von [215] ($E_A = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$), eine Aktivierungsenergie von $65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, aus der Bestimmung von t_{app} (vgl. Abschnitt 6.3.3), für die Temperaturanpassung verwendet (vgl. Gleichung 6.21).

Die ermittelten Parameter für 200 °C sind $k = 19,276 \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $W =$

1,6656. Damit weicht der Parameter W deutlich von den Literaturwerten von [215] ab ($W = 1,2$), wenngleich dieser im diskutierten Bereich der CO-Methanisierung liegt (z.B. $W = 2$ bei [92]). Drei Messreihen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Modell, während für die Messreihe mit 25 mg 5%-igen Katalysator ein deutlich abweichendes Verhalten festgestellt wird. Möglicherweise ist eine Inhomogenität der Adsorptionskapazität für das abweichende Verhalten verantwortlich. Dies konnte jedoch nicht verifiziert werden. Die vollständigen Daten der Messwerte und erhaltenen Modellwerte sind in Tabelle 7.4 für die Anpassungstemperatur von 200 °C dargestellt. Es ist ersichtlich, dass abgesehen von der genannten Versuchsreihe, eine sehr gute Übereinstimmung von Messwerten und Modell erzielt werden kann. Der um die Messreihe bereinigte mittlere Fehler beträgt 4,00 %.

Somit kann das verwendete Modell zur Beschreibung der Versuchsergebnisse verwendet werden. Dabei kann die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit aus dem mittleren Bedeckungsgrad der Kohlenstoffkomponenten bestimmt werden.

Tabelle 7.4.: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten aus experimentellen Daten r_{avg} und aus dem präsentierten Modell $r(\theta)$ für die ermittelten Bedeckungsgrade aus den Pulsserienversuchen für 200 °C.

		$\theta_{\text{CO,avg}}$	r_{avg}	$r(\theta_{\text{CO,avg}})$	Fehler
		1	$\frac{\mu\text{mol}}{\text{mmol s}}$	$\frac{\mu\text{mol}}{\text{mmol s}}$	%
30s-Serie	25 mg 5%	0,796	2,259	1,084	108,419
	50 mg 5%	0,678	1,985	1,981	0,216
	75 mg 5%	0,642	1,850	2,236	17,280
	30 mg 15%	0,586	2,491	2,601	4,218
60s-Serie	25 mg 5%	0,679	3,730	1,974	88,918
	50 mg 5%	0,557	2,956	2,768	6,800
	75 mg 5%	0,535	2,837	2,878	1,426
	30 mg 15%	0,445	3,309	3,218	2,834
120s-Serie	25 mg 5%	-	-	-	-
	50 mg 5%	0,379	3,278	3,304	0,782
	75 mg 5%	0,415	3,278	3,275	0,131
	30 mg 15%	0,180	2,435	2,492	2,283

7.2.4. Reaktion bei ungleichmäßiger Dosierung

Zur Untersuchung der Dosierungszeitpunkte wurden Pulsserien mit ungleichmäßiger Dosierung durchgeführt. Dabei war die mittlere dosierte Stoffmenge äquivalent

zu einer gleichmäßigen Dosierung in einer 60s-Serie. In periodischen Versuchen ist diese Variation als Cycle-Split bekannt (vgl. [14, 186]). Durch die ungleichmäßige Beanspruchung sollen instationäre Teilprozesse untersucht werden, die bei solchen Bedingungen gefördert werden.

Die Versuchsergebnisse zum Umsatzverhalten bei ungleichmäßiger Dosierung sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Zum Vergleich sind die Messungen der 60s-Serie abgebildet. Die ungleichmäßig dosierten Pulsserien sind mit der Dauer des periodischen Intervalls als 120s bzw. 240s gekennzeichnet. Anhand der Vergleichsmessungen ist erkennbar, dass durch die ungleichmäßige Dosierung nur bei einer Vergleichsmessung eine sehr geringe Erhöhung des Umsatzes festgestellt werden kann (75 mg 5%, bei 200 °C). In allen anderen Messungen zeigt die ungleichmäßige Dosierung einen negativen oder keinen Einfluss auf den Umsatz. Anhand der Messreihen mit 75 mg 5%-igen und 30 mg 15%-igen Katalysators sind für die Versuchspunkte bei 220 °C inhomogene Umsätze sichtbar. In beiden Fällen verringert sich der Umsatz mit zunehmender ungleichmäßiger Dosierung. Jedoch auch bei 240 °C und 260 °C ist dieses Verhalten für den 50 mg 5%-igen Katalysator deutlich erkennbar. Die Unterschiede im Umsatz liegen im Maximum bei ca. 15 %.

Aus den Ergebnissen kann erkannt werden, dass unter Umständen eine Umsatzerhöhung durch ungleichmäßige Dosierung erzielt werden kann. In den hier durchgeführten Versuchen scheint die ungleichmäßige Dosierung jedoch in den meisten Fällen kontraproduktiv. Mit einem Blick auf die Reaktionsgeschwindigkeiten kann dies zusätzlich bestätigt werden. Wie in Abbildung 7.8 zu sehen ist, liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten immer unterhalb der gleichmäßigen Dosierung. Hier kann aber auch erkannt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Dieses deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende kinetische Schritt auch bei ungleichmäßiger Dosierung vorhanden ist. Es ist sogar davon auszugehen, dass der Schritt durch die zeitnahe Injektion weiteren Edukts sogar zusätzlich verlangsamt wird.

7.2.5. Vergleich der Dosierarten

Die vergleichbaren Ergebnisse der beiden Dosierarten für die integralen Kennzahlen und Mittelwerte bei gleichen Betriebsparametern können zwei wesentliche Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass die Vorgänge im Reaktionssystem relativ schnell ablaufen und somit ein quasi-stationärer Zustand des Systems erreicht wird (QSS-Verhalten). Zum anderen ist es aber auch möglich, dass die schwankende Eduktaufgabe, durch Zwischenspeicherung in Form von adsorbierten Spezies, im System kompensiert und somit geglättet wird (RSS-Verhalten).

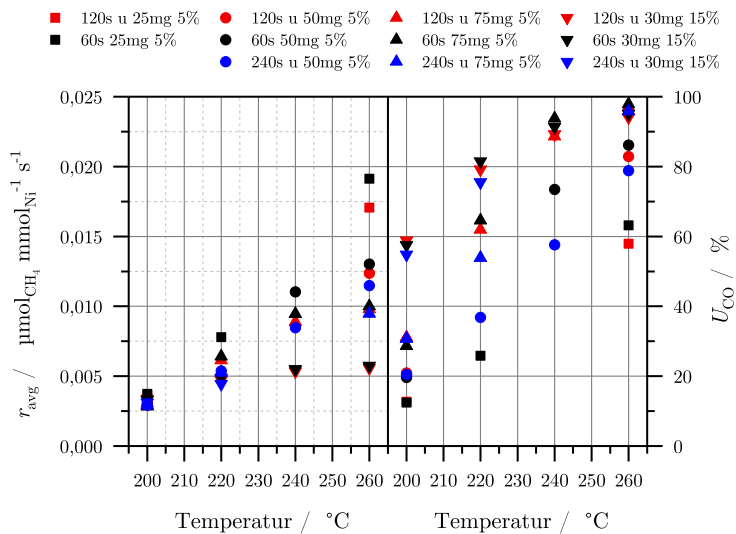


Abbildung 7.8.: links: Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten r_{avg} der ungleichmäßig dosierten Pulsserienversuche; rechts: Umsatz-Temperaturverläufe der Pulsserienversuche bei ungleichmäßiger Dosierung; markierte Punkte zeigen Umsatzerhöhung durch ungleichmäßige Dosierung.

Zur Untersuchung dieses Aspektes wurden die transienten Konzentrationsverläufe der Komponenten betrachtet. In Abbildung 7.9 sind die Konzentrationsverläufe für die Komponenten He, CH₄, H₂O und CO im Grenzzyklus für gleichmäßige und ungleichmäßige Dosierung von Kohlenmonoxid bei 200 °C dargestellt. Bei dem gewählten Beispiel handelt es sich um Versuche mit geringer Abweichung des Umsatzes untereinander (54,8, 57,5 und 58,8%). In der Abbildung sind vier Pulse innerhalb eines Zeitintervalls von 240 s im Grenzzyklus dargestellt.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, weisen die unterschiedlichen Dosierarten nur eine geringe Abweichung, durch eine Überlagerung der Einzelpulse, auf (siehe Komponente He). Dabei ist der erste Puls der gleichmäßigen Dosierung deckungsgleich mit den ersten Pulsen der ungleichmäßigen Dosierung. Auch der dritte Puls der gleichmäßigen Dosierung ist deckungsgleich mit dem dritten Puls der ungleichmäßigen Dosierung aus der 120s-u-Serie. Eine leichte Abweichung ergibt sich zwischen der Überlagerung des zweiten Pulses der gleichmäßigen Dosierung und des dritten Pulses der ungleichmäßigen Dosierung der 240s-u-Serie. Auch die beiden Serien mit ungleichmäßiger Dosierung zeigen einen deckungsgleichen Verlauf für die ersten beiden Pulse. Weiterhin ist deutlich erkennbar, dass durch die Verschiebung der Injektionen keine starke Erhöhung der maximalen Konzentrationen vorliegt. Die Maxima haben eine ungefähre Überhöhung von 7%.

Die dargestellten Ergebnisse sind direkt aus den Rohdaten der Versuche gewonnen und wurden nur in einem der drei Fälle um einen zeitlichen Offset von 0,5 s bereinigt. Daher kann von einer sehr exakten Dosierung während der Versuche ausgegangen werden. Die gute Übereinstimmung der Signale des internen Standards zeigt das sehr gut reproduzierbare Verhalten des Systems bei der Pulsaufgabe. Für die Taktung der Pulse ist eine definierte Pulsaufgabe erforderlich, was bei einer manuellen Pulsaufgabe leicht zu Fehlern führen kann. Jedoch wurde für alle Pulsserienversuche lediglich bei weniger als 2% der aufgegebenen Pulse eine geringe Abweichung vom Zeitschema der Injektion festgestellt. Tatsächlich wurde sogar nur bei ca. einem von 500 Pulsen eine signifikante Abweichung im Messsignal festgestellt.

Mit Helium als internem Standard wird das Edukt Kohlenmonoxid in das System injiziert. Die transienten Verläufe sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Im Gegensatz zur fluiddynamischen Verweilzeit, repräsentiert durch den internen Standard, sind zwar die Injektionen deutlich sichtbar, es kann jedoch kein deckungsgleicher Verlauf der Konzentration erkannt werden. Insbesondere für den ersten dargestellten Puls, wo eine identische Verweilzeit auftreten müsste, weichen die Eduktkonzentrationen deutlich voneinander ab. Der Anstieg der CO-Konzentration erfolgt

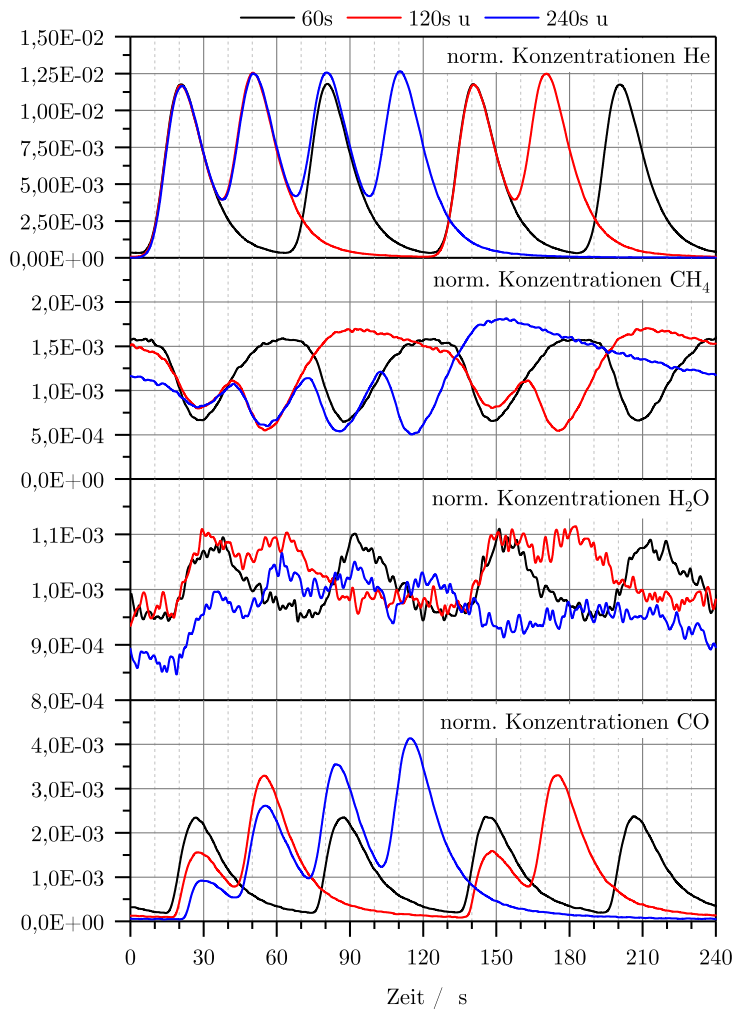


Abbildung 7.9.: Transiente Konzentrationsverläufe der Komponenten He, CH₄, H₂O und CO im Grenzzyklus für gleichmäßige und ungleichmäßige Dosierung von CO, Darstellung der Verläufe für 30 mg 15%-igen Katalysator bei 200 °C; für H₂O ist nur ein Skalenausschnitt dargestellt.

mit zunehmend unsymmetrischer Dosierung später. Gleichzeitig sinkt das Maximum des Pulses mit zunehmender Verzögerung des Konzentrationsanstiegs. Die Verzögerungen betragen weniger als 3 bzw. mehr als 6 s für die 120-u-Serie und 240-u-Serie. Auch der zweite Puls der ungleichmäßig dosierten Versuche weist, wie auch der dritte Puls des gleichmäßig dosierten Versuchs und der 120-u-Serie, einen deutlichen Unterschied auf. Insgesamt folgt die CO-Konzentration jedoch der fluiddynamischen Verweilzeit des Systems. Leichte Abweichungen sind als Tailing zu erkennen. Für die 60s-Serie sind die Verläufe der einzelnen Pulse identisch.

Für das CH₄-Signal kann eine deutliche Abweichung zwischen dem internen Standard und dem auftretenden Produkt erkannt werden. Die deutliche Abweichung ist, analog zur Darstellung im Zustandsraum (vgl. Abbildung 7.5), folgendermaßen beschreibbar: Der CH₄-Gehalt des Produktgases steigt bei sinkender He-Konzentration. Bei steigender He-Konzentration bricht das CH₄-Signal ein. Das Maximum des Signals bildet sich bei sinkender He-Konzentration aus und bildet im Anschluss ein Plateau, in dem die Konzentration langsam abnimmt. Mit einer weiteren Injektion des Pulsgases sinkt die CH₄-Konzentration mit einem deutlich steileren Gradienten weiter ab. Die Höhe der Maxima steigt mit der Ungleichmäßigkeit der Dosierung an. Obwohl die Amplituden deutlich geringer sind als die des internen Standards und des Edukts, ist das Signal nicht geglättet. Vielmehr ist es sogar durch die Injektion des Eduktes stark strukturiert. Trotz der Strukturierung des Signals ist die CH₄-Konzentration nicht mit der Konzentration des Eduktes korrelierbar. Während die CO-Konzentration in der 240-u-Serie mit jedem Puls ansteigt, bleiben die Methanbildungsraten auf einem fast gleichbleibendem Wert.

Eine deutliche Abweichung tritt zu Beginn der dargestellten Messung auf. Es ist ersichtlich, dass die 60s-Serie und die 120s-u-Serie auf einem ähnlichen Niveau starten, während für die 240s-u-Serie eine deutlich geringere CH₄-Konzentration gemessen wird. Diese Absenkung ist sehr wahrscheinlich auf einen deutlich geringeren Bedeckungsgrad zurückzuführen und daher mit einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit erklärbar. Die ersten zwei Pulse der 120-u-Serie und der 240-u-Serie sind trotzdem nahezu deckungsgleich, was für eine schnelle Erhöhung des Bedeckungsgrades spricht. Die anderen Übereinstimmungen der Pulsverläufe, die für den internen Standard ermittelt wurden, sind qualitativ ähnlich. Eine interessante Beobachtung ist, dass für das CH₄-Signal keine wesentliche Phasenverschiebung zwischen den unterschiedlichen Dosierarten auftritt.

Das Koppelprodukt Wasser weist, im Gegensatz zu allen anderen Komponenten, fast keine Amplitude auf. In der Abbildung ist lediglich ein Skalenausschnitt im In-

tervall zwischen 0,0008 und 0,0013 dargestellt. Für das Wassersignal ist, aufgrund der geringen Amplituden, nur eine abgeschwächte Strukturierung des Signals zu erkennen. Wie das CH_4 -Signal startet das betrachtete Intervall mit einer deutlich geringeren Konzentration für die 240s-u-Serie. Für jeden Versuch sind Maxima im Wassersignal identifizierbar. Diese treten zeitlich zum gleichen Zeitpunkt wie die Verminderung der CH_4 -Konzentration auf. In Zeitintervallen mit hoher Methankonzentration tritt hingegen weniger Wasser auf. Insgesamt scheint es so zu sein, dass trotz der Kopplung von CH_4 und H_2O ein gegenläufiger Trend erkennbar ist. Als Möglichkeit muss hier die Verdrängung von adsorbiertem Wasser durch das Eduktgas CO in Betracht gezogen werden.

Obwohl im transienten Verlauf eine starke Strukturierung der Konzentrationen erkennbar ist, passen die Ergebnisse der ungleichmäßig dosierten Versuche zum aufgestellten kinetischen Modell. Wie in Abbildung 7.10 zu sehen ist, ist das kinetische Modell in der Lage sowohl für die gleichmäßige als auch für die ungleichmäßige Dosierung die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen. Hierbei ist jedoch eine deutliche Abweichung bei höheren Temperaturen erkennbar. Dennoch werden die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit der übernommenen Aktivierungsenergie aus den Versuchen mit Einzelpulsen, für die höheren Temperaturen näherungsweise beschrieben. Bei allen durchgeführten Experimenten wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die ungleichmäßige Dosierung bei höheren Temperaturen überschätzt. Für $200\text{ }^\circ\text{C}$ ist jedoch eine gute Übereinstimmung feststellbar. Mögliche Ursachen für Abweichungen sind sowohl die Mittelwertbildung bei großen Schwankungen des Bedeckungsgrades als auch eine unzureichende Beschreibung der Oberflächenvorgänge. Weiterhin ist für das Modell zu berücksichtigen, dass die Anpassung lediglich für die gleichmäßige Dosierung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer anderweitig ermittelten Aktivierungsenergie durchgeführt wurde. Eine Beschreibung des exakten zeitlichen Verlaufs aller Komponenten mit der dargestellten Kinetik brachte bei niedriger Parameterzahl kein zufriedenstellendes Ergebnis. Insbesondere die Abweichung der Koppelprodukte CH_4 und H_2O kann durch einen Reaktionsterm nicht ausreichend beschrieben werden.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeiten zwischen den ermittelten Ergebnissen wurde eine weitere Abhängigkeit im untersuchten System festgestellt. Diese soll jedoch nur kurz skizziert werden.

Für die Pulsreaktionen wurde ein Parameter zur Beschreibung des Verhältnisses zwischen der dosierten Stoffmenge und der Sorptionskapazität eingeführt. Das Verhältnis κ_{ad} konnte mit den Ergebnissen in einen plausiblen Zusammenhang gebracht werden. Für die Pulsserien ist die dosierte Stoffmenge bezogen auf die Sorptionska-

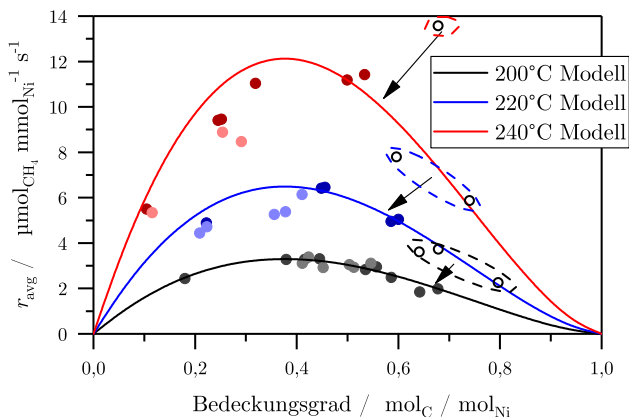


Abbildung 7.10.: Ermittelte mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom mittleren Bedeckungsgrad bei 200 °C (schwarz), 220 °C (blau) und 240 °C (rot); Ergebnisse der ungleichmäßigen Dosierung (blasse Farben) und die ausgeschlossene Messreihe mit 25 mg 5%-igen Katalysators (schwarze Kreise) sind gekennzeichnet.

pazität deutlich größer, da die Katalysatormassen in der gleichen Größenordnung liegen, aber die dosierte Stoffmenge zunimmt. Für die Pulsserien kann jedoch analog ein entsprechendes Verhältnis verwendet werden, welches die Beanspruchung des Katalysators durch die Eduktdosierung von CO beschreibt. Die Beanspruchung $\dot{\kappa}_{\text{ad}}$ wird über Gleichung (7.6), mit der Dosierfrequenz f_{p} , der CO-Stoffmenge in der Probenschleife $n_{\text{SL,CO}}$ und der Sorptionskapazität der Katalysatorprobe n_{ad} , definiert.

$$\dot{\kappa}_{\text{ad}} = f_{\text{p}} \cdot \frac{n_{\text{SL,CO}}}{n_{\text{ad}}} \quad (7.6)$$

$$U_{\text{CO}}(\dot{\kappa}_{\text{ad}}) = \frac{r_{\text{avg}}}{\dot{\kappa}_{\text{ad}}} \quad (7.7)$$

Durch die Definition der Beanspruchung können die Reaktionsgeschwindigkeit und der Bedeckungsgrad in ein Verhältnis zur dosierten Stoffmenge gesetzt werden. Dies ist ohne diese Betrachtung nicht möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zu diesem Zweck auf die Beanspruchung normiert, was dem Umsatz U_{CO} entspricht (vgl. Glg (7.7)). Genauer gesagt, wird der umgewandelte Stoffstrom mit dem injizierten Stoffstrom verglichen, was eine Analogie zur *Damköhler-Zahl* ist. In Abbildung 7.11 sind Ergebnisse der Untersuchung mit den Trends für den Umsatz und

den Bedeckungsgrad dargestellt. Die dargestellten Fit-Funktionen geben den Verlauf wieder, sind aber physikalisch nur von geringer Aussagekraft, weswegen auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet wird.

Der Bedeckungsgrad zeigt einen klaren Trend, wobei hier die experimentellen Daten deutlich streuen. Für steigende Temperaturen sinkt der Bedeckungsgrad. Mit sinkender Temperatur steigt der Bedeckungsgrad mit der Beanspruchung deutlich stärker an. Mit steigender Beanspruchung scheinen sich die Bedeckungsgrade, abhängig von der Temperatur, auf einen Grenzwert zuzubewegen.

Die normierte Reaktionsgeschwindigkeit zeigt mit sinkender Temperatur einen steileren Gradienten. Mit einem Blick auf die Abbildungen 7.8 und 7.7 zeigt sich, dass die Beanspruchung den uneinheitlichen Umsatzverlauf der unterschiedlichen Experimente gut abbildet. Auf eine besondere Aussagekraft der hier gezeigten Auftragung soll noch hingewiesen werden: Die unterschiedlichen Schnittpunkte der Fit-Funktionen des Umsatzes mit 1 geben einen Hinweis auf die maximale Beanspruchung für den Vollumsatz bei den unterschiedlichen Temperaturen.

Aus den Ergebnissen wird die Möglichkeit gesehen ein instationäres System durch die Beanspruchung κ_{ad} beschreiben zu können. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die gezeigten Ergebnisse nur den Trend der durchgeführten Versuche zeigen.

7.2.6. Abgleich der ermittelten Modelle mit der Literatur

Die kinetischen Modelle wurden für die Einzelpulse und die Pulsserien mit Literaturdaten verglichen. Zum Abgleich wurden fünf unterschiedliche kinetische Modelle verwendet. Die kinetischen Modelle sind drei Modellkinetiken von *Mori et al.* (aus Pulsexperimenten), von *Agnelli et al.* und von *Sehsted* [70, 83, 95]. Die Modellgleichungen dieser Kinetiken sind in den Gleichungen (7.8) bis (7.9) gezeigt.

$$TOF(T) = 5,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{79,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R \cdot T}\right) \quad [83] \quad (7.8)$$

$$TOF(T) = 2,3 \times 10^8 \frac{1}{\text{s}} \exp\left(-\frac{96,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R \cdot T}\right) \quad [95] \quad (7.9)$$

$$TOF(T, p_i, \theta_{\text{CO}}) = 4,4 \times 10^{18} \frac{\text{mol}}{\text{s Torr cm}^2} \exp\left(-\frac{64,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R \cdot T}\right) p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{CO}})^{1,2} \quad [70] \quad (7.10)$$

Es wurden weiterhin die heterogenen Kinetiken von *Kopyscinski et al.* und *Klose und Baerns* zum Abgleich verwendet [93, 218]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden

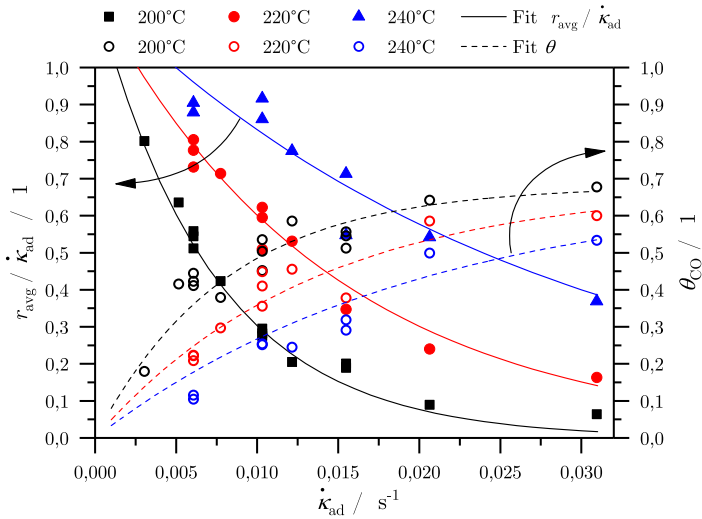


Abbildung 7.11.: Umsatz (geschlossene Symbole) und Bedeckungsgrad (offene Symbole) der Experimente über der Beanspruchung $\dot{\kappa}_{ad}$ bei drei Temperaturen; Fit-Funktionen sind durch Pfeile den Achsen zugeordnet.

über die Gleichungen (7.11) [218] und (7.12) [93] bestimmt.

$$r_{\text{het}}(T, p_i) = \frac{k_1(T) K_C(T) p_{\text{CO}}^{0,5} p_{\text{H}_2}^{0,5}}{\left(1 + K_C(T) p_{\text{CO}}^{0,5} + K_{\text{OH}}(T) p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-0,5}\right)^2} \quad (7.11)$$

$$r_{\text{het}}(T, p_i) = \frac{k_{\text{CH}_2}(T) K_C(T) K_{\text{H}}(T) p_{\text{CO}}^{0,5} p_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_C(T) p_{\text{CO}}^{0,5} + K_{\text{H}}(T) p_{\text{H}_2}^{0,5}\right)^3} \quad (7.12)$$

Alle fünf Vergleichskinetiken wurden aus möglichst unterschiedlichen Versuchsparametern gewonnen. Während bei den vier ersten kinetischen Messungen Gesamtdrucke unter 2 bar verwendet wurden, liegen diese bei *Klose und Baerns* im Bereich zwischen 1 und 20 bar. Eine Aufstellung der unterschiedlichen Versuchsparameter ist in Tabelle 7.5 dargestellt. Wie zu sehen ist, wurden die Versuche für die Bestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen bis in den niedrigen Temperaturbereich durchgeführt. Der Druck liegt in vier der fünf Untersuchungen ungefähr bei atmosphärischen Bedingungen. Bei *Klose und Baerns* liegen die Drücke deutlich höher. In dieser Untersuchung wurden jedoch sehr geringe CO/H₂-Verhältnisse untersucht und die Messungen bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt. Das höchste CO/H₂-Verhältnis wurde in der Untersuchung von *Agnelli et al.* mit 1:2 vermessen. Besonders herauszuheben sind die Versuche von *Mori et al.*, da diese ebenfalls aus Einzelpulsen gewonnen wurden.

Tabelle 7.5.: Versuchsparameter in den Versuchen der ausgewählten Kinetiken; var.: variable CO/H₂-Verhältnisse.

Kinetik	Temperatur	Gesamtdruck	CO/H ₂ -Verhältnis
<i>Sehested</i>	225-290 °C	1,4 bar	0,02
<i>Mori et al.</i>	180-210 °C	atmosphärisch	CO-Puls in H ₂
<i>Agnelli et al.</i>	230-350 °C	atmosphärisch	0,5
<i>Kopyscinski et al.</i>	280-360 °C	bis 2 bar	var. z.B. 0,2
<i>Klose und Baerns</i>	180-284 °C	bis 20 bar	var.

Aus den Versuchsdaten wurden die Einzelpulse und die Versuche der Pulsserien als Vergleich gewählt. Das kinetische Modell für die Einzelpulse wurde aus t_{app} entwickelt. Für den Frequenzfaktor wurde aus dem präexponentielle Faktor von 4,5 μs eine Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt. Dies resultiert in einem Frequenzfaktor k_0 von $2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die ermittelte Aktivierungsenergie von 65,7 kJ mol⁻¹ wurde übernommen (s. Abschnitt 6.3.3). Es ergibt sich Gleichung (7.13). Das kinetische Modell zur Ermittlung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten der Pulsserien wurde be-

reits in Abschnitt 7.2.3 aufgestellt. Das ermittelte Modell ist in Gleichung (7.14) wiedergegeben.

$$TOF_{\text{Puls}}(T) = 2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{65,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot T}\right) \quad (7.13)$$

$$TOF_{\text{Pulsserie}}(T, \theta_{\text{CO}}) = 3,46 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{65,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot T}\right) \theta_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}})^{1,66} \quad (7.14)$$

Der Abgleich der eigenen Versuchsdaten mit den ermittelten Modellen erfolgt daher auf zwei Wegen. Die Ergebnisse der Einzelpulse werden über Gleichung 7.15 in eine *TOF* umgerechnet und für jede Temperatur gemittelt. Die Ergebnisse der Puls-serien werden direkt aus den bereits ausgewerteten Daten gewonnen und mit dem Einfluss des Bedeckungsgrades θ_{CO} analysiert. Zusätzlich werden, für den Abgleich des Modells mit einer Vergleichsgruppe, die Ergebnisse aus dem Grenzzyklus für die Vergleichsmessungen zu den Einzelpulsen (s. Abschnitt 7.2.2) als Ergebnisse in den Abgleich mit einbezogen. Bei diesen Ergebnissen wird der Bedeckungsgrad, da in den Versuchen nicht bestimmt, mit ca. 50 % angenommen.

$$TOF_{\text{Puls}} = \frac{n_{\text{SL,CO}} U_{\text{CO}}}{t_{\text{app}} n_{\text{S}} m_{\text{kat}}} = \frac{n_{\text{SL,CO}} A_{\text{CH}_4}}{t_{\text{app}} n_{\text{ad}}} \quad (7.15)$$

Die Berechnung des mittleren Partialdrucks der Komponenten für die heterogenen Kinetiken erfolgt über die dosierten Stoffmengenströme (Glg (7.16) und Glg. (7.17)). Hierbei ist f_{p} die Injektionsfrequenz, \dot{n}_{ges} der Stoffmengenstrom an Trägergas und x_{H_2} der Stoffmengenanteil von H_2 im Trägergasstrom. Es ergeben sich die mittleren Partialdrücke für die jeweilige Frequenz, die in Tabelle 7.6 dargestellt sind.

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{ges}} \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = p_{\text{ges}} \frac{x_{\text{H}_2} (\dot{n}_{\text{ges}} - n_{\text{SL,ges}})}{f_{\text{p}} \cdot \dot{n}_{\text{ges}}} \quad (7.16)$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{ges}} \frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = p_{\text{ges}} \frac{n_{\text{SL,CO}}}{f_{\text{p}} \cdot \dot{n}_{\text{ges}}} \quad (7.17)$$

Für den Abgleich der Ergebnisse mit den Literaturdaten wurden für die Literaturdaten einige Anpassungen vorgenommen. Die Anpassung ist, mit Ausnahme der Kinetik von *Agnelli et al.* in den Einzelpulsen und der Vernachlässigung des Einflusses von H_2O bei *Kopyscinski et al.*, lediglich eine lineare Anpassung. Für die Einzelpulse wird angenommen, dass die H_2 -Limitierung durch den Bedeckungsgrad nicht auftritt. Folglich wird dieser Term in der Kinetik von *Agnelli et al.* bei dem durchgeführten Abgleich nicht berücksichtigt. Bei der Umrechnung von k_0 wird eine

Tabelle 7.6.: Partialdrücke und CO/H₂-Verhältnisse für die Pulsserien-Versuche.

Pulsserie	p_{H_2} / bar	p_{CO} / bar	CO/H ₂ -Verhältnis
30 s-Serie	94×10^{-3} bar	$6,05 \times 10^{-3}$ bar	0,07
60 s-Serie	97×10^{-3} bar	$3,02 \times 10^{-3}$ bar	0,03
120 s-Serie	$98,5 \times 10^{-3}$ bar	$1,51 \times 10^{-3}$ bar	0,015
ungleichmäßig		wie 60 s	

Adsorptionsdichte an Nickel von $1,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ verwendet. Dies wird aus den Daten von *Klose und Baerns* gewonnen, die für einen kommerziellen Katalysator mit 18%-Nickelbeladung eine Oberfläche von $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angeben. Durch Umrechnung, mit der Avogadrokonstanten ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und einer typischen [37] spezifischen Adsorptionskapazität n_{S} von $350 \mu\text{mol g}^{-1}$, wird eine Adsorptionsdichte von $1,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ erhalten. Dies stimmt mit den Angaben von *Mori et al.* überein [83]. Die spezifische Adsorptionskapazität wird ebenfalls für die Kinetik von *Kopyscinski et al.* verwendet. Bei der Überprüfung wurde festgestellt, dass durch die einfache Umrechnung eine deutliche Abweichung zwischen den heterogenen Kinetiken auftrat. Durch den Vorfaktor 25 wurde die Kinetik von *Klose und Baerns* zur Vergleichbarkeit auf die Werte von *Kopyscinski et al.* skaliert. Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt die unbekannte Adsorptionskapazität des Katalysators von *Kopyscinski et al.*

Tabelle 7.7.: Anpassungen von Parametern der verwendeten Kinetiken; reine Umrechnungen sind durch UR gekennzeichnet.

Kinetik	Einzelpulse	Referenz
<i>Sehested</i>	ohne Anpassung	[95]
<i>Mori et al.</i>	ohne Anpassung	[83]
<i>Agnelli et al.</i>	k_0 (UR), ohne $(1 - \theta_{\text{CO}})^{1,2}$	[70]
Kinetik	Pulsserien	Referenz
<i>Sehested</i>	ohne Anpassung	[95]
<i>Agnelli et al.</i>	k_0 (UR)	[70]
<i>Kopyscinski et al.</i>	k_1 mit $n_{\text{S}} = 350 \mu\text{mol g}^{-1}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$	[218]
<i>Klose und Baerns</i>	k_0 (UR), $k_0 \cdot 25$ in k_{CH_2}	[93]

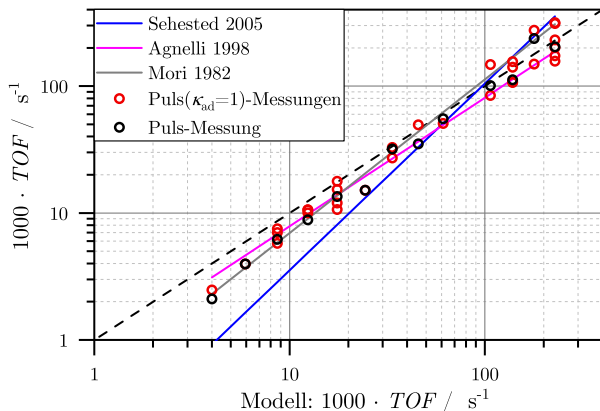
Die Ergebnisse des Vergleichs sind für die Einzelpulse in Abbildung 7.12a dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Modell die Messwerte zwar leicht überschätzt, aber dennoch gut abbildet. Die Mittelwerte der ermittelten *TOF* (schwarze Kreise)

zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell von *Agnelli et al.*. Die Streuung der Werte bei dosierten Stoffmengen im Bereich der Sorptionskapazität (rote Kreise) zeigen ebenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf. Das Modell von *Sehested* zeigt hingegen nur bei hohen Temperaturen, ab ca. 240 °C, eine Übereinstimmung. Auch das Modell von *Mori et al.* stimmt überein und ist trotz des geringen untersuchten Temperaturbereichs gut extrapolierbar.

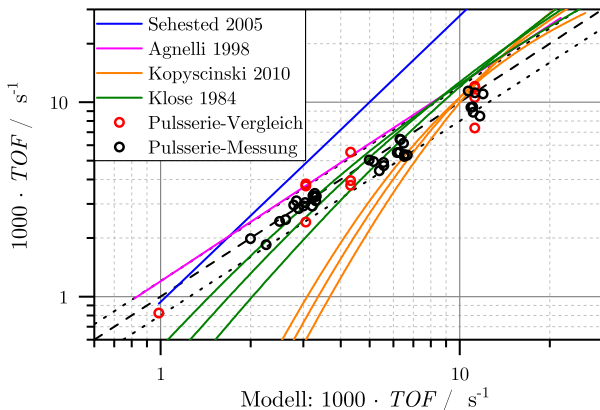
Die Ergebnisse des Vergleichs für die Pulsserien sind in Abbildung 7.12b gezeigt. Hierbei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung des ermittelten kinetischen Modells mit allen Messwerten. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte innerhalb eines 20%-igen Fehlerbereichs, dargestellt durch die grauen Punktlinien um die Parität, liegen. Nur wenige Messpunkte und hierbei insbesondere die Messwerte aus den Vergleichsmessungen zu den Einzelpulsen (rote Kreise), liegen außerhalb des Bereichs. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass bei diesen Werten lediglich ein mittlerer Bedeckungsgrad von 50% im Modell angenommen wird. Zu beachten ist zusätzlich, dass der Einfluss des H₂-Partialdrucks im Modell vernachlässigt wurde. Die beiden Vergleichsmodelle aus den Einzelpulsen zeigen wieder eine unterschiedlich gute Übereinstimmung. Während die Kinetik von *Agnelli et al.* konstant leicht zu niedrige Werte (ca. -20% zum Modell) ergibt, zeigt die Kinetik von *Sehested* in diesem Fall nur für niedrige Temperaturen eine Übereinstimmung mit dem Modell. Die beiden heterogenen Kinetiken geben mit den jeweils drei berechneten CO und H₂-Partialdrücken die Messwerte im höheren Temperaturbereich wieder. Die verglichenen Modellwerte wurden hier ebenfalls mit einem mittleren Bedeckungsgrad von 50% angenommen. Diese Annahme führt dazu, dass bei niedrigen *TOFs*, bedingt durch niedrige Temperaturen, der Bedeckungsgrad unterschätzt wird. Entsprechend wird die *TOF* in diesem Bereich überschätzt. Es wurde versucht, die beiden heterogenen Kinetiken mit dem Modell bei variablen Bedeckungsgraden im Modell zu vergleichen. Dies ist jedoch nicht simultan für beide Modelle möglich. Für die gleiche Zusammensetzung der Gasphase und bei Abgleich mit der aufgestellten Kinetik werden unterschiedliche Bedeckungsgrade ermittelt. Für die einzelnen Modelle führt der Vergleich der Bedeckungsgrade aus der Anpassung zu ähnlichen Ergebnissen, wie die Bestimmung des Bedeckungsgrades aus der heterogenen Kinetik. So wurde für die Kinetik von *Klose und Baerns* bei 170 °C über

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{C}}(T) \cdot p_{\text{CO}}^{0.5}}{1 + K_{\text{C}}(T) \cdot p_{\text{CO}}^{0.5}} \quad (7.18)$$

aus der Kinetik ein Wert von ca. 80% bestimmt. Aus dem Abgleich mit dem Modell ergibt sich ein Wert von 78%. Analog wird aus der Kinetik von *Kopyscinski et al.* ein Wert von 98% berechnet und im Abgleich mit dem Modell ein Wert von 96%



- (a) Paritätsdiagramm der Modellgleichung für Einzelpulse und die erhaltenen Messergebnisse im Mittelwert (Puls-Messung) und ausgewählte Ergebnisse für Adsorptionskapazitäten $\kappa_{ad} \approx 1$ (Puls($\kappa_{ad} = 1$)-Messungen) im Bereich zwischen 170 und 300 °C; zusätzlicher Abgleich mit drei Kinetiken aus der Literatur.



- (b) Paritätsdiagramm der Modellgleichung für Pulsserien und der erhaltenen Messergebnisse aus den Pulsserien und aus Vergleichsmessungen (siehe Abschnitt 7.1) zwischen 170 und 240 °C; zusätzlicher Abgleich mit vier Kinetiken aus der Literatur zwischen 170 und 270 °C.

Abbildung 7.12.: Abgleich der Modelle mit Mess- und Literaturdaten.

erreicht.

Aus dem Vergleich kann festgehalten werden, dass die Versuchsdaten mit den beiden aufgestellten kinetischen Modellen gut wiedergegeben werden können. Für den Vergleich wurden fünf Kinetiken unterschiedlicher Komplexität und aus deutlich unterschiedlichen Untersuchungen gewählt. Die fünf Kinetiken wurden nur in drei Fällen geringfügig angepasst. Es zeigt sich, dass es sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Vergleichsdaten und den Messdaten, wie auch den aufgestellten Modellen gibt. Dies zeigt auch, dass die aufgestellten Modelle extrapolierbar sind und somit das Reaktionssystem gut abgebildet werden kann.

7.3. Reaktionstechnische Auswertung im Übergangsbereich

7.3.1. Auswertung der Einlaufphase

Um die Mechanismen der Einlagerung von Komponenten, zum Beispiel den Bedeckungsgrad an Kohlenstoffkomponenten, besser zu verstehen, wurde das transiente Einlaufverhalten untersucht. In diesem Bereich ist das Systemverhalten noch nicht in einen Grenzzyklus eingelaufen. Zur Auswertung wurde das Signal in zeitliche Intervalle unterteilt. Die Unterteilung der Intervalle erfolgte vom ersten Maximum des internen Standards an und wurde in Intervalle äquivalent zum Injektionsintervall unterteilt. In diesen Intervallen ist jeweils eine Materialbilanz für den Einzelpuls auswertbar. Die Auswertung wurde für die 30s-Serie und die 60s-Serie durchgeführt. Der Signalverlauf ist beispielhaft in Abbildung 7.13 dargestellt.

Die Aussagekraft der Ergebnisse ist von der Genauigkeit des internen Standards als Referenz abhängig. Das Signal der einzelnen Intervalle wurde mit dem Grenzzyklus verglichen, da wie in der Abbildung zu sehen ist, auch für den internen Standard ein Einlaufverhalten festzustellen ist. Hierzu wurde Gleichung (6.4) auf das zeitliche Intervall z (mit: $z = 1/f$) zwischen zwei Injektionen, bei der Injektionsfrequenz f , beschränkt und mit dem einem äquivalenten Zeitintervall im Grenzzyklus verglichen (s. Glg. (7.19)).

$$\widetilde{I}_{\text{He}} = \sum_{t=x}^{x+z-1} (I_{\text{He}}(t) \cdot \Delta t) \quad (7.19)$$

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Tabelle 7.8 dargestellt. In der Tabelle sind die mittleren Abweichungen der einzelnen Intervalle zum Grenzzyklus angegeben und eine mittlere Abweichung über alle Temperaturen bestimmt. Anhand der Ergebnisse ist klar erkennbar, dass die einzelnen Intervalle eine sehr gute Vergleichbarkeit aufweisen. Es ist jedoch auch erkennbar, dass die 30s-Serie durch die stärkere Über-

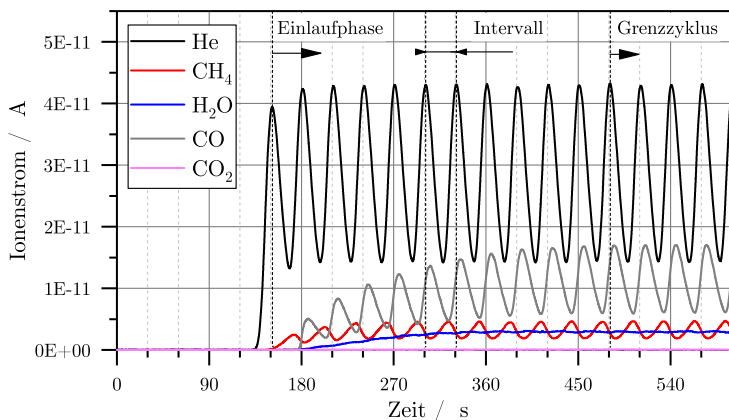


Abbildung 7.13.: Signalverlauf und Einteilung des Signals für die Auswertung anhand der Messung in der 30s-Serie bei 200 °C für die Versuchsreihe D mit 30 mg 15%-igen Katalysator.

lagerung der Einzelpulse eine größere mittlere Abweichung zwischen den einzelnen Pulsen aufweist. Dies gilt insbesondere für den ersten Puls, welcher in den Messungen Abweichungen zwischen 3,17 und 6,24 % vom Grenzyklus aufweist. Entsprechend niedriger sind die Abweichungen in den anderen Intervallen.

Aus den Versuchsdaten wurde für jedes Intervall die Materialbilanz ermittelt. Die Kohlenstoffbilanz wurde hierfür über Gleichung (6.5) bestimmt, während die Sauerstoffbilanz mit H_2O über das ermittelte Verhältnis zwischen CH_4 und H_2O bestimmt wurde ($f_{\text{H}_2\text{O},\text{He}} = 0,80 f_{\text{CH}_4,\text{He}}$). Aus diesen Werten für jedes einzelne Intervall (Index: int) wurden die Stoffmengenverhältnisse zum Grenzyklus (Index: GZ) gebildet (s. Glg. (7.20)). Die erhaltenen Werte geben dabei einen Anhaltspunkt wie sich das Reaktionssystem in dem jeweiligen Intervall im Verhältnis zum Grenzyklus verhält.

$$\text{Stoffmengenverhältnis } i = f_{i,\text{He,int}}/f_{i,\text{He,GZ}} \quad (7.20)$$

Es wurden drei unterschiedliche Möglichkeiten des Einlaufens in den Grenzyklus identifiziert. Die drei Möglichkeiten können anhand der Messungen der 60s-Serie bei 200 °C gezeigt werden. In Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Für die Probe mit dem niedrigsten Anteil von Nickel (1,25 mg, A) sind drei monotone Steigungen erkennbar. Die Stoffmenge an CH_4 fällt mit jedem In-

Tabelle 7.8.: Mittlere prozentuale Abweichung des gemittelten He-Signals in den zehn ersten Intervallen der Versuchsreihen und die mittlere Abweichung über alle Temperaturen; * : Versuch konnte durch Schaltfehler nicht ausgewertet werden.

	25 mg 5%		50 mg 5%		75 mg 5%		30 mg 15%	
Serie	30s	60s	30s	60s	30s	60s	30s	60s
200 °C	0,74	0,31	0,74	0,13	0,82	0,07	0,90	0,15
220 °C	0,69	0,16	0,59	0,25	0,77	0,01	1,24	0,18
240 °C	1,06	-	0,77	-	1,16	0,36	1,60	0,63
260 °C	-	0,20	*	0,61	1,42	0,74	-	0,60
Abweichung / %	0,83	0,22	0,70	0,33	1,04	0,30	0,94	0,39

tervall, während die Stoffmengen für CO und H₂O mit jedem Intervall ansteigen. Auch für die Proben mit 2,5 und 3,75 mg (B und C) ist eine monotone Steigung der Stoffmengen für CO und H₂O festzustellen. Bei diesen beiden Proben durchläuft die CH₄-Stoffmenge jedoch ein Maximum und nähern sich erst im Anschluss der Stoffmenge des Grenzzyklus an. Bei der vierten Probe (D, 4,5 mg) handelt es sich um den 15%-igen Nickelkatalysator. Für diesen wird für alle Komponenten eine monotone Steigung ermittelt. Zu beachten ist hierbei, dass aufgrund der geringeren Katalysatormasse ein deutlich kürzeres Katalysatorbett als bei den Proben B und C ergibt. Es ist also festzustellen, dass dieses Verhalten nicht auf die Bettlänge zurückzuführen ist.

Das Einlaufen unterscheidet sich hinsichtlich des Verhaltens von CO und H₂O. Die Stoffmenge für CO steigt mit leichter Verzögerung an, wobei die Anzahl der Intervalle bis zur Annäherung an den Grenzzyklus mit der Nickelmasse bzw. der Adsorptionskapazität steigt. Ähnlich verhält sich das Stoffmengenverhältnis für Wasser. Es ist auffällig, dass CO schneller als H₂O in den Grenzzyklus einläuft. Dies gilt mit Ausnahme der Probe D. Dort steigt CO zunächst schneller an, läuft aber langsamer als Wasser in den Grenzzyklus ein.

Die Änderung des Stoffmengenverhältnisses CH₄ weist eine Abhängigkeit von H₂O auf. In A ist das Stoffmengenverhältnis von CO bereits nach ca. sechs Intervallen eingelaufen. Ebenso wie sich die CH₄-Stoffmenge weiterhin verringert, erhöht sich in diesem Fall auch die H₂O-Stoffmenge in den nachfolgenden Intervallen. Für den Umsatz und somit für die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher, neben dem Kohlenstoffbedeckungsgrad, auch das adsorbierte Wasser zu berücksichtigen.

Aus der Abbildung ist erkennbar, dass das gebildete CH₄ sehr unterschiedliche

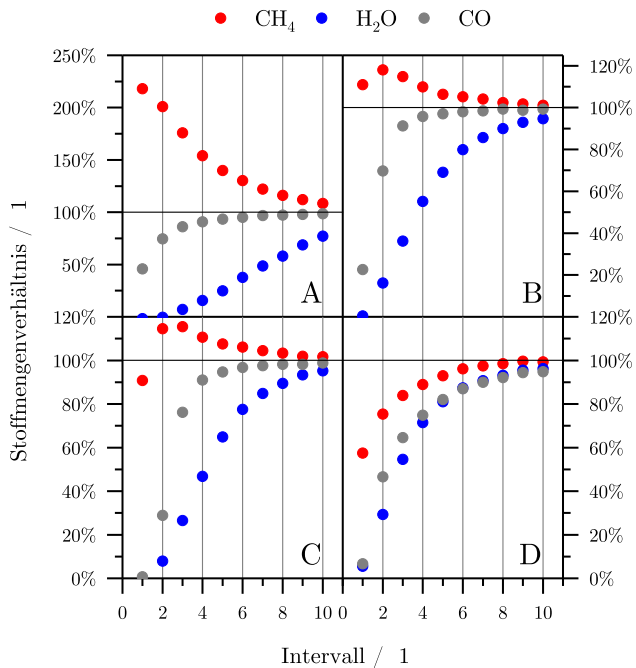


Abbildung 7.14.: Stoffmengen für CH₄, H₂O und CO in den ersten zehn Intervallen bei 200 °C in 60s-Serien bezogen auf die Stoffmenge im Grenzzyklus;
 A: 25 mg 5%, B: 50 mg 5%, C: 75 mg 5%, D: 30 mg 15%.

Maxima aufweist. Die Proben B und C weisen ein Maximum bei ca. 120% auf. Die Probe A startet mit einem maximalen Stoffmengenverhältnis von über 200%. Die Probe C startet bei einem Stoffmengenverhältnis von ca. 60% und hat das Maximum im Grenzzyklus.

Die drei unterschiedlichen Einlaufverhalten sind nicht nur von der Masse an Aktivkomponente, sondern ebenso von der Temperatur und dem Injektionsintervall abhängig. In Tabelle 7.9 ist die Komplexität des Einlaufverhaltens anhand der Pfeil-Indikatoren deutlich zu erkennen. Die Pfeilindikatoren zeigen den Verlauf des Stoffmengenverhältnisses von CH_4 . Außerdem ist das Stoffmengenverhältnis von CH_4 im ersten Intervall oder falls vorhanden im Maximum angegeben. Es treten deutlich unterschiedliche Verhaltensweisen bei den vier untersuchten Proben auf. Der 15%-ige Katalysator zeigt in allen Untersuchungen, auch in der durchgeführten Messung bei 200 °C für eine 120s-Serie, eine Einlaufcharakteristik mit steigendem Verlauf oder ohne Änderung. Im Gegensatz hierzu ist für die Versuchsreihen mit 5%-igen Katalysator mehrere unterschiedliche Einlaufcharakteristiken erkennbar.

Das scheinbar variable Auftreten der Einlaufcharakteristik weist jedoch einige charakteristische Verhaltensweisen auf. Beispielsweise weist der jeweils erste Versuch der Versuchsreihen mit 5%-igem Katalysator durchgehend eine starke monotone Abnahme der Methanbildung auf. Dieses Verhalten tritt beispielsweise im ersten Versuch der Versuchsreihe mit 25 mg auf. Dort wurde mit einer 60s-Serie bei 200 °C gestartet. Für den 15%-igen Katalysator wurde ein solches Verhalten nicht festgestellt. Weiterhin kann für die 30s-Serien bei 200 °C immer ein monotoner Anstieg der Methanbildung erkannt werden. Insgesamt kann anhand der dargestellten Einlaufcharakteristika erkannt werden, dass mit Erhöhung der Temperatur eine Angleichung des Startwertes an den Grenzzyklus erreicht werden kann.

Da anhand der phänomenologischen Auswertungsstrategie keine Rückschlüsse auf den Grund des unterschiedlichen Einlaufverhaltens erkannt werden können, wurde die Analyse des Reaktionssystems über die Materialbilanzen bezüglich des Katalysators fortgesetzt. Aus den Bilanzen der ersten zehn Intervalle kann damit eine Aussage zum Speicherverhalten des Reaktionssystems getroffen werden. Dies geschieht bei allen folgenden Ergebnissen mit der Einschränkung, dass der erste Puls nur zur Hälfte in die Auswertung einfließt, um das Einlaufverhalten des internen Standards möglichst auszuschließen.

Mit jedem Intervall verringert sich die Abweichung der Kohlenstoffbilanz, wie es bei einer Adsorption zu erwarten ist. Dies erfolgt so lange, bis keine weitere Abweichung auftritt und somit ein stationärer Wert erreicht wird. Für das letzte Intervall

Tabelle 7.9.: Einlaufverhalten des Stoffmengenverhältnisses von CH_4 in unterschiedlichen Versuchen; Darstellung des Verhaltens erfolgt mit Pfeilen und mit Maximum oder Startwert (im ersten Intervall): monoton fallend (\searrow), lokales Maximum (\curvearrowright), monoton steigend (\nearrow), ohne Änderung (\rightarrow);
 *: Versuch konnte durch Schaltfehler nicht ausgewertet werden.

30 s-Serie				
	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
200 °C	\nearrow 0,70	\nearrow 0,70	\nearrow 0,50	\nearrow 0,50
220 °C	\searrow 1,25	\curvearrowright 1,25	\curvearrowright 1,20	\nearrow 0,55
240 °C	\searrow 1,50	\curvearrowright 1,25	\curvearrowright 1,10	\nearrow 0,70
260 °C	-	*	\nearrow 0,90	-

60 s-Serie				
	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
200 °C	\searrow 2,25	\curvearrowright 1,20	\curvearrowright 1,15	\nearrow 0,55
220 °C	\searrow 1,40	-	\curvearrowright 1,05	\nearrow 0,80
240 °C	-	\searrow 1,10	\rightarrow	\rightarrow
260 °C	\searrow 1,15	\searrow 1,05	-	\rightarrow

treten, bei einem eingelaufenen System, typischerweise Abweichungen in der Kohlenstoffbilanz von weniger als 0,5 % in Bezug auf den Grenzyklus auf. Die Maximale Abweichung wurde für den dargestellten Versuch in Abbildung 7.14 (Versuch D) mit 2,6 % erreicht. Wie anhand der Abbildung 7.14 zu erkennen ist, ist in diesem Fall das System noch nicht eingelaufen.

In einem zweiten Schritt wurde die Akkumulation des Kohlenstoffs im System untersucht. Hierzu wurden die Abweichungen in der Kohlenstoffbilanz aller Intervalle summiert und durch die Adsorptionskapazität der Katalysatorprobe geteilt. Alle so erhaltenen Ergebnisse zeigen ein konsistentes Verhalten mit realistischen Bedeckungsgraden zwischen 34 und 55%. Hierbei ist wiederum zu beachten, dass die Berechnung erst nach der ersten Hälfte des ersten Pulses begonnen wurde. In der Realität ergeben sich also leicht höhere Bedeckungsgrade, die sich im Bereich von ca. 2 % bewegen. Die erhaltenen Bedeckungsgrade wurden ohne eindeutiges Ergebnis mit der Methanbildung verglichen. Somit muss ein anderer Effekt für das spezifische Einlaufverhalten verantwortlich sein.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits die Glättung des Wassersignals diskutiert. Dort wurde festgestellt, dass die Amplituden im Wassersignal sehr viel geringer als die Amplituden im Methansignal sind. Die Untersuchung der Bildung und Speicherung von Wasser wurde mittels Sauerstoffbilanz durchgeführt. Anhand der

ermittelten Daten konnte ein unerwartetes Verhalten für Wasser im Reaktionssystem festgestellt werden. Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Menge an eingelagerem Wasser ein vielfaches der Adsorptionskapazität des Nickels beträgt. Der maximale Wert, der dem fünffachen der Adsorptionskapazität entspricht, wurde für den 25 mg Katalysator bei 260 °C in einer 60s-Serie ermittelt. Es wird davon ausgegangen, dass die Speicherung des Wassers insbesondere auf den Träger zurückgeführt werden muss (vgl. [219, 220]). Dies führt allerdings zu der Frage, ob die Wassereinlagerung im Träger zu einem Effekt an den aktiven Zentren führt.

Zur Auswertung dieser Fragestellung wurden die ermittelten Bedeckungsgrade verrechnet und die Speicherung bezüglich des Trägermaterials analysiert. Die Schlüsselkomponenten der Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz wurden im jeweiligen Intervall betrachtet. Für das jeweilige Intervall, mit der dosierten Stoffmenge $n_{\text{CO,SL}}$,

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= n_{\text{CO,SL}} \cdot A_{\text{CH}_4} \\ n_{\text{CO}} &= n_{\text{CO,SL}} \cdot (1 - U_{\text{CO}}) \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{CO,SL}} \cdot A_{\text{CH}_4} \end{aligned}$$

ergibt sich für die adsorbierten Stoffmenge an Kohlenstoff $n_{\text{C,ad}}$ und Sauerstoff $n_{\text{O,ad}}$

$$\begin{aligned} n_{\text{C,ad}} &= n_{\text{CO,SL}} - n_{\text{CO}} - n_{\text{CH}_4} \\ n_{\text{O,ad}} &= n_{\text{CH}_4} - n_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

und daraus der Gesamtbedeckungsgrad über die jeweilige Adsorptionskapazität. Für die Auswertung wurde Gleichung 7.21 verwendet. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad der Aktivkomponente (Zähler) und der Trägermasse (Nenner), welche proportional zur spezifischen Oberfläche des Trägers ist.

$$\Xi = \frac{(1 - \theta) \cdot n_{\text{ad}}}{m_{\text{Träger}}} = \frac{(1 - \theta_{\text{C}} - \theta_{\text{O}}) \cdot n_{\text{ad}}}{(1 - \omega_{\text{Ni}}) \cdot m_{\text{Kat}}} \quad (7.21)$$

Hierbei sind θ_{C} und θ_{O} die im Reaktionssystem angereicherten Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten normiert auf die Adsorptionskapazität von Nickel. Der Zähler gibt, für ein positives Ergebnis, die Anzahl der freien Adsorptionsplätze an. Bei Übersättigung wird der Zähler negativ und zeigt eine Anreicherung über das Adsorptionsmaximum der Aktivkomponente an. Es wird jeweils von einer vereinfachten Adsorptionsstöchiometrie von eins ausgegangen. Aus dieser Definition ergibt sich für den Grenzfall bei den 5%-igen Katalysatoren ohne adsorbierte Komponenten ein Wert von $\Xi_0 = 0,0884 \mu\text{mol mg}^{-1}$.

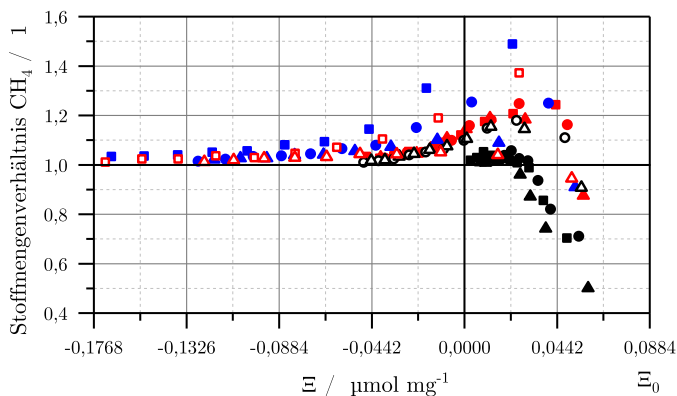


Abbildung 7.15.: Auswahl an ermittelten Stoffmengenverhältnissen der Methanbildung in den ersten zehn Intervallen bezogen auf die Methanbildung im Grenzyklus für den 5%-igen Katalysator; Die Daten von 30s-Serien (geschlossene Symbole) und 60s-Serien (offene Symbole) sind für die drei Temperaturen 200 °C (schwarz), 220 °C (rot) und 240 °C (blau) dargestellt,
 ■ : 25 mg, ● : 50 mg, ▲: 75 mg.

Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass ein Maximum der Methanbildung nur bei positiven Ξ auftritt. Für $\Xi < 0$ sinkt das Methansignal oder hat bereits einen konstanten Wert erreicht. Für die 30s-Serien bei 200 °C werden in den ersten zehn Intervallen ausschließlich positive Werte ermittelt. Bei diesen Versuchen spielen sich die Vorgänge des Einlaufverhaltens demnach hauptsächlich an den aktiven Zentren ab.

Die Abbildung 7.15 zeigt, dass auch für die anderen Versuche ein systematisches Verhalten ermittelt werden kann. Es ist zu erkennen, dass ein systematischer Zusammenhang zwischen der eingelagerten Stoffmenge und der Methanbildung besteht. Während jedoch bei den 30s-Serien bei 200 °C ein schnelles Abknicken der Methanbildung sichtbar ist (schwarze, geschlossene Symbole), tritt für die 30s-Serien bei 220 °C ein Überschwingen auf (rote, geschlossene Symbole). Nach dem Überschwingen tritt eine Übersättigung des Katalysators ($\Xi < 0$) zusammen mit einer sinkenden Methanbildung auf. Dies ist für alle höheren Temperaturen und längeren Injektionsintervalle ersichtlich.

In der Abbildung ist weiterhin zu erkennen, dass das zuvor gezeigte Umsatzverhal-

ten (vgl. Abschnitt 7.2.3, Abb. 7.7), bezüglich des Injektionsintervalls und der Temperatur, für das untersuchte System charakteristisch ist. So zeigen die 60s-Serien bei 200 °C eine, mit den 30s-Serien bei 220 °C, vergleichbare Einlaufcharakteristik. Die Einlaufcharakteristik zeigt, dass für 200 °C bereits bei 0,025 $\mu\text{mol mg}^{-1}$, für 220 °C bei $-0,044 \mu\text{mol mg}^{-1}$ und für 240 °C bei ca. $-0,088 \mu\text{mol mg}^{-1}$ ein Einlaufen für die 30s-Serien erreicht ist. Dieses gilt versetzt um 20 °C auch für die 60s-Serien. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die makroskopischen Ergebnisse des Umsatzverhaltens im Grenzyklus tatsächlich auf eine Mikrokinetik, nämlich die Vorgänge an der Oberfläche des Katalysators, zurückzuführen ist.

Aus den Messwerten konnte eine Abhängigkeit der Methanbildung von der gespeicherten Stoffmenge mit Hilfe des Parameters Ξ bestimmt werden. Die Wassereinlagerung in den Träger und die Rückkopplung auf das Reaktionssystem konnte alleine mit diesem Parameter jedoch nicht untersucht werden. Zur Unterscheidung dieses Einflusses wurden die adsorbierten kohlenstoff- und sauerstoffhaltigen Komponenten analysiert. Da keine Unterscheidung zwischen der Wassereinlagerung im Träger und auf der Oberfläche der Aktivkomponente in einer direkten Messung zugänglich ist, musste diese Unterscheidung anhand der Massenbilanzen des Systems durchgeführt werden.

Zur Differenzierung der beiden Mechanismen wurde der Anteil der adsorbierten Sauerstoffkomponente (H_2O) im Verhältnis zur gesamten Adsorption der Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten (CH_4 , H_2O und CO) über den Parameter Ξ analysiert. Für das Verhältnis von H_2O zur adsorbierten Gesamtstoffmenge, ausgedrückt als Parameter $X_{\text{H}_2\text{O},ad}$, gilt Gleichung (7.22).

$$X_{\text{H}_2\text{O},ad} = \frac{n_{\text{O},ad}}{n_{\text{C},ad} + n_{\text{O},ad}} \quad (7.22)$$

Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass der Anteil des adsorbierten Wassers im jeweiligen Intervall eindeutig von der bereits gespeicherten Stoffmenge im Bilanzraum abhängt. Es ist weiterhin erkennbar, dass sich der Gradient des eingespeicherten Wasseranteils in Abhängigkeit von der Temperatur stark ändert.

Bei 200 °C wird für die 30s-Serie ein schneller Umschlag von überwiegender Speicherung von Kohlenstoffkomponenten zu einer überwiegender Einspeicherung von Wasser erreicht. Aus der Datenanalyse wird darüber hinaus festgestellt, dass die Einspeicherung von H_2O erst nennenswert nach einer Überschreitung des Bedeckungsgrad für die Kohlenstoffkomponenten von ca. 50 % einsetzt. Für die 60s-Serie bei 200 °C und die 30s-Serie bei 220 °C kann erkannt werden, dass die Einspeicherung

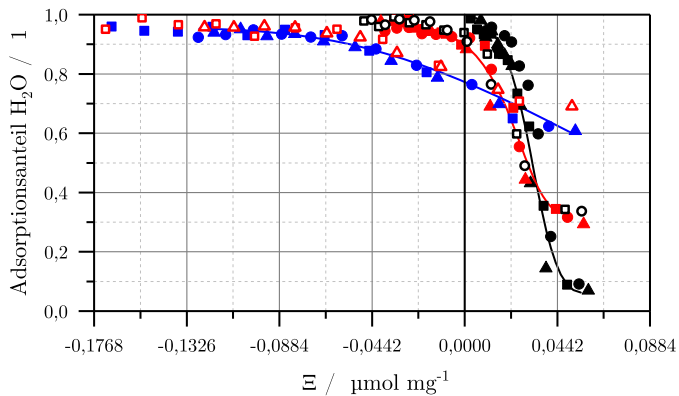


Abbildung 7.16.: Anteil der adsorbierten Sauerstoffkomponenten (H_2O) im Verhältnis zur gesamten adsorbierten Stoffmenge mit Trendlinien; Die Daten von 30s-Serien (geschlossene Symbole) und 60s-Serien (offene Symbole) sind für die drei Temperaturen 200 °C (schwarz), 220 °C (rot) und 240 °C (blau) dargestellt,
■ : 25 mg, ●: 50 mg, ▲: 75 mg.

des Wassers nicht erst mit einer Sättigung der aktiven Zentren einsetzt, sondern bereits während der Einspeicherung an den aktiven Zentren auftritt. Dies ist anhand der anhaltenden Akkumulation der Kohlenstoffkomponenten, über den Sättigungspunkt hinaus, erkennbar. Daher treten mit größter Wahrscheinlichkeit zwei überlagerte Prozesse auf: CO wird an den aktiven Zentren adsorbiert und dort umgesetzt. Das dabei entstehende Wasser verbleibt dann entweder an den aktiven Zentren oder wird in den Träger transferiert. Dies kann anhand des unterschiedlichen Systemverhaltens der 60s-Serien und 30s-Serien bei gleicher Temperatur geschlossen werden. Das entstandene Wasser hat, durch die längeren Injektionsintervalle, mehr Zeit für den ablaufenden Stofftransport auf den Träger. Vergleichbare Ergebnisse werden für alle 30s-Serien und 60s-Serien mit dem erwähnten Temperaturunterschied von 20 K erreicht. Es muss zusätzlich davon ausgegangen werden, dass die Einlagerung des Wassers im Träger reversibel erfolgt (vgl. [220]).

Es kann festgehalten werden, dass das auftretende H₂O einen kinetischen Effekt auf das Reaktionssystem hat und dass dieses in Wechselwirkung mit dem Träger steht. In allen durchgeführten Versuchen tritt H₂O zeitversetzt nach der Bildung von CH₄ und entweder zeitgleich oder nach dem CO-Durchbruch auf. Eine schnelle Bildung von H₂O wird nicht beobachtet und ist nicht mit der CH₄-Bildung in direktem Zusammenhang zu setzen. Drei unterschiedliche Einlaufverhalten können unterschieden werden, wobei die mikrokinetischen Abläufe nur skizziert werden können. Eine Systematisierung ist jedoch über den Parameter Ξ darstellbar. Dieser eingeführte Parameter zeigt weiterhin systematische Abhängigkeiten von der Temperatur und der bereits adsorbierten Stoffmenge bei der Einlagerung von Kohlenstoff und Sauerstoff im Reaktionssystem.

7.3.2. Auswertung der Auslaufphase

Die eingespeicherten Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten werden, wenn die Beanspruchung des Reaktionssystems durch CO-Dosierung aussetzt, aus dem Reaktionssystem ausgespeichert. Der transiente Übergang vom Grenzzyklus zum Zustand vor der Pulsserie zeigt zwei unterschiedliche Verhaltensweisen. Die hierzu betrachtete Auslaufphase ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Das Signal der Komponenten wird ab dem vorletzten Maximum des internen Standards analysiert. In den Versuchen zeigte die 30s-Serie ein deutliches Überschwingen der Produktkomponenten, was als konzentrationsabhängiger *wrong-way effect* bezeichnet werden kann. In der Auslaufphase zeigt sich nach dem letzten Puls eine deutlich höhere CH₄-Bildungsrate als im Grenzzyklus. Dies ist auch in dem gewählten Beispiel zu sehen. Während das Überschwingen bei CH₄ einfach zu identifizieren ist, da ein leicht identifizierbares

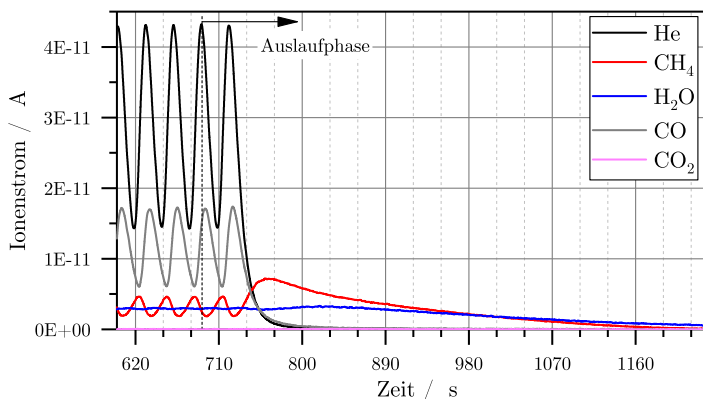


Abbildung 7.17.: Signalverlauf und zeitlicher Beginn für die Auswertung anhand der Messung in der 30s-Serie bei 200 °C für die Versuchsreihe D mit 30 mg 15%-igen Katalysator.

Maximum der CH_4 -Bildung nach der letzten Dosierung von CO auftritt, zeigt das H_2O -Signal einen flachen Verlauf. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass das H_2O -Signal flach ist, aber dafür länger als das CH_4 -Signal ausläuft.

Eine detaillierte Abbildung der beiden Komponenten ist in Abbildung 7.18 gezeigt. Es ist das Verhalten für 200 °C bei einer 30s-Serie und bei einer 60s-Serie für CH_4 und H_2O im Vergleich dargestellt. Wie in Abbildung 7.17 gezeigt, ist der letzte Puls des Grenzzyklus ebenfalls dargestellt.

Bei beiden Serien sinkt die CH_4 -Bildung während der CO-Dosierung auf einen ähnlichen Wert ab, was an den Minima im CH_4 -Signal erkennbar ist. Die beiden letzten Minima bei 605 und 735 s in der 30s-Serie zeigen für die 5%-igen Katalysatoren eine ähnlich niedrigen Wert, wie bei 1240 und 1300 s in der 60s-Serie. Das Absinken der CH_4 -Konzentration findet abrupt statt. Gleichzeitig erhöht sich, gut erkennbar in der 60s-Serie, die H_2O -Konzentration, was bereits für die Grenzzyklen beschrieben wurde (vgl. z.B. Abbildung 7.9). In der 30s-Serie wird das Maximum der CH_4 -Konzentration ca. 30 s nach dem letzten Minimum erreicht. Anhand der Referenz aus dem Grenzzyklus kann für alle Katalysatorproben ein starkes Überschwingen der CH_4 -Bildungsrate bei der 30s-Serie (links) ab 740 s erkannt werden. Im Maximum bei ca. 760 s übersteigt die CH_4 -Konzentration sogar den maximalen Wert in der 60s-Serie. Weiterhin ist erkennbar, dass sich nach dem Maximum bei beiden Serien ein ähnlicher Konzentrationsverlauf mit vergleichbaren Gradienten an-

schließt. Die maximale H_2O -Konzentration wird für den 15%-igen Katalysator ca. 90 s und für den 5%-igen Katalysator ca. 160 s nach dem Minimum erreicht. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass die Zeitkonstanten für die Bildung von CH_4 von den Zeitkonstanten der H_2O -Bildung scheinbar entkoppelt ist. Sehr wahrscheinlich ist die Verschiebung des Maximums auf den Einfluss des Trägers zurückzuführen (s. Abschnitt 7.3.1). Ein solcher Einfluss ist für die 60s-Serie nicht erkennbar. Für die 60s-Serie ist jedoch ein Plateau der H_2O -Konzentration erkennbar, welches, deutlich abweichend von der CH_4 -Konzentration, ein annähernd konstantes Signal über 180 s nach der letzten CO-Injektion bildet.

Das Wassersignal weist in der Abbildung keine ausgeprägte Struktur auf. Es sind lediglich leichte Schwankungen in der 60s-Serie detektierbar. Die stärkste Strukturierung weist der 15%-ige Katalysator auf. Im CH_4 -Signal können für eine Unterscheidung der Katalysatorarten nur die deutliche Erhöhung der Minima für den 15%-igen Katalysator erkannt werden. Insgesamt ist der Konzentrationsverlauf qualitativ für CH_4 bei allen Katalysatoren vergleichbar. Es wird jedoch festgestellt, dass sich der Konzentrationsverlauf von CH_4 um die Maxima für die beiden Serien deutlich unterscheidet. Bei der 30s-Serie ist ein spitzes Maximum im Grenzyklus erkennbar, bei der 60s-Serie ist dieses Maximum eher abgerundet. Es ist also davon auszugehen, dass die Form der Maxima im Grenzyklus bereits eine Aussage, ob das System überschwingt, zulässt.

Es wurde daher untersucht in welchen Fällen ein Überschwingen der Produkte auftritt. In Tabelle 7.10 sind die Verhältnisse der Maxima nach der letzten CO-Dosierung zu den Maxima im Grenzyklus eingetragen. Wie man anhand der Werte erkennen kann, tritt die Überhöhung nur bei kleinen Injektionsintervallen und bei niedriger Temperatur auf. Für alle 60s-Serien ist keine deutliche Überhöhung feststellbar. In der 30s-Serie kann kein direkter Zusammenhang mit der Temperatur für die unterschiedlichen Katalysatorproben erkannt werden. Bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ liegt die Überhöhung zwischen 50 und 120%. Ein Trend durch die Katalysatormasse kann nicht festgestellt werden. Bei $240\text{ }^\circ\text{C}$ weist das Verhältnis für den 5%-igen Katalysator eine Überhöhung von ca. 10% auf, während für den 15%-igen Katalysator keine Überhöhung festgestellt werden kann.

Nach Ausschluss des direkten Einflusses der Temperatur und der Katalysatormasse wurde die Speicherung von Kohlenstoff, über den transienten Bedeckungsgrad (s. Abschnitt 6.2.3) in die Auswertung mit einbezogen. Hierbei wurde festgestellt, dass eine Abhängigkeit erkennbar ist. Eine Überhöhung ist demnach dann zu erwarten, wenn der mittlere Kohlenstoffbedeckungsgrad des Katalysators 45%

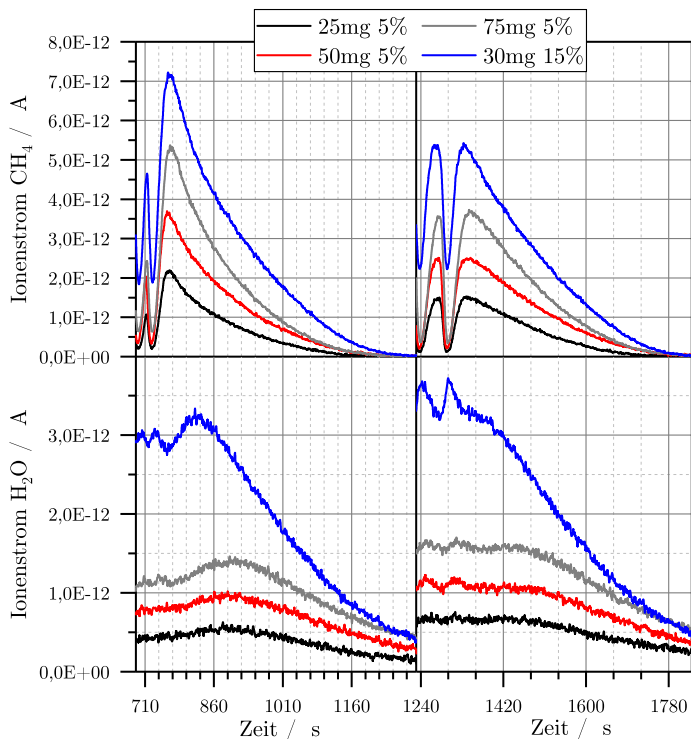


Abbildung 7.18.: Auslaufverhalten von CH₄ (oben) und H₂O (unten) bei 200 °C für die 30s-Serie (links) und die 60s-Serie (rechts); die 30s-Serie zeigt ein Überschwingen der Produktkomponenten weit über die Maxima im Grenzyklus hinaus; die Dosierintervalle sind anhand der Hilfsstriche erkennbar.

Tabelle 7.10.: Verhältnis des Maximums in der Auslaufphase zum Maximum im Grenzyklus für 30s und 60s-Serien.

T / °C	30s-Serie			
	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
200	2,04	1,83	2,22	1,55
220	1,40	1,32	1,45	1,09
240	1,12	1,09	1,12	1,00
260	-	1,01	1,02	-

T / °C	60s-Serie			
	25 mg 5%	50 mg 5%	75 mg 5%	30 mg 15%
200	1,01	0,99	1,05	1,01
220	0,98	-	1,00	1,00
240	-	1,00	1,01	1,00
260	1,01	1,00	1,00	1,00

übersteigt. Für Kohlenstoffbedeckungsgrade unterhalb dieses Wertes ist keine Überhöhung zu erwarten. Es zeigt sich jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Beanspruchung κ_{ad} und einem Überschwingen. Auch hier ist lediglich ein Trend erkennbar (vgl. Abb. 7.11).

Bei Überlagerung des Auslaufverhaltens für die 30s-Serie und die 60s-Serie wird festgestellt, dass die Konzentrationsverläufe nach einiger Zeit in der Auslaufphase einen identischen Verlauf zeigen. Dies ist in Abbildung 7.19 zur Verdeutlichung dargestellt. Hierzu wurden die letzten Minima in der CH_4 -Konzentration als Vergleichspunkt gewählt, da diese in den beiden Pulserserien sehr ähnliche Werte aufweisen. Ausgehend von diesem Punkt zeigt der Konzentrationsanstieg zunächst einen sehr ähnlichen Verlauf, wie anhand der beiden gewählten Beispiele im oberen Diagrammteil erkannt werden kann. Im Bereich des Maximums unterscheiden sich die Verläufe jedoch deutlich voneinander. Nach ca. 3 min gleichen sich die Verläufe wieder an und laufen gemeinsam aus. Die Differenz der jeweiligen Verläufe ist in dem darunterliegenden Diagramm dargestellt. Es zeigt ein, im Vergleich zum langen Auslaufverhalten, scharfes Signal mit ähnlichem Zeitverhalten, aber unterschiedlicher Intensität, welche mit der Katalysatormasse steigt. Die beiden Beispiele zeigen das Verhalten repräsentativ für alle Versuche mit einem Überschwingen im Auslaufverhalten.

Die aufgestellte Kinetik kann die Verläufe in der Auslaufphase nicht zufriedenstellend abbilden. In der Überprüfung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für alle untersuchten Fälle bei den verschiedenen Versuchstemperaturen überschätzt. Sehr

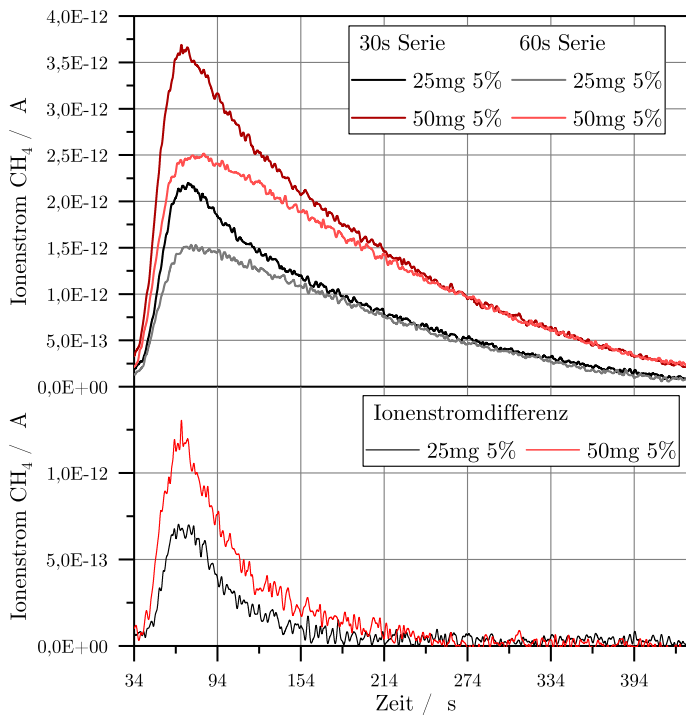


Abbildung 7.19.: Direkter Vergleich der CH₄-Konzentration in den Auslaufphasen bei 200 °C (oben) und die ermittelte Differenz zwischen den Konzentrationen (unten).

wahrscheinlich spielt hierbei das gebildete H_2O eine Rolle. Dieses kann nach der Reaktion adsorbiert bleiben und somit aktive Zentren besetzen, welche dann nicht für die H_2 -Adsorption genutzt werden können. Jedoch ist das Verhältnis zwischen der Adsorption auf dem Träger und auf den aktiven Zentren aus den durchgeführten Versuchen nicht bestimmbar. Eine detailliertere Beschreibung der Vorgänge, inklusive der Abbildung von überschwingenden Systemen, wäre mit Hilfe einer deutlichen Erweiterung der Modelle möglich, wurde aber aufgrund der hohen Anzahl an nicht-verifizierbaren Parametern nicht weiter verfolgt.

7.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche mit Pulsserien können in vier Bereiche unterteilt werden. Das Reaktionssystem wurde im Übergang zwischen Einzelpulsen und mehreren aufeinanderfolgenden Pulsen analysiert und verglichen. Weiterhin wurde in den Pulsserien die Einlaufphase, der Grenzyklus und die Auslaufphase untersucht.

In den Vergleichsexperimenten (Abschnitt 7.1) zeigt sich, dass das transiente Reaktionssystem durch die Einzelpulse und die dort verwendeten Kohlenstoffbilanz nicht vollständig charakterisierbar ist. Im instationären Betrieb hat H_2O einen wichtigen Einfluss. Neben einer Hemmung der Reaktion durch das Edukt CO , ist eine Hemmung durch H_2O durch die Ergebnisse nachweisbar. Hierbei kommt H_2O jedoch nur ein indirekter Einfluss zu, da hierdurch nicht die Adsorption von CO , sondern die Reaktionsgeschwindigkeit von CO zu CH_4 vermindert wird. Dies kann anhand der transienten Konzentrationsverläufe in Einzelpulsen im Vergleich mit Doppelpulsen deutlich gemacht werden (vgl. Abb. 7.2b). Durch die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit verbleiben Kohlenstoffintermediate auf der Katalysatoroberfläche, welche aktive Zentren blockieren. Die blockierenden Intermediate beeinflussen wiederum die Adsorption von H_2 und CO und senken somit in den untersuchten Doppelpulsen die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz. Es wird daher festgestellt, dass die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund einer H_2 -Unterversorgung der Katalysatoroberfläche zustande kommt. Diese Unterversorgung reicht über die, mittels Kohlenstoffbilanz ermittelte, Störungsdauer hinaus. Eine Konditionierung, also eine länger anhaltende Änderung des Systemzustands, ist anhand eines deutlich unterschiedlichen Verhaltens ohne Überlagerung der fluiddynamischen Verweilzeiten erkennbar (s. Abb. 7.2a).

In den direkten Vergleichsmessungen zwischen den Einzelpulsen und Pulsserien wird eine deutliche Änderung des Umsatzes festgestellt (vgl. Abb. 7.3). Die Änderung des Umsatzes tritt trotz einer nur geringen Überlagerung der einzelnen Pulse in

den Pulsserien auf. Mit sinkender Reaktionstemperatur vermindern sich die Umsätze in den Pulsserien deutlich stärker als in den Einzelpulsen. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen somit die Hemmung. Insgesamt beträgt das Temperaturintervall der direkten Vergleichsmessungen zwischen Einzelpulsen und den Pulsserien 130 K und zeigt konsistente Ergebnisse.

Nur *Mori et al.* untersuchten bisher Vergleichsdaten zwischen einzelnen Pulsen und stationären Messungen. Dort wurde jedoch nur ein kleiner Temperaturbereich (für Einzelpulse: 180 bis 210 °C, stationär: 200 bis 300 °C) mit geringer Überschneidung der Temperaturintervalle betrachtet. Es wird zwar eine Hemmung durch CO nachgewiesen, jedoch wird H₂O nur als Koppelprodukt der Reaktion betrachtet [83]. Die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigen die dortigen Untersuchungen und erweitern die Aussagen hinsichtlich eines hemmenden Verhaltens von H₂O. Gleichzeitig sind die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar, da in dieser Untersuchung anstatt einer stationären Vergleichsmessung, Pulsserien als Vergleich verwendet wurden.

Durch die Verwendung der Pulsserien, welche bisher nicht in Untersuchungen eingesetzt wurden, wird es notwendig, die erhaltenen Ergebnisse mittels bekannter Untersuchungen abzugleichen. Der Grenzzyklus der Pulsserien und die Einzelpulse sind durch kinetische Modelle darstellbar und zeigen eine gute Übereinstimmung mit kinetischen Modellen aus der Literatur (vgl. Abschnitt 7.2.6). Die Vergleichswerte aus der Literatur wurden hierfür nur geringfügig angepasst.

Für die Einzelpulse wurden drei kinetische Gleichungen aus der Literatur mit dem aufgestellten Modell und den Messwerten verglichen. In zwei Fällen wurden die kinetischen Gleichungen ohne weitere Anpassung übernommen [83, 95], während für die Kinetik von *Agnelli et al.* der Hemmungsterm durch adsorbiertes CO vernachlässigt wurde [70]. Die Umrechnung von k_0 ist hingegen nur eine Umrechnung der Einheiten bzw. einer Materialkonstanten und eine Anpassung der dort nur theoretisch ermittelten, wahren Aktivierungsenergie [70]. Mit Ausnahme der Kinetik von *Sehested*, welche nur im Temperaturbereich über 240 °C die Messwerte wiedergeben kann, wird eine sehr gute Übereinstimmung der Messungen mit den Modellen festgestellt. Hierbei ist zu betonen, dass das kinetische Modell von *Mori et al.* mit einer deutlich anderen Analyseverfahren ermittelt wurde. Während das dort entwickelte Modell über den zeitlichen Gradienten der CH₄-Konzentration im Puls ermittelt wurde, wurden die Ergebnisse in dieser Untersuchung über die zeitliche Produktverteilung mittels Momentenanalyse bestimmt. Die Modelle von *Agnelli et al.* und *Sehested* wurden über SSITKA-Untersuchungen bzw. über stationäre Messungen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen daher auch, dass die angewendete Momentenanalyse nicht nur konsistente Ergebnisse liefert, sondern dass diese Ergebnisse auch mit

Ergebnissen aus anderen Untersuchungsmethoden verglichen werden können. Auch andere Experimente zeigen mit den TOFs der Einzelpulse sehr gute Übereinstimmung. So wurde bei 300 °C eine TOF von ca. $0,205 \text{ s}^{-1}$ ermittelt, was mit dem Wert von *Dalla Betta et al.* exakt übereinstimmt (dort: $0,21 \text{ s}^{-1}$ [52]).

Der Abgleich von Modell und gemittelten Reaktionsgeschwindigkeiten im Grenzzyklus wurde mit vier kinetischen Modellen aus der Literatur durchgeführt. Als Voraussetzung wurde die Periodizität der Signale im Grenzzyklus über die Zustandsraumdarstellung nachgewiesen. Der Grenzzyklus ermöglicht es, eine quasi-stationäre Materialbilanz für die Länge des Injektionsintervalls zu ermitteln. Die ermittelte Materialbilanz zeigt nur einen sehr geringen Fehler (vgl. Abschnitt 7.1.1), was die Aussagekraft der Messungen und des aufgestellten Modells unterstreicht. In zwei Fällen wurden klassische heterogene Kinetiken mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, in zwei weiteren Fällen ein bedeckungsgradabhängiges Modell und ein Modell mit Arrhenius-Ansatz, für den Abgleich verwendet. Die beiden Kinetiken von *Klose und Baerns* und *Kopyscinski et al.* zeigen für geringe Temperaturen eine relativ große Abweichung (vgl. Abb. 7.12b) vom aufgestellten Modell und den Messwerten. Diese Abweichung ist aufgrund der unterschiedlichen Bedeckungsgrade im Modell und in den Kinetiken zu erklären. Für die einzelnen Kinetiken kann diese Abweichung vom Modell aufgeklärt werden, jedoch ist eine simultane Anpassung der beiden Modelle mit einem Bedeckungsgrad nicht möglich (s. Abschnitt 7.2.6). Für die beiden Kinetiken wurde nur eine geringfügige lineare Anpassung vorgenommen. Für den kinetischen Ansatz von *Sehested* wurde keine Anpassung vorgenommen. Jedoch wird im Gegensatz zu den heterogenen Kinetiken nur im niedrigen Temperaturbereich eine Übereinstimmung festgestellt. Die Kinetik von *Agnelli et al.* gibt die Ergebnisse ohne Anpassung mit einer konstanten, aber geringen Abweichung wieder. Dies ist auch auf die strukturelle Ähnlichkeit der Kinetiken zurückzuführen. Das physikalische Modell zur Reaktionskinetik ist jedoch auch in ähnlicher Form bei anderen Autoren zu finden [83,92]. Insbesondere ist erkennbar, dass die Reaktion nicht ausschließlich durch CO gehemmt wird, sondern dass auch eine niedrige Oberflächenbedeckung zu einem Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit führt (vgl. Abb. 7.10), was bei *Agnelli et al.* nicht berücksichtigt wird. Dieses Verhalten ist auch in der Literatur beschrieben [95] und deckt sich mit der Einschätzung von *Falconer und Zagli*, die von einer Reaktion erster Ordnung für CO ausgehen [212]. Auch ein aufgestellter kinetischer Ansatz von *van Ho und Harriot* aus instationären Messungen geht von dieser Modellannahme aus [92]. Geringe CO-Bedeckungsgrade können im stationären Fall, wie in den Untersuchungen von *Agnelli et al.*, jedoch häufig vernachlässigt werden, da bei niedrigen Reaktionstemperaturen schon bei geringen CO-Anteilen im Eduktgas ein hoher Bedeckungsgrad erreicht wird (vgl. [70,86] mit Abb. 7.11 in Abschnitt 7.2.5). Hier zeigt

sich der Vorteil der Pulsserien, da durch die punktuellen Dosierungen Grenzzustände erreicht werden, welche durch konstante Dosierung nur schwierig einstellbar sind. Insbesondere gilt dies für den Bedeckungsgrad des Katalysators.

Insgesamt zeigen die verglichenen kinetischen Modelle mit den hier ermittelten Messwerten und Modellen eine sehr gute Übereinstimmung, was das Konzept der Einzelpulse und der Pulsserien als quantitative Untersuchungsmethode für instationäre Messungen bestätigt.

Während die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten durch das Modell gut anzunähern sind, können die instationären Konzentrationsprofile nicht durch die Modelle abgebildet werden (vgl. Abschnitt 7.2.5). Dies zeigt die begrenzte Aussagekraft von makrokinetischen Modellen in instationären Prozessen. Phänomenologisch sind die Ergebnisse jedoch in guter Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen. Die Ausführung der Eduktdosierung als Pulsserie zeigt die drei charakteristischen Bereiche der Einlauf- und Auslaufphase, sowie einen Grenzzyklus. Im Gegensatz zu den häufig durchgeführten Sprung-Experimenten (z.B. [35, 121, 177, 182, 185]), ist der Grenzzyklus ein transienter Grenzzustand, während in den Sprung- und SSITKA-Experimenten aus der Literatur nach der Einlaufphase ein stationärer Zustand vorliegt. Durch die Pulsserien können in einem definierten Grenzzyklus vergleichsweise mehr Informationen hinsichtlich der Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Spezies gewonnen werden. Anhand der hier gezeigten Konzentrationsverläufe konnte gezeigt werden, dass im transienten Grenzzustand zwei wesentliche Effekte bei der Dosierung von CO auftreten (vgl. Abschnitt 7.2.4). Bei jeder Dosierung wird die Konzentration von CH_4 abgesenkt und erholt sich nach der Dosierung. Weiterhin steigt die H_2O -Konzentration mit jeder Dosierung von CO, was auf eine schnelle Reaktion des Sauerstoffs zu H_2O oder auf einen Verdrängungseffekt durch CO hinweist. Der einzige Vergleich für eine voll-transiente Untersuchung der Konzentrationsverläufe, stammt aus periodischen Untersuchungen [185]. Die dort erhaltenen Abhängigkeiten zeigen das gleiche Verhalten.

Sowohl in den hier dargestellten Untersuchungsergebnissen, als auch in der Vergleichsmessung aus der Literatur, konkurrieren die Edukte bei unterschiedlichen Injektionsabständen um die Adsorptionsplätze auf dem Aktivmaterial. Bei der Betrachtung eines instationären Reaktionssystems ist also, neben dem Injektionsabstand und der Reaktionsgeschwindigkeit, die Anzahl von potentiellen aktiven Zentren von hoher Wichtigkeit. Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs wurde die Beanspruchung κ_{ad} eingeführt (vgl. Glg. (7.6)), welche die Reaktionsgeschwindigkeit und den Bedeckungsgrad in einen systematischen Zusammenhang setzt (Abb. 7.13). Der dargestellte Zusammenhang zeigt, dass die Beanspruchung als Parameter poten-

tiell für Untersuchungen geeignet ist. Dies vereinfacht den Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren, da die Anzahl der aktiven Stellen, als Referenz für den Umsatz, direkt berücksichtigt wird. Diese Einschätzung wird dadurch verstärkt, dass in den hier dargestellten Ergebnissen zwei Katalysatoren mit deutlich unterschiedlicher Beladung verwendet wurden. Für eine bessere Einschätzung werden jedoch weitere experimentelle Untersuchungen notwendig sein.

In Abschnitt 7.3.1 wurde das Einlaufen in den Grenzzzyklus untersucht. Ziel der Untersuchung war es bei einer anhaltenden Aufgabe von CO auftretende Effekte zu analysieren.

Der Einlauf in den Grenzzzyklus ist deutlich von Einlaufphasen bei stationären Langzeitmessungen zu unterscheiden. Die dort auftretenden Prozesse finden über Stunden bis Monate statt [42, 93, 97, 221, 222], wobei diese Prozesse meist auf irreversible Veränderung des Katalysators zurückzuführen sind, wie beispielsweise Sintern [42, 222] oder Ablagerung von Kohlenstoff [21, 42, 223]. In den durchgeführten Experimenten können diese Effekte, aufgrund der niedrigen Temperatur, welche ein Sintern verhindern [222] und der niedrigen CO Partialdrücke [223], bei Messdauern von unter einer Stunde pro Pulsserie vernachlässigt werden. Eine strukturelle Desaktivierung des Katalysators, beispielsweise durch mobile Subcarbonyl-Verbindungen [71, 224], kann durch die Reversibilität ausgeschlossen werden. Eine Desaktivierung des Katalysators durch Subcarbonyl-Bildung ist jedoch generell möglich [70]. Auch eine von *Mutz et al.* kürzlich für die CO₂-Methanisierung nachgewiesene Oxidation des Katalysators [144, 225, 226] wurde bei der Auswertung in Betracht gezogen. Die dort gewählten Versuchsbedingungen, ohne Reduktionsmittel im Gasstrom, sind bei Temperaturen von 400°C eine gute Voraussetzung zur Oxidation von Nickel. Hierbei kann sowohl H₂O als auch CO₂ als Oxidationsmittel wirken (vgl. R 7.1 und R 7.2). Im Anschluss ist eine Carbonatbildung aus NiO mit CO₂ möglich (vgl. R 7.3).



Für die hier vorliegenden Experimente ist eine Oxidation, durch die Bildung von O* bei einer Dissoziation von CO an der Oberfläche, nicht auszuschließen. Möglicherweise ist die Oxidation von Nickel sogar eine der Elementarreaktionen an der Oberfläche. Thermodynamisch liegen jedoch bei den hier verwendeten Untersuchungsbedingun-

gen alle der genannten Gleichgewichtsreaktionen R 7.1 bis R 7.3 stark auf der Eduktseite. Eine Oxidation oder eine Nickelcarbonatbildung in nachweisbaren Mengen ist daher äußerst unwahrscheinlich (vgl. [227,228] oder aus Daten von [229]). Es ist daher davon auszugehen, dass die Einlaufeffekte vollständig auf relativ schnelle Prozesse zurückgeführt werden können. Die unterschiedlichen Formen des Einlaufverhaltens werden also vor allem durch die intrinsischen bzw. mikrokinetischen Abläufe des Reaktionssystems bestimmt.

In der vorliegenden Untersuchung können drei Einlaufverhalten für CH_4 unterschieden werden. Die erste Form zeigt in der Einlaufphase eine monoton fallende CH_4 -Konzentration für aufeinanderfolgende Pulse. Die zweite Form zeigt in der Einlaufphase ein Maximum der CH_4 -Konzentration während des zweiten oder eines späteren Intervalls und ist so von der ersten Form unterscheidbar. Der Übergang zwischen der ersten und der zweiten Form der Einlaufphase ist in kontinuierlichen Messungen schwierig zu unterscheiden. Deshalb soll die Einteilung explizit für gepulste Untersuchungen präzisiert werden. Die erste Form des Einlaufverhaltens tritt dann auf, wenn die CH_4 -Bildung ein Maximum während des ersten Dosierintervalls von CO zeigt. Die zweite Form des Einlaufverhaltens tritt dann auf, wenn ein Maximum der CH_4 -Bildung im zweiten oder späteren Dosierintervall, aber vor dem Grenzyklus auftritt. Die dritte Form der Einlaufphase zeigt einen monotonen Anstieg der CH_4 -Konzentration. In diesem Fall tritt also eine verglichen mit dem Grenzyklus verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen des Grenzyklusses im jeweiligen Intervall auf.

In vielen Untersuchungen wird keine Differenzierung zwischen den Einlaufphasen vorgenommen, obwohl eine große Bandbreite an phänomenologischen Verläufen auftritt. Das hier berichtete Einlaufverhalten deckt hinsichtlich der auftretenden Phänomene zuvor ermittelte Ergebnisse ab. So wurde die erste Form des Einlaufverhaltens, mit extrem steilem Anstieg der CH_4 -Bildung nach der Aufgabe von CO berichtet [84]. Der fließende Übergang zur zweiten Form kann anhand der dort beschriebenen Daten und in [92, 121] erkannt werden. In allen weiteren bekannten Untersuchungen [98, 100, 181, 182] tritt die dritte Form auf. In vergleichbaren Arbeiten an Ru-Katalysatoren [177] und Co-Cu-Katalysatoren [141, 146], sind ebenfalls die beschriebenen Formen des Einlaufverhaltens bekannt. In einigen Fällen liegen sogar mehrere Einlaufverhalten in Untersuchungen vor, welche jedoch nur zum Teil kommentiert werden (z.B. [177]).

In einigen Fällen wird ein scharfes H_2O -Maximum zu Beginn der Aufgabe von CO berichtet [98, 181, 182], was im Gegensatz zu allen hier ermittelten Ergebnissen steht. Im Fall von [98] wird bei Temperaturen von 185 bis 210 °C ein schlagartiges Auftreten von H_2O berichtet, was bei höheren Temperaturen nicht auftritt. Dies wird mit

der schnellen Abreaktion von Sauerstoff aus der Dissoziation von CO erklärt. Die hier ermittelten Ergebnisse bestätigen diese Hypothese nicht, da H₂O-Moleküle zu Beginn der Versuche voradsorbiert sein können, welche durch das stark adsorbierende CO von der Oberfläche verdrängt werden. Durch den Verdrängungseffekt wäre das scharfe H₂O-Signal jedoch ebenso zu erklären.

Der Einfluss von CO und gebildetem H₂O scheint für die unterschiedlichen Formen des Einlaufverhaltens verantwortlich zu sein. In der Untersuchung wurde daher besonders die Wechselwirkung von eingespeichertem Kohlenstoff und Sauerstoff analysiert (vgl. Abb. 7.16). Die Fähigkeit zur Adsorption von H₂O an Nickel wird hierbei außer Frage gestellt [106]. Daher ist zunächst von der Möglichkeit auszugehen, dass H₂O einen möglicherweise hemmenden Effekt durch Besetzung von Oberflächenplätzen besitzen kann, wie dies anhand des Faktors Ξ in den Experimenten analysiert wurde. Weiterhin kann H₂O laut [84] einen Einfluss auf die Reaktion haben, da eine Dissoziation an der Oberfläche möglich ist. Ebenso kann dissoziiertes H₂O am Träger und an den Phasengrenzen zu angrenzenden Nickelkristalliten eine Rolle spielen [230]. Eine Wechselwirkung zwischen Träger und Aktivmaterial ist unter Einfluss von H₂O ebenfalls denkbar [231]. Dass der Träger unter Reaktionsbedingungen in einer Rückreaktion wieder in ein Hydroxid (Böhmit) rücktransformiert wird, scheint über längere Zeit möglich [232]. Weiterhin wird berichtet, dass bei längerem Betrieb unter H₂O-Einfluss eine Vergrößerung der Trägerprimärpartikel auftritt [233].

Unter Betrachtung einer zweiten Adsorptionskapazität im Reaktionssystem, wie dies durch die Übersättigung der Oberfläche anhand des Faktors Ξ in den Experimenten zu beobachten ist, muss diese bei den instationären Zustandsänderungen des Reaktionssystems berücksichtigt werden. Bei γ -Aluminiumoxid, wie in den Versuchen verwendet, ist bei den verwendeten Betriebsbedingungen eine Bedeckung von 60 bis 80 % des Trägers zu erwarten [219]. Durch die Überlagerung von Adsorption und möglicher Kapillarkondensation ist jedoch eine genaue Berechnung bei dem verwendeten Trägermaterial nicht möglich. Es ist jedoch sicher, dass die Wechselwirkung zwischen den drei Phasen über Adsorption und Desorption, zu einem Mikroklima im Katalysatorbett führen wird. So wird das entstehende H₂O aus der Reaktion zum Teil auf der Katalysatoroberfläche verbleiben, ein Teil wird in die Gasphase desorbieren und ein dritter Teil wird entweder direkt oder indirekt vom Aktivmaterial an das Trägermaterial übertragen. Vom Träger aus kann es dann wieder zum Aktivmaterial transferiert werden oder in die Gasphase desorbieren.

Die Auslaufphase zeigt in den Versuchen das charakteristische Verhalten eines konzentrationsinduzierten *Wrong-Way-Effects*, was bereits aus anderen Untersu-

chungen bekannt ist (vgl. [84, 92, 98, 100, 147, 165, 177, 178, 181, 183]). Die Untersuchungen zeigen an, dass mit der Dauer des stationären Betriebs die Überhöhung zunimmt [100, 165]. Dies kann mit den vorliegenden Ergebnissen jedoch nicht abgeglichen werden, da immer eine bestimmte Stoffmenge dosiert wurde. Weiterhin ist bekannt, dass mit steigendem CO Partialdruck der Effekt ebenfalls verstärkt wird [84, 92]. Dies ist in den vorliegenden Ergebnissen der Fall, insofern man eine Erhöhung der Pulsfrequenz in eine Erhöhung des Partialdrucks übertragen kann. Jedoch ist auch hier die Aussagekraft beschränkt, da nur für die 30s-Serie eine Überhöhung festgestellt wird. Anhand der Ergebnisse von *Aparicio* wird jedoch deutlich, dass abweichend von den hier ermittelten Ergebnissen, eine Überhöhung auch bei niedrigen Temperaturen und hohen CO/H₂-Verhältnissen von 0,02 auftritt [84]. Dies ist in den vorliegenden Experimenten nicht der Fall, obwohl das Verhältnis während der 60s-Pulsserie im Mittel lediglich 0,03 beträgt.

Als Ursache für die Überhöhung wird stark gebundener, aber reaktiver Kohlenstoff vermutet, was durch SSITKA-Untersuchungen an Ru-Katalysatoren nachgewiesen werden konnte [177]. Diese Kohlenstoffspezies liegt im Reaktionssystem über einen längeren Zeitraum, wahrscheinlich unverändert vor [177], wird jedoch vermehrt unter Ausschluss von H₂ gebildet [100, 165] und reagiert insbesondere zu kurzkettingen Kohlenwasserstoffen ab [121]. Diese These wird durch andere Arbeiten gestützt [114]. Bei *Underwood und Bennett* wird angegeben, dass der Anteil der reaktiven Kohlenstoffspezies nach 5 min nicht weiter steigt [100]. Allerdings wird von *Stockwell et al.* berichtet, dass auch noch nach 25 min eine Erhöhung auftritt [114]. Das reaktive Zwischenprodukt wird in Abwesenheit von H₂ weitergebildet, was bei einer inerten Zwischenspülung vor dem Einsatz von reinem H₂ dazu führt, dass die auftretende Überhöhung einen zeitlich schärferen Peak erzeugt. Für Kohlenwasserstoffe C₂⁺ wird teilweise keine Überhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt [121], in anderen Fällen wird diese jedoch angedeutet [100]. Die vorhandene Kohlenstoffspezies ist auch in anderen Reaktionssystemen (z.B. CO₂-Methanisierung an Ni [147]), oder in anderen Katalysatorsystemen (z.B. Fe-Alumina [178]) anhand von unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten nachweisbar.

Auch in den hier durchgeführten Untersuchungen weist das CH₄-Signal Indizien von zwei Spezies mit unterschiedlicher Reaktivität auf (vgl. Abb. 7.19). Dies kann daraus geschlossen werden, dass zunächst eine starke CH₄-Überhöhung auftritt, sich das Signal aber im zeitlichen Verlauf an das Profil ohne Überhöhung angleicht. Es kann daher geschlossen werden, dass für die Überhöhung ein Intermediat mit deutlich kürzerer charakteristischen Zeit für die Reaktion verantwortlich ist. Hypothetisch kann es sich um nicht vollständig hydrierte Intermediate nach dem RDS handeln. Diese verbleiben im Reaktionssystem, da nicht ausreichend H₂ für die weite-

re Hydrierung zur Verfügung steht. Erst bei einer Unterbrechung der CO-Dosierung können diese Intermediate abreagieren. Die hypothetische Verortung des Intermediats nach dem RDS ergibt sich unter der Voraussetzung, dass die restlichen Kohlenstoffspezies Intermediate vor dem RDS, also mit deutlich höherer Zeitkonstante liegen. Die Hypothese wird durch SSITKA-Untersuchungen gestützt, die von zwei parallel zueinander liegenden gespeicherten Intermediaten ausgehen [35].

Im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen mit kontinuierlicher CO-Dosierung entlastet die Unterbrechung durch die Pulsaufgabe das gehemmte Reaktionssystem, so dass der Kohlenstoffspeicher schon im Grenzyklus teilweise *entladen* werden kann (vgl. [98, 100, 182]). Es ist wahrscheinlich, dass die in der Literatur ermittelten Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit [185, 186], auf die Entladung dieses Kohlenstoffspeichers zurückgeführt werden kann. Im wesentlichen sind die vorliegenden Intermediate nach dem RDS unter stationären Bedingungen vermindert reaktiv, besetzen also Oberflächenplätze ohne einen wesentlichen Beitrag zur Produktivität zu leisten. Reagieren diese jedoch durch eine dynamische Konzentrationsaufgabe ab, wird die Kapazität des Katalysators und dadurch auch die Produktivität erhöht.

Anhand des Auslaufverhaltens kann weiterhin erkannt werden, dass das Erscheinen der Koppelprodukte wieder nacheinander erfolgt. Hierbei ist das H₂O-Signal nachlaufend. Das Signal ist also nicht nur geglättet, sondern zeigt auch eine deutliche Verschiebung der Konzentrationsmaxima zu späteren Auftrittszeiten. Dies ist insbesondere im Fall der 30s-Serie sehr deutlich. Aufgrund dieser Beobachtung wird die Vermutung verstärkt, dass H₂O zwar möglicherweise deutlich schneller gebildet wird, aber in einem System unter der Abwesenheit von CO nicht in die Gasphase übertritt. Das Produkt wird also entweder später gebildet oder an der aktiven Oberfläche und dem Träger zwischengespeichert. Dies ist auch anhand der in der Literatur verfügbaren Daten erkennbar [98, 121].

Die experimentelle Untersuchung mit Pulsserien zeigen, im Abgleich mit verfügbaren Literaturdaten, eine gute Übereinstimmung mit der großen Vielfalt an auftretenden Phänomenen. In den charakteristischen Phasen werden aus der Literatur bekannte Phänomene identifiziert und einige berichtete Ergebnisse neu eingeordnet. Aus den Ergebnissen in dieser Arbeit und den diskutierbaren Literaturdaten werden folgende Schlussfolgerungen und Hypothesen abgeleitet:

1. Die Durchführung von transienten Versuchen als Pulsserien zeigen die drei klassischen Phasen, welche auch in Sprungexperimenten unterschieden werden.
2. Ein transienter Grenzyklus kann anhand des periodischen Auftretens der Spezies identifiziert werden und ist durch eine Zustandsraumdarstellung, über einen internen Standard, nachweisbar.

3. Einzelpulse sind zur Ermittlung von TOFs geeignet und können als Referenzwerte für eine ungehemmte Reaktion verwendet werden. Die dort ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch nicht direkt zu periodischen oder stationären Reaktionsgeschwindigkeiten extrapolierbar.
4. Transiente Grenzzustände können durch Mittelwerte in einfachen Modellen approximiert werden. Die ermittelten Modelle sind jedoch nicht in der Lage das komponentenspezifische transiente Verhalten abzubilden.
5. Im Grenzzyklus können mit stationären Experimenten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Ein direkter Vergleich mit stationären TOFs am gleichen Katalysator verbessert die Vergleichbarkeit mit anderen Ergebnissen.
6. Die Durchführung von Pulsserien-Versuchen haben den Vorteil, dass zwar fluktuierende, aber stationär nicht zugängliche Oberflächenbedeckungsgrade eingestellt werden können.
7. Im transienten Grenzzyklus zeigen die Koppelprodukte CH_4 und H_2O gegenläufige Konzentrationsverläufe, was auf unterschiedliche Zeitkonstanten bei der Bildung oder unterschiedliche Adsorptionsstärken hindeutet.
8. Das verwendete Trägermaterial Al_2O_3 hat einen starken Einfluss auf die Sorptionsdynamik von H_2O , was in Modellen berücksichtigt werden sollte.
9. Anhand der Einlaufphase werden drei unterschiedliche CH_4 -Verläufe für das Einlaufen eines gepulsten Systems in den Grenzzyklus identifiziert.
10. Die Auslaufphase zeigt, dass auch bei der Anwendung von Pulsserien ein konzentrationsinduzierter Wrong-Way-Effect bei einer vollständigen Abschaltung von CO auftritt.
11. In instationären System kann der Wrong-Way-Effect möglicherweise durch gezielte Entspannungsphasen, wie in periodisch Reaktionssystemen, vermindert werden.

8. Konsekutive Reaktandendosierung

8.1. Auswertungsstrategie

Bei der Untersuchung der konsekutiven Reaktandendosierung treten zwei wesentliche zeitliche Bereiche der Auswertung auf. Diese beiden Bereiche können anhand des Beispiels in Abbildung 8.1 nachvollzogen werden. Zunächst wird CO in das Reaktionssystem dosiert. Der Puls ist bei ca. 200 s zu erkennen. Es treten neben dem internen Standard (auf 4 amu) Signale auf den Massen 28 und 44 auf. Auf der Masse 44 wird ein länger anhaltendes und abnehmendes Signal detektiert. Alle anderen Signale werden nicht beeinflusst. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass CO₂, auf der Masse 44, auch fragmentiert und somit ein Signalanteil von CO₂ auf der Masse 28 liegt.

Nach zehn Minuten Wartezeit, in der die Probenschleife mit reinem H₂ gespült wurde, wird dieses mit zehn Pulsen in das Reaktionssystem injiziert (ab ca. 1000 s Messzeit). Hierbei tritt auf der Masse 15 ein Signal auf.

Die Kohlenstoffbilanz wird wieder, analog zu den Einzelpulsen (s. Abschnitt 6.1), mittels des internen Standards gebildet. Dabei kann die Ausbeute des Zielprodukts CH₄ ohne weitere Korrektur ermittelt werden, während der Umsatz an CO, durch die Fragmentierung, nicht direkt bestimmt werden kann. Hierzu muss eine Korrektur der Fragmentierung auf der Masse 28 durchgeführt werden.

8.2. Reaktionstechnische Auswertung

8.2.1. Korrektur der Kohlenstoffdioxid-Fragmentierung

Zur Bestimmung des Anteils der Fragmentierung wurde die Korrelation der Signale auf den Massen 28 und 44 untersucht und durch Einführung eines Fragmentierungsfaktors voneinander getrennt. Die erfolgreiche Trennung ist dann gewährleistet, wenn die beiden Signale keinen direkten proportionalen Zusammenhang aufweisen, was für jeden Versuch überprüft wurde. Der ermittelte Faktor wurde im Anschluss anhand des korrigierten Signalverlaufs ein weiteres Mal überprüft. Diese Überprüfung ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Der Fragmentierungsfaktor beträgt in den Versuchen 0,185 bzw. 5/27. Für die Berechnung des korrigierten CO-Signals auf der Masse 28

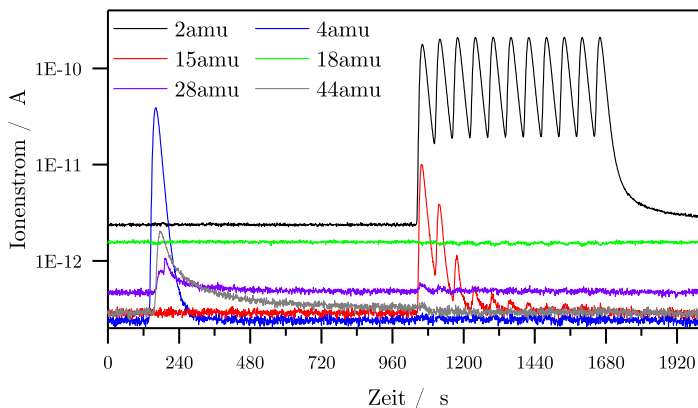


Abbildung 8.1.: Typisches Rohsignal bei der konsekutiven Reaktandendosierung am Beispiel einer Messung bei 200 °C mit 75 mg 5%-igen Katalysator; es sind deutlich die beiden Bereiche der Kohlenstoffdosierung (bei ca. 200 s) und der anschließenden Hydrierung zu erkennen.

gilt die folgende Gleichung (Gleichung 8.1).

$$I_{\text{CO, korrigiert}} = I_{\text{CO}} - \frac{5}{27} I_{\text{CO}_2} \quad (8.1)$$

In Abbildung 8.2 sind die Verläufe der Ionenströme für einen 5%-igen Katalysator bei einer Masse von 52 mg bei zwei Temperaturen dargestellt. Anhand der beiden Verläufe kann der Einfluss des korrigierten CO-Signals gut erkannt werden. Die Gegenüberstellung der Verläufe für das ursprüngliche Signal auf der Massenzahl 28 wurde durch den Fragmentierungsfaktor angepasst. Während sich bei einer geringen Bildung von CO_2 nur eine geringe Abweichung ergibt, wird bei höheren Temperaturen und entsprechend höheren CO_2 -Bildungsraten eine deutliche Abweichung festgestellt. Anhand des korrigierten CO-Signals kann erkannt werden, dass durch die Einführung des Fragmentierungsfaktors eine Nulllinie für das CO-Signal erhalten wird, während das CO_2 -Signal bereits ansteigt. Durch die augenscheinlich erfolgreiche Korrektur des CO-Signals ist die Voraussetzung zur Analyse der Kohlenstoffbilanz gegeben.

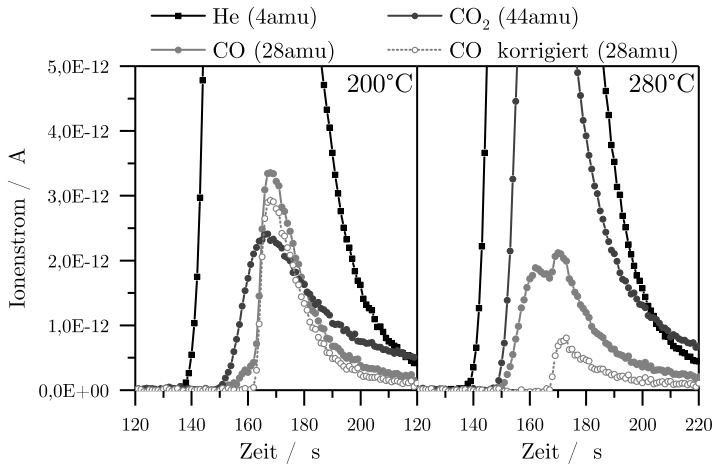


Abbildung 8.2.: Verläufe der Signale für die Komponenten He, CO und CO₂ bei der Pulsaufgabe für einen 5%-igen Katalysator mit 52 mg bei 200 und 280 °C; offene graue Punkte zeigen das korrigierte CO-Signal unter Einhaltung der Nulllinie.

8.2.2. Massenbilanz Kohlenstoff

Anhand der Abweichung der Kohlenstoffbilanz bei ausschließlicher Berücksichtigung von CO und CH₄ kann der Einfluss der CO₂-Bildung gezeigt werden. In den Versuchen wird für diesen Fall eine Atombilanz für Kohlenstoff zwischen 28 und 92% erreicht. Durch Vergleich der Kohlenstoffbilanz, mit dem auf den internen Standard normierten CO₂-Signal $f_{\text{CO}_2, \text{He}}$, wird ein Umrechnungsfaktor für die Materialbilanz bestimmt. Dieser Umrechnungsfaktor ist kein richtiger Kalibrierfaktor, kann aber für die anschließende Auswertung Anhaltspunkte liefern.

In Abbildung 8.3 ist das normierte CO₂-Signal gegen die Materialbilanz ohne CO₂ aufgetragen. Für reines CO₂ wird ein Signalverhältnis $F_{\text{CO}_2, \text{He}}$ von ca. 0,5 ermittelt. In diesem Fall ergeben sich für die Atombilanz von Kohlenstoff Werte zwischen 79 und 99%. Es ist zu erkennen, dass ein Wert oberhalb, des als Linie dargestellten Umrechnungsfaktors, liegt. In diesem Fall wird also ein zu hoher Wert für die Atombilanz des Kohlenstoffs bestimmt. Alle anderen Werte liegen innerhalb der Bilanz. Es muss jedoch festgestellt werden, dass der auftretende Fehler, mit deutlich über 10%, auf eine deutliche Abweichung zu einer geschlossenen Kohlenstoffbilanz hinweist.

Aufgrund dieser Unsicherheit in der Materialbilanz wird im Folgenden auf die reaktionstechnischen Kennzahlen ohne eine Berücksichtigung von CO₂ zurückgegriffen. Dies ist problemlos aus den bestimmten Kalibrierfaktoren für das Edukt und das Zielprodukt möglich. Dies erfolgt auch vor dem Hintergrund, dass die Ausbeute an CH₄ im Vordergrund steht und CO₂ lediglich als unerwünschtes Nebenprodukt auftritt.

8.2.3. Auswertung reaktionstechnischer Kenngrößen

Das erhaltene transiente Signal der Versuche lässt sich bei genauer Betrachtung in drei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich findet die Pulsaufgabe von CO statt, was durch die Verwendung des internen Standards gut analysiert werden kann. In diesem Bereich tritt die Bildung von CO₂ auf. Als wesentliche Nebenreaktion, welche zum Nebenprodukt CO₂ führt, wird die Boudouard-Reaktion bestimmt. Bei niedrigen Temperaturen schließt sich ein Tailing von CO₂ an, welches in den zweiten Bereich übergeht. Im zweiten Bereich wird der Katalysator unter Inertgas auf Reaktionstemperatur gehalten. Der zweite Bereich liegt zeitlich zwischen dem Ende der Verweilzeit des Pulses und der Aufgabe von H₂ zur Reduktion der Kohlenstoffkomponenten. Das System befindet sich ca. 800 s bzw. 13,3 min im zweiten Bereich. Im dritten Bereich schließt sich die 60s-Pulsserie von H₂ an, welche elf Pulse umfasst. In diesem Bereich können reaktive Oberflächenkomponenten hydriert werden.

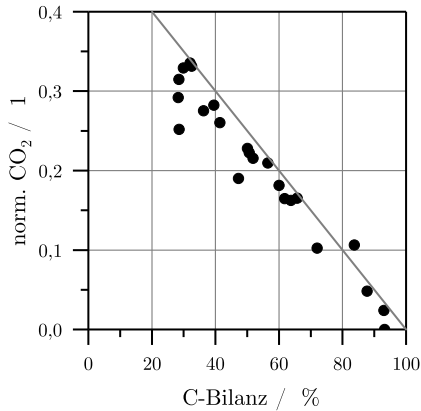


Abbildung 8.3.: Darstellung der Kohlenstoffbilanz aus CH_4 und CO für die konsekutiven Pulsreaktionen und des ermittelten normierten CO_2 -Signals; graue Linie zeigt die Umrechnung des normierten CO_2 -Signals für die Massenbilanz.

Für die vier untersuchten Katalysatormassen wurden die reaktionstechnischen Kennzahlen bezogen auf das Edukt und das Zielprodukt analysiert. Als Katalysatorproben kamen 52, 75 und 103 mg des 5%-igen Katalysators und 50 mg des 15%-igen Katalysators zum Einsatz. Die minimale Katalysatormasse wurde mit 50 mg des 5%-igen Katalysators festgelegt, da in den Einzelpulsen bei dieser Katalysatormasse bereits hoher Umsatz erreicht wurde (vgl. Abschnitt 6.2.2). Ab diesem Bereich stellt der Katalysator also eine Anzahl an aktiven Zentren bereit, die zur fast vollständigen Adsorption des Eduktes ausreicht. Bei 52 mg wurde ein Umsatz von ca. 80% erwartet.

Für die 15%-ige, als auch für die 5%-igen Katalysatorproben lagen die Umsätze für CO im gesamten Temperaturbereich über 85%. Die niedrigste Katalysatormasse mit 52 mg 5%-igem Katalysator zeigt ähnlich große Umsätze wie bei einer Pulsreaktion in Anwesenheit von H_2 . Bei der Pulsaufgabe von CO wird in den Versuchen kein Wasser- und Methan nur in Spuren gebildet. Das Methansignal ist so niedrig, dass es nicht quantifizierbar ist. Die Gesamtausbeute von CH_4 liegt in diesen Fällen deutlich unter 1%. In einigen Versuchen wird kurz vor dem durchbruchartigen Anstieg von CO eine kleine Menge Wasserstoff gemessen, was möglicherweise auch für die Bildung von CH_4 verantwortlich ist. Typische Verläufe von CO und CO_2 wurden bereits in Abbildung 8.2 gezeigt. Das CO_2 -Signal zeigt in diesen Versuchen ein mit der CH_4 -

Bildung bei Versuchen mit simultaner Reaktandendosierung vergleichbares Tailing.

Es wird festgestellt, dass das Tailing, ermittelt aus der scheinbaren Verweilzeit t_{app} , für das Produkt CO_2 mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist ein vergleichbares Verhalten zur CH_4 -Bildung bei simultaner Dosierung. Abweichend von der simultanen Dosierung steigt t_{app} mit steigender Katalysatormasse. Gleichzeitig sinkt die CO_2 -Bildung mit steigendem t_{app} . Dies bedeutet für die ablaufenden Prozesse beim Auftreffen eines CO -Pulses in Abwesenheit von H_2 , dass für hohe Temperaturen und geringe Katalysatormassen eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit zum Nebenprodukt CO_2 auftritt. Umgekehrt ist also eine hohe Katalysatormasse bei niedrigen Temperaturen in der Lage einen CO -Puls in Abwesenheit von H_2 vollständig zu kompensieren. Anhand der Versuche kann gezeigt werden, dass für den 15%-igen Katalysator, mit einer Masse von 50 mg, kein CO_2 detektiert werden kann.

Nach der zeitlich um 15 min versetzten Aufgabe von reinem H_2 , in einer Pulsserie von zehn Pulsen, in den Ar-Trägerstrom wurde die Bildung von CH_4 beobachtet. Dabei werden bei niedriger Temperatur mehrere H_2 -Pulse benötigt, um keine CH_4 -Bildung mehr zu detektieren. Bei hohen Temperaturen ist die CH_4 -Bildung bereits nach den ersten zwei Pulsen abgeschlossen. Die Bildung von CH_4 tritt in entgegengesetzter Intensität zur CO_2 -Bildung auf. Die reaktionstechnischen Kenngrößen der Ausbeute und Selektivität für Methan A_{CH_4} bzw. S_{CH_4} sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Bei der Auswertung wurde ebenfalls festgestellt, dass die Reihenfolge der Versuche möglicherweise einen Einfluss auf die quantitativen Ergebnisse hat. Dies ist auch im Hinblick auf die nicht vollständig geschlossene Kohlenstoffbilanz wichtig. Anhand der gezeigten Vergleichsmessung (wdh.) für die Probe mit 103 mg kann erkannt werden, dass ein Fehler von 10%-Punkten bei Ausbeute und Selektivität auftreten kann. In diesem Fall wird die erste Messung mit der fünften Messung verglichen. In einem anderen dargestellten Fall, für die Probe mit 75 mg bei 300°C , kann nur eine geringe Abweichung erkannt werden. Daher ist die Unsicherheit durch die Reihenfolge der Versuche nicht klar bestätigt.

Die Ausbeute an CH_4 sinkt mit der Temperatur von maximal 95% bei 200°C auf maximal 60% bei 300°C ab. Anhand der Ergebnisse kann daher geschlossen werden, dass eine hohe CH_4 -Ausbeute durch die Unterdrückung der CO_2 -Bildung bedingt ist.

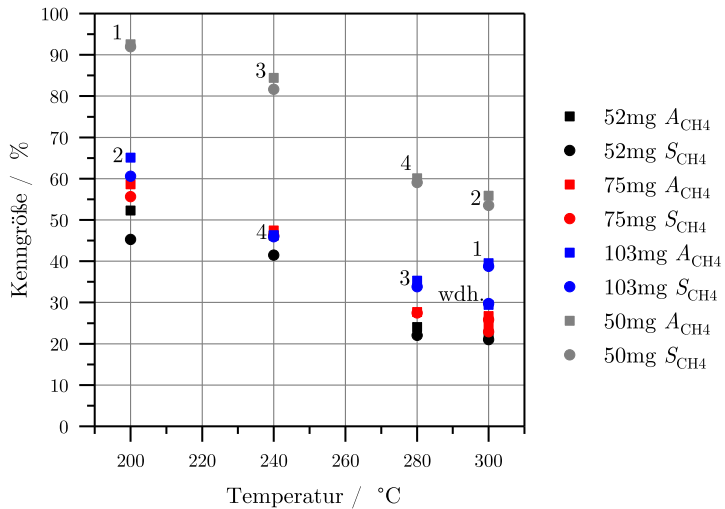


Abbildung 8.4.: Ausbeute und Selektivität an CH_4 für die konsekutiven Pulsreaktionsversuche in Abhängigkeit von der Temperatur; Reihenfolge der Versuche ist für zwei Versuchsreihen angegeben; 5%-Nickelanteil für die ersten drei Katalysatoren, 15%-Nickelanteil bei grau dargestellter Versuchsreihe.

8.3. Auswertung zur Wasserstoffbilanz

8.3.1. Überprüfung durch Superposition der Verweilzeit

Für das Verständnis der Kohlenstoffeinlagerung muss eine Aussage zu den gespeicherten Kohlenstoffspezies im Katalysator getroffen werden. Da eine spektroskopische Untersuchung der Oberfläche nicht möglich war, wurde die Wasserstoffbilanz herangezogen. Da eine Kalibrierung des dosierten Wasserstoffs aufgrund der hohen Drifanfälligkeit und des hohen Rauschanteils wenig aussichtsreich erschien, wurde das theoretische Wasserstoffsignal ohne Reaktion anhand der Superposition der Verweilzeit des internen Standards bestimmt. Dies wurde folgendermaßen durchgeführt: Für die Auswertung wurde des Wasserstoffsignal im Grenzzzyklus mit einer Summe der Verweilzeitdichten des internen Standards im Abstand des Injektionsintervalls überlagert. Hierbei muss die Summe und ein Umrechnungsfaktor x_{H_2} die Verweilzeitdichtefunktion von H_2 im Grenzzzyklus abbilden können, wie dies in Gleichung (8.2) dargestellt ist. Dieses Signal wird bis zum ersten H_2 -Puls extrapoliert und somit das H_2 -Signal ohne Reaktion ermittelt.

$$E_{\text{H}_2}(t) = x_{\text{H}_2} \sum_i E_{\text{He}}(t + i \cdot 60 \text{ s}) \quad (8.2)$$

Ein auf diese Weise erhaltener beispielhafter Verlauf (Abb. 8.5) zeigt, dass das zu erwartende H_2 -Signal durch die Superposition des He-Signals (He Summation) für gesättigte Pulse gut angenähert werden kann. Die Extrapolation bis zum ersten Puls zeigt die deutliche Abweichung zwischen dem berechneten Signal ohne Reaktion und dem gemessenen Signal. Anhand des Unterschieds zwischen dem erhaltenen H_2 -Signal und dem berechneten Signal sind die Abweichungen qualitativ, wie auch quantitativ beschreibbar. Man erkennt, dass in den ersten Pulsen, durch die Bildung von CH_4 , ein H_2 -Verbrauch durch das niedrigere Signal ermittelt werden kann. Auch ist erkennbar, dass beim Auftreffen des H_2 -Pulses zunächst ein zeitlicher Offset bis zur Detektion von H_2 auftritt.

8.3.2. Auswertung der Wasserstoffbilanz

Die Auswertung der Wasserstoffbilanz konnte, mit Hilfe des gezeigten Verfahrens, ohne Kalibrierung direkt aus den Versuchsdaten erfolgen. Hierzu wurden, im Anschluss an die Superposition der Verweilzeit, die Flächen unter den gesättigten und ungesättigten Abschnitten des Messsignals integriert und mit der dosierten Stoffmenge verrechnet. Die berechnete Stoffmenge wurde im Anschluss mit der Atombilanz der Kohlenstoffkomponenten verglichen. Hierbei wird erwartet, dass das ermittelte stö-

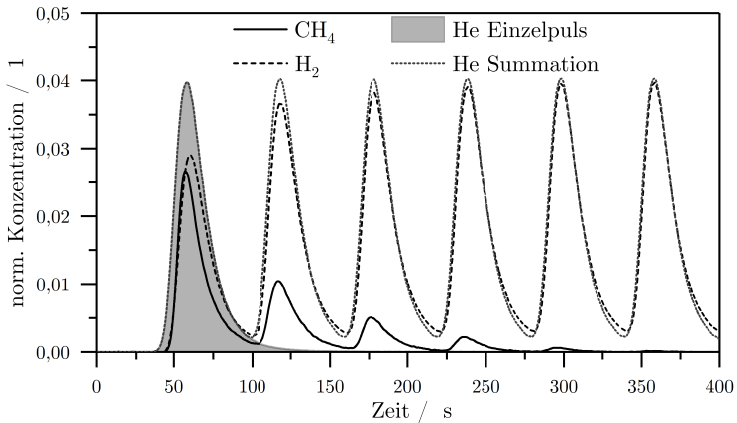


Abbildung 8.5.: Überlagerung des Verweilzeitverhaltens, anhand des He-Signals, mit dem H₂-Signal zur Identifizierung und Quantifizierung von Abweichungen.

chiometrische Verhältnis zwischen den Stoffmengen einer CO-Methanisierung und einer C-Methanisierung liegen muss. Im ersten Fall würde CO nicht-dissotiativ an das Aktivmaterial gebunden. Im zweiten Fall würde CO dissoziiert und durch die Bildung von CO₂ der Sauerstoff von der Oberfläche entfernt. Das heißt, in einem solchen Fall wäre fast ausschließlich Oberflächenkohlenstoff an der Bildung von Methan beteiligt. Für einen unvollständigen Umsatz von CO an der Oberfläche würde sich somit eine Mischung zwischen Oberflächenkohlenstoff und CO einstellen.

Bei der Berechnung des Wasserstoffverbrauchs wurde festgestellt, dass die Ergebnisse nicht direkt mit dem Wasserstoffverbrauch für die C-Methanisierung korreliert werden können. In Abbildung 8.6 ist der berechnete H₂-Verbrauch aus der Kohlenstoffbilanz bei Annahme einer CO-Hydrierung gegen den gemessenen Verbrauch aufgetragen. Wie man erkennen kann, ist die Erwartung für die Katalysatoren mit 5% Beladung im erwarteten Bereich anzutreffen. Dies gilt jedoch nicht für den 15%-igen Katalysator.

Darüber hinaus wird für den 15%-igen Katalysator die Bildung von H₂O nachgewiesen. Das Auftreten von H₂O wird insbesondere bei höheren Temperaturen begünstigt. Dies zeigt, dass offenbar Oxygenate im Reaktionssystem vorhanden sind, welche durch die Aufgabe von H₂ hydriert werden. Bei der Berechnung der Wasserstoffbilanz ist eine zusätzliche Berücksichtigung des Wassers jedoch nicht nötig, da Sauerstoff äquimolar mit Kohlenstoff dosiert wird und somit verrechnet werden

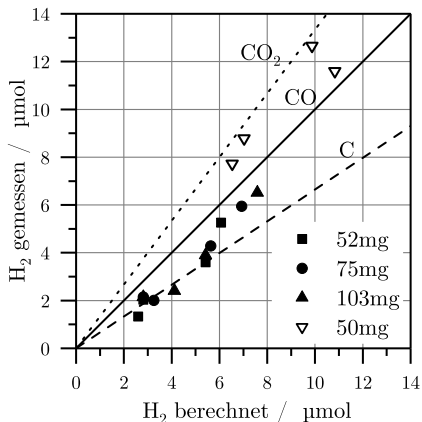


Abbildung 8.6.: Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der hydrierten Kohlenstoffkomponente als Paritätsdiagramm für den 5%-igen Katalysator (geschlossene Symbole) und den 15%-igen Katalysator (offene Symbole); berechnete Werte aus Kohlenstoffbilanz, gemessene Werte aus H₂-Signal; höchster berechneter H₂-Verbrauch entspricht gleichzeitig niedrigster Temperatur.

kann.

In dem gezeigten Paritätsdiagramm zur CO-Hydrierung liegen hohe Temperaturen bei hohen berechneten H₂-Mengen auf der x-Achse vor, was sich aus der Temperaturabhängigkeit der CH₄-Ausbeute ableitet. Mit steigender Temperatur sinkt die CH₄-Bildung und daher auch der berechnete H₂-Wert. Es ist erkennbar, dass die Wasserstoffbilanz für 200 °C eher auf eine CO-Methanisierung hinweisen. Für die 5%-igen Katalysatorproben (52, 75 und 103 mg) läuft der Wert eher gegen eine C-Methanisierung. Der 15%-ige Katalysator scheint einen deutlich höheren Wasserstoffbedarf zu haben. Möglicherweise tritt eine zusätzliche Adsorption von H₂ auf. Es ist jedoch nicht bestimmbar welcher Anteil des Wasserstoffs zur Umsetzung von Kohlenstoffkomponenten benötigt wird und welcher Teil an den Katalysator adsorbiert. Durch die Dissoziation von H₂ an Nickel kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei den 5%-igen Katalysatoren lediglich 2,2 bis 4,4 µmol adsorptiv an den Katalysator gebunden werden kann. Für den 15%-igen Katalysator beträgt die maximale Adsorptionskapazität von H₂ jedoch ca. 9 µmol. Es ist daher wahrscheinlich, dass der ermittelte Wert für den 15%-igen Katalysator durch adsorbierten Wasserstoff

Tabelle 8.1.: Übersicht zu Zusatzversuchen mit größerem Injektionsabstand zwischen CO Aufgabe und Hydrierung bei der Injektion von einem oder zwei CO Pulsen.

Versuchsreihe	Temperatur	CO-Injektionen	Abstand	U_{CO}	A_{CH_4}
103 mg 5%	300 °C	2	15 min	93%	29%
	200 °C	2	29 min	94%	78%
50 mg 15%	240 °C	1	30 min	98%	91%
	300 °C	2	29 min	96%	47%

verfälscht wird.

8.4. Auswertung zur erweiterten Untersuchung

8.4.1. Einfluss von Wartezeit und Doppeldosierung

Die bislang diskutierten Ergebnisse zeigten eine deutliche Temperaturabhängigkeit der CH_4 -Ausbeute. Diese Untersuchungen wurden mit der jeweils gleichen dosierten CO-Stoffmenge und der gleichen Wartezeit bis zur Hydrierung durchgeführt. Die Nebenreaktion zu CO_2 ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der zeitlichen Dauer zwischen der CO-Dosierung und der Hydrierung abhängig. Daher wurde in Zusatzversuchen der zeitliche Einfluss auf die CH_4 -Ausbeute mit geänderten Bedingungen stichprobenartig untersucht. Gleichzeitig wurde in drei der vier Versuche eine stärkere Beaufschlagung mit CO untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 8.1 dargestellt. Bei einer Verdreifachung der Zeit zwischen der CO-Injektion und der Hydrierung wird weiterhin eine hohe Ausbeute von 91 % ermittelt (ca. 85 % in der bisherigen Untersuchung). Dies zeigt, dass offenbar der Injektionsabstand nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeute hat. Bei den Untersuchungen mit Doppelpulsen wird in allen drei Fällen eine leichte bis mäßige Abnahme der Ausbeute festgestellt.

Die Zeit zwischen den Injektionen hat offenbar einen relativ geringen Einfluss. Der gespeicherte Kohlenstoff desaktiviert bei einem längeren Abstand also nicht signifikant. Offenbar ist auch die Nebenreaktion zu CO_2 zeitlich begrenzt. Für die Doppelpulse zeigt sich ein leicht negativer Einfluss auf die CH_4 -Ausbeute. Dies bedeutet, dass die dosierte Stoffmenge CO einen deutlich stärkeren Einfluss, als die Zeit bis zur Hydrierung hat.

8.4.2. Einfluss bei größerer Eduktdosierung

Aufgrund der Ergebnisse der Doppeldosierungen muss die Frage beantwortet werden, wie sich das Reaktionssystem unter einer noch höheren Dosierung von CO verhält. Es kann aufgrund der bisherigen Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass durch eine Erhöhung der dosierten CO-Stoffmenge deutlich mehr Oberflächenkohlenstoff über die Disproportionierung von CO gebildet wird. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass der entstehende Kohlenstoff unter Umständen in Form von Kapseln oder Haarkristallen (Whisker) gespeichert werden kann (vgl. [234]).

Eine Mehrfachdosierung von CO wurde mit 15%-igen Katalysator, im Anschluss an die konsekutiven Pulsreaktionen nach einer Rekonditionierung unter H_2 , bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die zeitlichen Signalverläufe für die drei durchgeführten Experimente bei 240 , 280 und $300\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 8.7 gezeigt. Es wird festgestellt, dass bei einer CO-Dosierung in Form von 60s-Pulsserien temperaturunabhängig zunächst CO_2 gebildet wird. Während des dritten Pulses ist ein erstmaliges Auftreten von CO zu erkennen. Mit der Anzahl der Pulse steigt das CO-Signal und das CO_2 -Signal sinkt. Das Maximum der CO_2 -Bildung tritt bei 240 und $280\text{ }^\circ\text{C}$ im dritten und bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ im zweiten Puls auf. Das unreaktierte CO steigt abhängig von der Temperatur mit unterschiedlichen Steigungen an. Mit steigender Temperatur ist eine langsamere Zunahme des CO-Signals zu erkennen. Anhand der ersten zehn Pulse kann erkannt werden, dass bei 280 und $300\text{ }^\circ\text{C}$ ein sehr ähnlicher Verlauf für beide Komponenten auftritt. Alle drei Versuche zeigen, dass CO und CO_2 simultan auftreten. Anhand der ersten Pulse ist jedoch zu sehen, dass zu Beginn die CO_2 -Bildung nach dem CO-Maximum auftritt.

Ein wesentlicher Unterschied ist zwischen der Messung bei 240 und $300\text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen. Bei $240\text{ }^\circ\text{C}$ wird nach ca. 15 Pulsen eine Sättigung erreicht. Ab diesem Punkt geht das System nahezu in einen Grenzyklus über. Dieser Grenzyklus besitzt jedoch einen leicht fallenden Drift und das CO_2 -Signal nähert sich sehr langsam der Nulllinie an. Der Mittelwert des CO_2 -Signals sinkt im Bereich zwischen 1000 und 1600 s mit einer annähernd linearen Steigung von $-3 \times 10^{-14}\text{ A min}^{-1}$. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit wäre eine vollständige Desaktivierung des Katalysators nach ca. 25 weiteren Pulsen zu erwarten.

Die anschließende Hydrierung der Kohlenstoffkomponenten an der Oberfläche mittels pulsformiger Dosierung von H_2 zeigt weiterhin eine hohe Reaktivität des Reaktionssystems. Auch die stark von Kohlenstoffablagerungen betroffenen Katalysatorproben bei 240 und $300\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen beim ersten H_2 -Puls eine hohe CH_4 -Bildung. Die katalytisch aktive Oberfläche ist also von der Einspeicherung des Kohlenstoffs nicht deaktiviert worden. In den anschließenden Pulsen nimmt die CH_4 -Bildung,

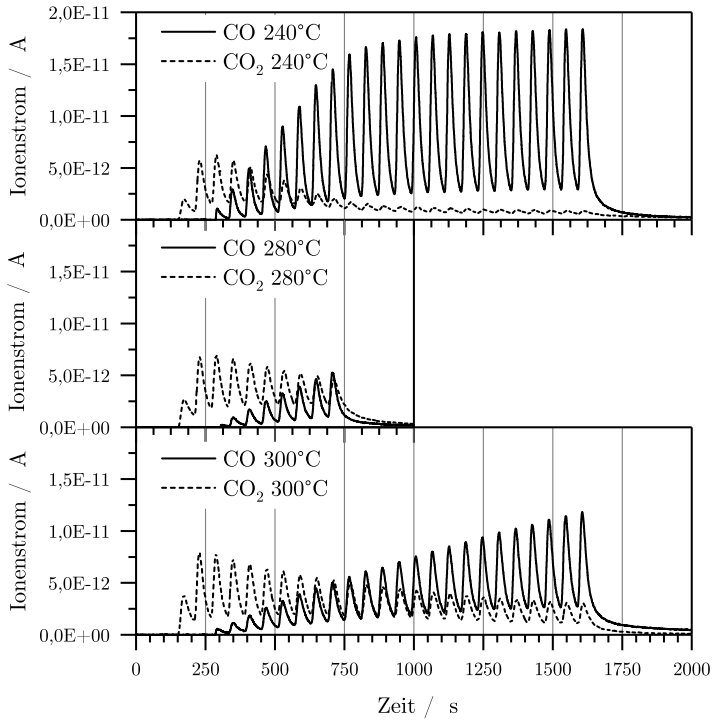


Abbildung 8.7.: Signalverläufe für CO und CO₂ bei 60s-Pulserien von CO mit 10 (280 °C) und 25 Pulsen für unterschiedliche Temperaturen.

Tabelle 8.2.: Ausbeute und Umsatz für die drei gezeigten Versuche mit ergänzenden Informationen zur Speicherkapazität und der gespeicherten spezifischen Kohlenstoffmenge.

Versuch	A_{CH_4}	U_{CO}	$n_C / \mu\text{mol g}^{-1}$	$\theta_C / \%$	C-Bilanz / %
25 Pulse 240 °C	19%	38%	377	105	95
10 Pulse 280 °C	37%	84%	286	80	99
25 Pulse 300 °C	19%	62%	375	105	88

wie bereits zuvor beschrieben, ab. Die CH_4 -Bildung läuft bei 240 und 300 °C ohne eine H_2O -Bildung ab. Für die Untersuchung bei 280 °C wird jedoch eine deutliche H_2O -Bildung festgestellt. In den beiden erstgenannten Versuchen wird also ausschließlich eingespeicherter Kohlenstoff direkt umgesetzt, während bei einer weniger starken Beanspruchung noch Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sein muss. Die aus den Versuchen erhaltenen Informationen sind in Tabelle 8.2 in einer Übersicht zusammengefasst. Dort ist auch die berechnete Kohlenstoffbilanz aus den Komponenten CO , CH_4 und CO_2 angegeben.

Durch die massive Verkokung des Katalysators wurde jedoch nach zehn Pulsen kein Nullsignal bei der CH_4 -Bildung erreicht. Zwar nimmt die Ausbeute an CH_4 für jeden Puls stark ab. Es ist aber nach zehn Pulsen noch ein Signal detektierbar. Abweichend von der normalen Versuchsdurchführung, wurde für die Proben bei 240 und 300 °C nach einer kurzen Wartezeit das Reaktionssystem erneut mit H_2 beaufschlagt. Das erhaltene Gesamtergebnis der CH_4 -Bildung wurde zur Berechnung der CH_4 -Ausbeute und der C-Bilanz in Tabelle 8.2 verwendet.

8.4.3. Methanbildung bei intermittierender Wasserstoffdosierung

Die Nachdosierung von H_2 mit kurzen Unterbrechungen wurde für den bei 300 °C mit Kohlenstoff beladenen Katalysator mehrfach wiederholt. In Abbildung 8.8 ist das komplexe Antwortsignal während der intermittierenden Dosierung anhand der Signalverläufe von H_2 und CH_4 dargestellt. Es wurde nach dem ersten Doppelpuls im Abstand von jeweils 4 min drei weitere Male H_2 in Doppelpulsen dosiert. Nach einer Wartezeit von 11 min wurde der letzte Doppelpuls injiziert und der Versuch beendet. In diesem Fall zeigt das CH_4 -Signal beim ersten Doppelpuls eine deutlich höhere Aktivität als der dritte Puls der ersten Pulsserie. Ein ähnlicher Verlauf wurde für die vorkonditionierte Probe bei 240 °C erhalten.

In der Abbildung ist die ungleichmäßige H_2 Dosierung gut zu erkennen. In den ersten zehn Pulsen ist eine Sättigung der Signalhöhe nach drei Pulsen zu erken-

nen. Dies zeigt, dass ab diesem Zeitpunkt kein H_2 durch Reaktion verbraucht wird. Entsprechend entgegengesetzt sind hohe CH_4 -Signale während der ersten drei Pulse detektierbar. Im ersten Puls wird H_2 sogar fast vollständig verbraucht. Ab dem vierten Puls ist bereits eine sehr geringe Aktivität zu erkennen. Auch für die folgenden Doppelpulse ist während des jeweils ersten Pulses der H_2 -Verbrauch und damit die Reaktion zu erkennen. Während der ersten vier Doppelpulse nimmt der H_2 -Verbrauch und die CH_4 -Bildung in jedem ersten Puls ab. Im vierten Doppelpuls ist das CH_4 -Signal fast nicht mehr erkennbar. Im letzten Doppelpuls erhöht sich der H_2 -Verbrauch und die CH_4 -Bildung erneut.

Das unerwartete Antwortsignal wird an zwei Zeitpunkten besonders deutlich. Diese sind mit schwarzen Pfeilen markiert. An diesen Punkten steigt die CH_4 -Bildung nach einer längeren Unterbrechung der H_2 -Dosierung deutlich an. Zum ersten Zeitpunkt wurde zuvor ein kaum messbares CH_4 -Signal detektiert. Am zweiten Punkt wurde in den vier erfolgten Doppelpulsen erneut eine deutliche Abnahme des CH_4 -Signals beobachtet. Nach der elfminütigen Unterbrechung der Dosierung steigt die CH_4 -Bildung jedoch erneut auf ein deutlich höheres Niveau.

Anhand der beiden Zeitpunkte wird gezeigt, dass von einem sehr komplexen Verhalten bei der Einspeicherung von Kohlenstoff im Reaktionssystem ausgegangen werden kann. Durch die Abwesenheit von H_2O muss die Bildung von CH_4 vollständig auf Oberflächenkohlenstoff zurückgeführt werden. Somit wird ein Speichermechanismus mit zwei unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen wahrscheinlich, wobei die eine unreaktiv ist, jedoch in einem kinetischen Prozess aktiviert werden kann. Die zweite Kohlenstoffkomponente ist in Anwesenheit von H_2 sehr reaktiv und kann hydriert werden.

8.4.4. Analyse mittels temperaturprogrammierter Reaktion

Zur Identifikation unterschiedlicher Kohlenstoffspezies wurden Untersuchungen mittels TPSR durchgeführt. Drei wesentliche Untersuchungsergebnisse sollen im Folgenden dargestellt werden. Die Ergebnisse aus der Reduktionsuntersuchung wurden zur Identifikation der Kohlenstoffablagerungen bei CO -Dosierung ohne H_2 verwendet. Die Identifikation der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies wurde über eine Referenzmessung mittels CO -Reduktion ermittelt.

Die CO -Reduktion wurde mit einem unreduzierten Katalysator durchgeführt. In der Literatur wird eine mögliche Reduktion ab 566 °C ohne Kohlenstoffablagerungen berichtet [235, 236]. In den durchgeführten Versuchen wurde bewusst eine Reduktion bei 300 °C über eineinhalb Stunden durchgeführt, so dass Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind. Im Anschluss wurde der Katalysator abgekühlt, eine

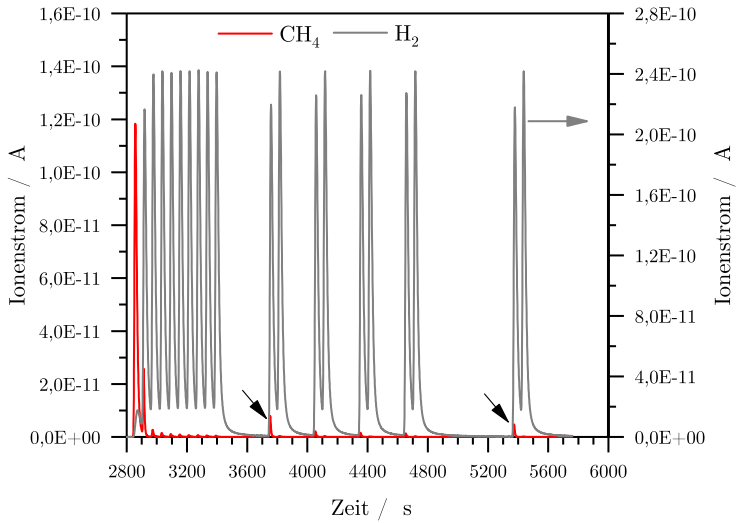


Abbildung 8.8.: Signal der Komponenten H_2 und CH_4 für die Hydrierung bei intermittierender H_2 -Dosierung bei $300^\circ C$; schwarze Pfeile zeigen erhöhtes CH_4 -Signal nach längerer Dosierungsunterbrechung von H_2 .

CO-Pulschemisorption bei Raumtemperatur und eine TPSR mit H₂ in Ar bis 450 °C durchgeführt. Nach einer Wartezeit von 30 min wurde erneut abgekühlt und wieder eine Chemisorption mit anschließender TPSR durchgeführt.

Wie in der Literatur beschrieben, tritt bei der gewählten geringen Temperatur eine starke Reaktion zu CO₂ auf. Die Aufgabe von CO bei der Reduktionstemperatur verursacht schlagartig eine hohe CO₂-Bildung, welche schnell abnimmt. Nach weniger als 15 min wird ein Minimum der CO₂-Bildung erreicht. Anschließend wird ein Anstieg bis zu einem Plateau festgestellt, wo die CO₂-Bildung auf einem annähernd konstantem Niveau bleibt.

Nach dem Abkühlen zeigte sich in der CO-Pulschemisorption, dass trotz der starken Kohlenstoffbildung eine Adsorption von CO möglich ist. Die ermittelte Adsorptionskapazität ist jedoch deutlich geringer als für einen mit H₂ reduzierten Katalysator erwartet. In der darauf folgenden TPSR wird eine starke CH₄-Bildung festgestellt. Diese findet bei 190 (Maximum), 240 (Schulter) und ab 300 °C, also mit drei unterschiedlichen Temperaturkonstanten, statt. Bis 450 °C steigt die Bildungsrate an und fällt bei der Haltetemperatur langsam ab. Nach dem anschließenden Abkühlen wird während der Sorptionsmessung eine deutlich höhere Adsorptionskapazität festgestellt. Die anschließende TPSR zeigt, dass nun keine Schulter bei 240 °C auftritt. Es ist jedoch deutlich erkennbar, dass die Methanbildung bei der niedrigsten Temperatur von 190 °C stark zunimmt. In der zweiten TPSR wird im Temperaturintervall von 240 bis 350 °C keine CH₄-Bildung festgestellt. Erst darüber hinaus steigt die CH₄-Bildungsrate bis 450 °C wieder an. In der Haltezeit bei 450 °C tritt eine geringere CH₄-Bildung auf, welche in diesem Fall deutlich langsamer sinkt als in der ersten TPSR. Es werden also drei unterschiedliche Kohlenstoffspezies nach der CO-Reduktion identifiziert. Hierbei ist die bei niedrigen Temperaturen um 190 °C reaktive Komponente auf adsorbiertes CO zurückzuführen. Die beiden weniger reaktiven Spezies treten nur nach einer massiven Verkokung auf.

Als Vergleichsmessung wurden zwei unter H₂ reduzierte Katalysatoren jeweils vor und nach einer konsekutiven Reaktandendosierung mittels TPSR vermessen. Für eine Katalysatorporbe A wurde ein 15%-iger Katalysator verwendet, welcher vor und nach einer konsekutiven Reaktandendosierung mittels Chemisorption mit CO beladen und dann mittels TPSR analysiert wurde. In diesem Fall wurde in der konsekutiven Reaktandendosierung zehn CO Pulse und eine anschließende Hydrierung durchgeführt. Eine Katalysatorprobe B eines 5%-igen Katalysators wurde ebenfalls vor und nach der Reaktion vermessen. Hierbei wurde jedoch nur vor der Reaktion eine CO-Chemisorption und TPSR durchgeführt und nach der konsekutiven Reaktandendosierung (mit einem Puls CO) nur abgekühlt und eine TPSR durchgeführt.

Die Ergebnisse sind im Vergleich mit denen aus den Reduktionsversuchen in Abbildung 8.9 gezeigt. Im oberen Diagramm sind die Ergebnisse für zwei Katalysatoren jeweils vor und nach der Reaktion dargestellt. Die CH_4 -Bildung korrespondiert mit der sorbierten Stoffmenge CO aus der Chemisorptionsmessung. Das Verhältnis der bestimmten Sorptionskapazitäten beträgt 0,41, während die CH_4 -Bildung im ersten Peak ein Verhältnis von 0,39 aufweisen. Dies zeigt in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 6.2.3 ermittelten TPSR-Ergebnissen, dass aus der TPSR die adsorbierte Stoffmenge bzw. die Sorptionskapazität der Katalysatoren bestimmt werden kann. Anhand von Probe A ist zu erkennen, dass die Reaktionsversuche keinen deutlich sichtbaren Einfluss auf den ersten Peak bei 190°C haben. Der Unterschied der Peakfläche beträgt für die Messung vor und nach den Versuchen weniger als 2%. Trotz der Einlagerung von Kohlenstoff, welcher am Peak bei 450°C erkannt werden kann, bleibt also die Sorptionskapazität nahezu konstant. Anhand der Probe B kann erkannt werden, dass der erste Peak auf chemisorbiertes CO zurückgeführt werden kann. Deshalb ist nach der Reaktion, ohne eine Pulschemisorption von CO, kein Signal im niedrigen Temperaturbereich sichtbar. Der Vergleich des zweiten Peaks zeigt eine deutlich stärkere CH_4 -Bildung für A nach der Reaktion. Für Probe B wird ein sehr geringes Signal gemessen. Bei einer größeren dosierten Menge von CO scheint also die schlecht hydrierbare Kohlenstoffform vorzuliegen. Dies ist im Abgleich mit der unteren Abbildung zu Messungen der TPSR nach der CO-Reduktion deutlich zu erkennen.

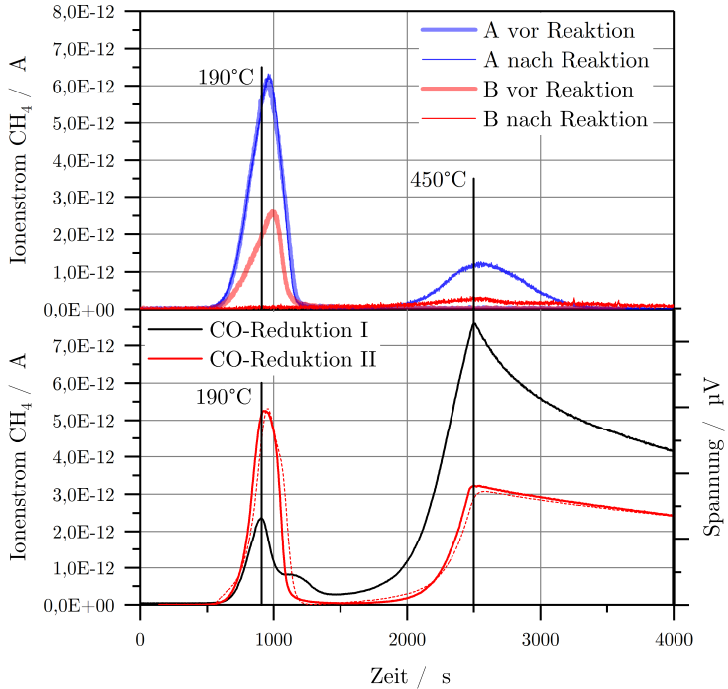


Abbildung 8.9.: Vergleich von TPSR-Untersuchungen bei unterschiedlicher Vorbehandlung von Katalysatoren; oben: TPSR vor und nach der Reaktion für zwei Katalysatorproben, in Probe B wurde nach der Reaktion keine Chemisorption durchgeführt; unten: TPSR nach einer Chemisorptionsmessung im ersten und zweiten Durchgang nach einer starken CO-Exposition, gestrichelte rote Linie zeigt Signal aus Wärmeleitfähigkeitsmessung des Produktgases im zweiten Durchgang.

8.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur konsekutiven Pulsreaktion zeigen in drei unterschiedlichen experimentellen Durchführungen die zu berücksichtigenden Phänomene für instationäre Vorgänge im Reaktionssystem der Methanisierung. Insbesondere sind die Ergebnisse dazu geeignet, im Falle einer H_2 Unterdosierung, zu reagieren oder von vornherein apparative Gegebenheiten zu schaffen, die einen robusten instationären Betrieb zulassen.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Unterdosierung von H_2 zu einer Disproportionierung von CO am Katalysator führen kann. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur und bei den gewählten Reaktionstemperaturen somit zu erwarten [53,180,237]. Anhand der Ergebnisse kann jedoch gezeigt werden, dass für die Disproportionierung eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur und der Adsorptionskapazität auftritt. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an CH_4 ab, da der Kohlenstoff das System als CO_2 verlässt. Mit steigender Adsorptionskapazität steigt auch die Ausbeute an CH_4 . Hierbei können bei einer geeigneten Wahl der Adsorptionskapazität bei 200 °C mehr als 90% des injizierten Edukts CO am Katalysator zwischengespeichert und in der zeitlich versetzten Hydrierung vollständig umgesetzt werden. Die Ergebnisse zeigen somit, dass auch bei einem länger andauernden H_2 -Unterschuss von mehr als 15 min, eine nahezu vollständige Umsetzung von CO erfolgt. Das Ergebnis wird durch eine Wiederholung bei 240 °C gestützt, bei der nach 30 min ebenfalls über 90% des Eduktes in das Zielprodukt CH_4 überführt werden konnte. Bei 280 °C zeigten *Wentrcek et al.* für einen vergleichbaren Katalysator, dass Ausbeuten zwischen 33 und 45% für Einzelpulse möglich sind [237], was sehr gut mit den hier ermittelten Werten übereinstimmt. Die Übereinstimmung ist jedoch eingeschränkt, da in der genannten Untersuchung die dosierte Stoffmenge die Adsorptionskapazität deutlich überschritt. Auch zeigt die dort ermittelte Kohlenstoffbilanz, trotz der Analyse von CO_2 , eine Abweichung zwischen 5 und 14%.

In keinem der durchgeführten Versuche wurden deutliche Überschreitungen der Adsorptionskapazität des Katalysators ermittelt. Lediglich bei zehn oder mehr Pulsen wird die Kapazitätsgrenze, unter Einberechnung des Bilanzfehlers, überschritten (ca. 1,4 Monolagen, vgl. Tabelle 8.2). Dies ist mit dem Ergebnis von *Rabo et al.* in guter Übereinstimmung [180]. Aus der Literatur sind hingegen auch deutlich höhere Werte bekannt. Hierbei werden Werte von 2 Monolagen [237] für Pulsreaktionen bei erhöhten Temperaturen und Werte von ca. 4 Monolagen [238] für stationäre Versuche zur Kohlenstoffablagerungen an Nickel-Katalysatoren angegeben.

Eine reziproke Abhängigkeit der Katalysatormasse von der Bildung von CO_2 und der damit verbundenen hohen Ausbeute des Zielproduktes ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen von 200°C gegeben. Dieses Verhalten ist aus der Literatur nicht ableitbar, da dort mit höheren gepulsten Stoffmengen bezogen auf die Adsorptionskapazität gearbeitet wird [180, 237]. Es scheint wahrscheinlich, dass durch Unterbindung von Interaktion zwischen adsorbierten CO -Molekülen, durch Limitierung der Oberflächendiffusion oder Abstand zwischen den Adsorptionsplätzen, die Boudouard-Reaktion nicht stattfinden kann. Es ist möglich, dass die Reaktion auftritt, aber das Nebenprodukt CO_2 bis zur Hydrierung eingespeichert wird. Dies kann jedoch anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht überprüft werden, da nur die austretenden Stoffströme analysiert wurden. In der Literatur wird jedoch für die Dissoziationsreaktion eine Starttemperatur von 100°C angegeben [239], welche in den vorliegenden Versuchen deutlich überschritten wird und somit eine Umsetzung in Form einer Dissoziation in O^* und der Rekombination mit adsorbiertem CO^* zu CO_2 wahrscheinlich erscheinen lässt.

Die mikrokinetischen Vorgänge, welche zur Bildung von CO_2 führen, sind zur Zeit nicht abschließend geklärt. Es scheint zunächst klar, dass die Bildung von CO_2 aus der Interaktion von adsorbiertem O^* mit adsorbiertem CO^* möglich sein sollte. Dies kann aus den hier erhaltenen Ergebnissen ebenfalls vermutet werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar bei Beaufschlagung mit einer erhöhten CO -Stoffmenge ansteigt (vgl. Abbildung 8.7). Dies ist im Widerspruch zu den Angaben von *Astaldi et al.*, welche eine unimolekulare Reaktion (Reaktion 1. Ordnung) für die Bildung von CO_2 angeben und einen Langmuir-Hinshelwood-, wie auch Eley-Rideal-Mechanismus für die Bildung ausschließen [115]. Im Gegensatz hierzu wird von *Madden und Ertl* angeführt, dass die CO_2 -Bildung auf einen Eley-Rideal-Mechanismus zurückführen sei [111]. Die Arbeiten von [115] zeigen, dass die Annahme einer nahezu vollständigen Dissoziation an der Oberfläche, wie bei [239] angedeutet, bei Reaktionstemperatur auftritt. Es wird jedoch eine Rekombination von O^* und C^* nahezu ausgeschlossen, wie *Goodman und Yates* durch einen geringen Austausch zwischen isotope markiertem $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ nachweisen konnten [89].

Für die hier gezeigten Ergebnisse wird angenommen, dass bei geringen Bedeckungsgraden CO vollständig an der Oberfläche dissoziiert vorliegt. Daher kann bei hohen Kapazitäten und geringen dosierten Stoffmengen keine Reaktion zu CO_2 auftreten, was in Übereinstimmung mit der Annahme von *Goodman und Yates* ist. Bei höheren Temperaturen und geringen Adsorptionskapazitäten steigt die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion von bereits aus der Dissoziation entstandenem O^* und adsorbiertem oder in der Gasphase befindlichem CO . Bei geringen Temperaturen hingegen ist die Dissoziation möglicherweise noch nicht abgeschlossen und eine

Reaktion von O^* und CO^* kann nicht stattfinden. Daher kann die hohe Ausbeute an CH_4 bei niedrigen Temperaturen und hohen Adsorptionskapazitäten darauf zurückgeführt werden, dass CO vollständig dissoziiert vorliegt und kein adsorbiertes CO^* für eine Interaktion mit adsorbiertem O^* zur Verfügung steht. Hierdurch wird die Boudouard-Reaktion effektiv unterdrückt.

In den vorliegenden Ergebnissen wird ein weiterer Effekt während der Kohlenstoffspeicherung im System deutlich: Die eingespeicherte Menge sinkt ab einem Maximum mit jedem weiteren Puls (vgl. Abbildung 8.7). Dies ist in Übereinstimmung mit dem von *Gardner und Bartholomew* ermittelten Verlauf mittels gravimetrischer Messung [119]. Unter Bezugnahme auf die genannten Literaturstellen wird das Absinken der CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit auf das Absinken der Oberflächenkonzentration von O^* zurückgeführt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass adsorbiertes O^* in einem Eley-Rideal-Mechanismus durch CO von der Oberfläche entfernt wird. Es entsteht eine vakante Stelle an der Oberfläche, welche zur Adsorption von CO genutzt werden kann. Zusätzlich muss jedoch ein zweiter Mechanismus zugrunde liegen, da das nun adsorbierte CO an der Oberfläche ohne eine weitere freie Adsorptionsstelle nicht dissoziieren kann. Es muss also entweder ein O^* benachbart sein, welches ebenfalls durch eine Reaktion mit CO entfernt wird, oder benachbarter dissoziierter C^* muss eine Stelle freigeben. Dies kann nur dann erfolgen, wenn der Kohlenstoff im Kristallgitter des Nickels gelöst wird. Der Lösungsprozess tritt als kinetischer Vorgang mit einer bestimmten Temperaturabhängigkeit für die Aktivierung auf. Der Vorgang wird somit durch höhere Temperaturen beschleunigt. Dieser Prozess wird für das Kohlenstoff-Nickel-System in der Literatur beschrieben (vgl. [75]). Anhand der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass durch den beschriebenen Ablauf die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Falle der 60s-Pulsserie bei $240\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 8.7) limitiert wird (vgl. Abschnitt 8.4.2). Bei höheren Temperaturen wird die Lösung und Diffusion von C^* im Nickel beschleunigt, so dass immer wieder vakante Stellen an der Oberfläche auftreten und somit die CO_2 -Bildung länger andauert.

Diese These wird durch die Reaktivierung des Reaktionssystems bei der intermittierenden Wasserstoffdosierung gestützt. Die erhaltenen Ergebnisse sind leider nicht mit Literaturergebnissen vergleichbar, unterstützen jedoch die genannte These zur Lösung von C^* in den Nickelkristalliten des Katalysators. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es eine Kohlenstoffspezies im System geben muss, welche bei einer anhaltenden H_2 -Dosierung nicht direkt zugänglich ist (vgl. Abschnitt 8.4.3). Eine zweite Kohlenstoffspezies liegt für die Hydrierung zugänglich vor. Nach der Abreaktion des reaktiven Kohlenstoffs wird in einem kinetischen Prozess, welcher hier die Diffusion

von gelöstem C* ist, die Kohlenstoffspezies zurück an die Oberfläche transportiert und kann dort abreagieren. Die Löslichkeit von polykristallinem Kohlenstoff in Nickel tritt bereits bei geringen Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C auf [240]. Der auftretende Ein- und Auslagerungsprozess scheint jedoch vergleichsweise schnell zu erfolgen. Es ist wahrscheinlich, dass im Katalysator nanoskalige Nickelkristallite ($\ll 10$ nm) vorliegen, welche unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen teilweise eine *flüssige* Oberfläche aufweisen (sogenannte *solid core / liquid shell nanoparticles*, vgl. [76]). Hierdurch wird möglicherweise die Ein- und Auslagerung von Kohlenstoff zusätzlich verbessert, da die Diffusionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten in der Regel deutlich größer als in Feststoffen ist.

Die Ergebnisse aus TPSR-Untersuchungen können für die Bestimmung der vorliegenden Kohlenstoffspezies verwendet werden (vgl. Abschnitt 8.4.4). Der eingelagerte Kohlenstoff scheint sich in TPSR-Untersuchungen als Peak bei ca. 450 °C identifizieren zu lassen, während bei ca. 190 °C adsorbiertes CO hydriert wird. Dies ist in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur beschriebenen Daten. Dort wurden für den ersten Peak beispielsweise Temperaturen zwischen 177 und 217 °C [217], ca. 200 °C [182] und 150 bis 200 °C [238] ermittelt. Dieser Peak wird mit adsorbiertem CO oder α -Kohlenstoff [217] bezeichnet. Der zweite Peak wird bei *McCarty und Wise* durch die Zersetzung von CO an der Oberfläche erhalten und liegt in den dort durchgeführten Messungen bei ca. 420 °C [217]. Dieser ist scheinbar identisch mit dem sogenannten β -Kohlenstoff, welcher auch bei Katalysatoren nach dem stationären Betrieb nachweisbar ist [238]. Dort liegt der zweite Peak zwischen 315 und 395 °C. Die Schulter bei 220 °C in der ersten TPSR nach der CO-Reduktion kann schwächer interagierendes CO auf Nickelatomen mit Kohlenstoffeinlagerungen sein [73], was jedoch nicht exakt bestimmt werden kann. In einem ähnlichen Temperaturbereich tritt bei *Huang und Schwarz* ein Peak bei der Adsorption von CO im Bereich zwischen 220 und 260 °C auf.

Anhand der Ergebnisse kann gefolgert werden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen lediglich zwei Kohlenstoffspezies nach den konsekutiven Pulsreaktionen auftreten können. Hierbei ist der β -Kohlenstoff, wohl entgegen der Annahmen von *McCarty und Wise* bei gleichbleibender Reaktionstemperatur reaktivierbar [217]. Die Ergebnisse zeigen, dass durch TPSR-Versuche eingelagerter Kohlenstoff anhand des β -Peaks identifiziert werden kann. Dadurch können Katalysatoren, ohne vorherige Kenntnis der Kohlenstoffbilanz, hinsichtlich möglicher Kohlenstoffeinlagerungen gezielt untersucht werden.

Insgesamt zeigt sich durch die vorliegenden Ergebnisse, dass konsekutive Puls-

reaktionen gezielt für die Untersuchung von Reaktionssystemen mit zwei Edukten geeignet sind. Aus den so erhaltenen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen und Hypothesen abgeleitet werden:

1. Bei einer Unterversorgung des Katalysators mit H_2 tritt mit steigender Temperatur und sinkender Anzahl an Adsorptionszentren eine stärkere Disproportionierung von CO auf.
2. Eingespeicherte Kohlenstoffspezies können noch nach längerer Zeit hydriert werden.
3. Die Ergebnisse zeigen, dass das Reaktionssystem in einem bestimmten Betriebsbereich tolerant auf eine Unterdosierung von H_2 reagiert.
4. Eine anhaltende Dosierung von CO ohne den Reaktionspartner H_2 führt zunächst zu einer stärkeren Disproportionierung, welche jedoch in einem reziproken Verhältnis zur Temperatur bei weiterer Dosierung absinkt.
5. Durch anhaltende Dosierung von CO ohne H_2 sinkt der Anteil reaktiver Kohlenstoffkomponenten ab, da diese in unreaktiven Kohlenstoff, gelöst im Nickelkristallgitter, umgewandelt werden.
6. Der gelöste Kohlenstoff ist unter H_2 -reicher Atmosphäre nicht direkt zugänglich, kann jedoch in einem kinetischen Prozess, durch Diffusion des Kohlenstoffs zurück an die Oberfläche, reaktiviert werden.
7. Die Einspeicherung von Kohlenstoff mittels Lösung im Nickel kann durch TPSR-Messungen nachgewiesen werden. Hierbei tritt ein Peak bei Temperaturen über $350\text{ }^\circ\text{C}$ auf.

Teil IV.

Ergebnissynthese und Schlussfolgerungen

9. Synthese der Ergebnisse

9.1. Methodik und Modellexperimente

Die Durchführung von Experimenten mit gepulsten Reaktanden kann zur Untersuchung eines instationären Reaktionssystems verwendet werden. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zeigen konsistente Ergebnisse.

Als wesentlicher Vorteil dieser Methode stellt sich die Kombination von Sorptionskapazität und dosierter Stoffmenge heraus. Über den Untersuchungsparameter κ_{ad} bzw. $\dot{\kappa}_{\text{ad}}$ kann der Einfluss der Sorptionskapazität auf die Untersuchungsergebnisse abgebildet werden. Für die Anwendung des Parameters κ_{ad} ist es sinnvoll, die Chemisorption und die Pulsaufgabe des Reaktanden mit dem gleichen Stoff durchzuführen. Bei der Anwendung der Methode ist auf zwei Faktoren zu achten. Zum einen sollte der gepulste Reaktand das am stärksten adsorbierende Edukt sein und zum anderen sollte der kontinuierlich dosierte Reaktand keine nennenswerten Nebenreaktionen, wie beispielsweise Zersetzungsreaktionen, hervorrufen.

In einem solchen Fall kann durch einen einzelnen Puls das Reaktionssystem aus einem definierten Zustand ausgelenkt werden und läuft nach der Reaktion auch in diesen Zustand zurück. Die ablaufenden Prozesse können, aufgrund der geringen dosierten Stoffmenge, als isotherm angenommen werden. Dies ist für die Untersuchung von Vorteil, da die kinetischen Prozesse unbeeinflusst von Temperaturänderungen während des instationären Zustands ablaufen. Zusammen mit der definiert dosierten Stoffmenge können so die isothermen Abläufe am Katalysator untersucht werden. Mit der Methode ist daher eine relativ einfache Auswertung möglich, da der Anfangszustand des Systems mit dem Endzustand übereinstimmt. Hierdurch kann der transiente Übergangszustand durch den Puls gut ausgewertet werden. Im Gegensatz zu Sprungversuchen, wo der zweite Zustand unbekannt ist, verringert sich somit der Einfluss möglicher Fehler. Wie anhand der Ergebnisse zu sehen ist, muss jedoch die gesamte Bilanz möglichst vollständig geschlossen sein, um tatsächlich den transienten Übergangszustand bestimmen zu können. Bei der Bilanzierung des Systems ist die Dosierung über eine Probenschleife mit definierter Stoffmenge ein großer Vorteil des Verfahrens. Trotz der guten Voraussetzung ist die vollständige Materialbilanz für alle Atombilanzen nur schwierig erreichbar. Daher ist dies in den vorliegenden Versu-

chen aufgrund des sehr trägen H_2O -Signals nicht gelungen. Bei einer unzureichenden Analyse der Bilanzen gibt es also ein Restrisiko, dass sich das Reaktionssystem noch im transienten Zustand befindet.

Trotz der Schwierigkeiten, die bei der Bestimmung der zeitlichen Dauer des transienten Übergangszustands auftreten, wird die Momentenanalyse erfolgreich angewendet. Als Vorteil erweist sich der interne Standard, weil hierdurch immer eine definierte Referenz für die fluiddynamische Verweilzeit vorliegt. Somit kann eine Veränderung der zeitlichen Signalform, also der Verweilzeitdichtefunktion des Produkts, immer auf die Referenz bezogen werden. Aber auch die Momentenanalyse hat bestimmte Grenzen, welche hier noch kurz beleuchtet werden sollen. So ist beispielsweise die zeitliche Auflösung des Signals von der Analysefrequenz der Messgeräte abhängig, da zeitdiskrete Signale aufgezeichnet werden. Bei der Verwendung der Pulstechnik wird dies besonders deutlich. Wenn der Puls nur eine sehr schmale Verweilzeitdichtefunktion hat, dann ist die Fluiddynamik des internen Standards nur durch wenige Messpunkte definiert. Dies kann soweit gehen, dass die Verweilzeitdichtefunktion des Pulses genau zwischen zwei Abtastpunkten des verwendeten Messgeräts liegt. In einem solchen Fall ist das Signal nicht mehr detektierbar. Das andere Extrem, welches bei der Momentenanalyse zu Ungenauigkeiten führen kann, ist eine flache, aber dafür breite Verweilzeitdichtefunktion der Produkte. Anschaulich wird in einem solchen Fall das Produkt mit sehr geringer Konzentration über einen langen Zeitraum auftreten. Dies hat wiederum zur Folge, dass das Signal unter Umständen nicht mehr vom Rauschen des Messgeräts unterschieden werden kann. Zusätzlich kommt bei der Momentenanalyse zum Tragen, dass für solche breiten zeitlichen Produktverteilungen die höheren Momente mit einem großen Fehler bestimmt werden. Mit jedem höheren Moment wird dieser Fehler potenziert und führt zu einer falschen Gewichtung der Produktverteilung. Für die durchgeführten Versuche wurde die Momentenanalyse daher nur für das nullte Moment der Produkte (die Ausbeute), für das erste Moment (zeitliche Verschiebung der Produkte zur fluiddynamischen Verweilzeit) und für das zweite Moment (die Breite der zeitlichen Produktverteilung) angewendet. Für die ausgewählten Momente wurden konsistente Ergebnisse erhalten.

Mit der Durchführung von Pulsserien wird der transiente Zustand in der Form erweitert, dass die Versuchsbedingungen mit CTK-Versuchen vergleichbar sind. Auch hier erweist sich die Durchführung mit gleichem Zustand zu Beginn und am Ende der Messung als Vorteil. Diese Voraussetzung liegt jedoch auch in den CTK-Untersuchungen vor. Anstelle des stationären Zustands in CTK-Untersuchungen tritt ein transienter Grenzyklus auf, welcher mittels Zustandsraum als zeitinvariant in aufeinanderfolgenden Perioden charakterisiert wird. Eine Analyse der auftreten-

den Konzentrationen könnte auch anhand einer konstanten Amplitude und Phasenverschiebung, wie bei harmonischen Schwingungen üblich, erfolgen. Dies wurde in der vorliegenden Untersuchung nicht durchgeführt, da eine solche Analyse für die ungleichmäßige Dosierung, wie auch für die Ein- und Auslaufphase, nur schwer realisierbar ist. Für die Analyse im Zustandsraum ergeben sich hingegen keine Schwierigkeiten.

Das erhaltene Signal der unterschiedlichen Komponenten ist, durch die gepulste Eduktaufgabe, zeitlich strukturiert. Potentiell können sich so Änderungen in der Amplitude der Komponenten und damit die Änderungsgeschwindigkeit der ablaufenden Prozesse quantifizieren lassen. Das strukturierte Signal ermöglicht einen erhöhten Einblick in das Reaktionssystem und dem zeitabhängigen Auftreten der Komponenten. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Dosierung der Edukte in der Form zu gestalten, dass eine variable Überlagerung der einzelnen Pulse vorliegt. In der vorliegenden Untersuchung wurde dies anhand der unterschiedlichen Pulsfrequenzen gezeigt. Weiterhin besteht die Möglichkeit der zeitlich variablen, aber im Mittel gleichbleibenden Edukt dosierung, wie dies durch die ungleichmäßige Dosierung angewendet wurde. Diese Möglichkeit besteht bei einer konstanten Dosierung der Edukte nicht.

Gleichzeitig ist der transiente Grenzyklus auch als Nachteil zu sehen, da im Gegensatz zur konstanten Edukt dosierung in CTK-Untersuchungen, kein stationärer Betrieb erreicht werden kann. Auch kann die zeitliche Dauer bis zum Erreichen des Grenzyklus länger dauern als bei einer konstanten Dosierung. Dies soll kurz analysiert werden: Zwischen den jeweiligen Dosierungen treten Phasen der Entspannung auf, in denen das Reaktionssystem sich wieder dem Ausgangszustand annähert. Mit jeder Dosierung wird sich wieder vom Ausgangszustand entfernt. Bei einer sehr unglücklichen Strategie der Dosierung könnte es somit sehr lange dauern bis der Grenzyklus erreicht ist. Möglicherweise ist daher die Untersuchungsstrategie nicht für alle Reaktionssysteme geeignet. Es ist auch denkbar, dass durch lange Einlaufphasen in den Grenzyklus das Reaktionssystem irreversiblen Änderungen unterworfen ist. Hierbei spielt auch die zeitlich punktuell auftretende Edukterhöhung eine Rolle, welche zu Nebenreaktionen mit sich ablagernden Produkten führen kann.

Die Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass diese Nebenreaktionen durch die pulsförmige Dosierung gut analysierbar sein können. Mit der konsekutive Reaktandendosierung wird eine Perspektive für die Untersuchung solcher Vorgänge gezeigt. Auch wenn die Vorgehensweise der konsekutiven Reaktandendosierung bereits in TAP-Experimenten angewendet wird (vgl. [133]), ist die Anwendung der Untersuchungsmethode bei realen Betriebsbedingungen interessant. Die Untersuchung mit-

tels dieser Methode zeigt die Möglichkeiten einer längerfristigen Einspeicherung von Reaktanden im Reaktionssystem, was potentiell für die Regelung in instationären Prozessen von Interesse ist. Auch kann die Vorgehensweise genutzt werden, um Nebenreaktionen, welche zur Desaktivierung des Katalysators führen, mit definierter Aufgabe der Reaktanden zu untersuchen.

Im Gegensatz zu den Anforderungen bei TAP-Untersuchungen, ist die hier angewendete Methode auch mit geringem apparativen Aufwand durchführbar. Durch die Verwendung einer Probenschleife, anstatt von speziellen Ventilen, ist die Dosierung bei Pulsreaktionen mit einem einfachen Aufbau der Versuchsapparatur möglich. Der verwendete Versuchsstand hat jedoch einige Schwächen, welche verbessert werden können. Für eine verbesserte Dosierung des Trägergasstroms und des Pulsgases können Massenstrom-Regler eingesetzt werden, so dass die Dosierung vereinfacht wird. Außerdem könnte eine thermostatisierte Probenschleife eingesetzt und der Druck in der Probenschleife an den Druck in der Trägergasleitung angepasst werden. Durch die Druckregelung werden Druckstöße bei der Injektion vermieden und die Stoffmenge in der Probenschleife könnte bei bekanntem Druck besser bestimmt werden. Die Injektion des Pulsgases wurde in der vorliegenden Untersuchung manuell durchgeführt. In den Pulsserien wurden ca. 1100 Pulse injiziert. Es trat nur ein Schaltfehler mit Auswirkungen auf. Bei 2 % der injizierten Pulse wurde eine geringe Abweichung vom vorgegebenen Schaltablauf festgestellt, welche jedoch keine Auswirkung auf die Dosierung hatten (z.B. verspätetes Einschalten beim Befüllen der Probenschleife). Trotz der wenigen Schaltfehler im manuellen Betrieb ist eine Automatisierung der Probenschleife sinnvoll. Die Analyse der Komponenten wurden in dieser Untersuchung durch eine ex-situ-Analytik am Reaktorausgang durchgeführt. Für eine Erhöhung der Informationen aus Messungen wäre eine Analyse des Reaktoreingangs ebenso wünschenswert, wie die Verwendung von in-situ-Analysegeräten. Für die vorgestellte Methode können, im Gegensatz zu TAP-Untersuchungen, gängige online Analysegeräte eingesetzt werden.

Insgesamt ist die Methode der Pulsreaktionen dazu geeignet einen guten Einblick in instationäre Prozesse an Katalysatoren zu erhalten. Auch ist der apparative Aufwand verhältnismäßig gering. Die Übertragbarkeit auf andere Reaktionssysteme wurde nicht untersucht. Jedoch zeigen die vielfältigen Möglichkeiten, dass die Methode ein hohes Potenzial für die Anwendung in Untersuchungen besitzt.

9.2. Reaktionssystem

Die angewendete Methode der Pulsreaktionen liefert in der Analyse weitreichende Informationen zum Reaktionssystem der CO-Methanisierung. Über eine weite Variation der Untersuchungsparameter werden konsistente und übertragbare Ergebnisse erhalten. Die beiden Untersuchungen mittels Einzelpulsen und Pulsserien zeigen die Verknüpfung der Ergebnisse.

In den Einzelpulsen belegen die beiden untersuchten Katalysatoren (mit 2 und 5% Nickelbeladung) das charakteristische Verhalten einer irreversiblen Adsorption von CO. Die Ergebnisse werden für Messungen zwischen 170 und 300 °C bei einer Variation der Katalysatormassen von 20 bis 100 mg erhalten. Eine weiterführende Analyse mittels Momentenanalyse für den 5%-igen Katalysator liefert wichtige Informationen zum Reaktionssystem. Aus den Ergebnissen wird eine konstante Aktivierungsenergie von $65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den RDS bestimmt. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen aus der Literatur, wird die Hydrierung von adsorbiertem Kohlenstoff als RDS identifiziert. Zudem wird die Störungsdauer des Reaktionssystems bestimmt. Die ermittelte Störungsdauer zeigt jedoch Schwächen, wie in ergänzenden Messungen stichprobenartig gezeigt wird. In diesen Messungen wird keine Abhängigkeit der Sorption von CO, aber eine langsamere Abreaktion von CO durch hemmendes H₂O erkennbar. Hierdurch verlängert sich die Störungsdauer.

Die durch Einzelpulse und ergänzenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse spiegeln sich in der Analyse der Pulsserien-Experimente. Ausgehend von der Annahme des RDS, wird ein kinetisches Modell entwickelt, welches die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten im Grenzyklus abbilden kann. Das kinetische Modell wird anhand von experimentellen Ergebnissen im Temperaturbereich zwischen 170 und 260 °C validiert. Die experimentellen Ergebnisse umfassen die Daten von zwei unterschiedlichen Katalysatoren (5 und 15% Nickelbeladung) für Katalysatormassen zwischen 25 und 100 mg. Der Grenzyklus wird durch fünf unterschiedliche Pulsabfolgen erzeugt. Übereinstimmend wird, sowohl für die Ergebnisse der einzelnen Pulse, als auch für die Pulsserien, die ermittelte Aktivierungsenergie des RDS angewendet. Das Modell zeigt, auch ohne die Berücksichtigung von H₂O, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, was im scheinbaren Widerspruch zu den oben genannten Ergebnissen steht. Für die instationäre CO-Methanisierung bedeutet dies jedoch nur, dass die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen von den beiden Edukten auf der Oberfläche abhängt. Aus makroskopischer Sicht und zeitlich gemittelt wäre es denkbar, die CO-Methanisierung nur abhängig vom CO-Bedeckungsgrad und den freien Plätzen auf der Oberfläche zu betrachten. Diese Einschätzung wird durch den konsistenten Zusammenhang zwischen der Beanspruchung

κ_{ad} und dem Umsatz gestärkt.

Auch im Abgleich mit der Literatur zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung. Alle Vergleichswerte aus der Literatur wurden mit anderen Methoden ermittelt, was die Aussagekraft des aufgestellten Modells zusätzlich verstärkt. Es ist festzustellen, dass Oberflächenmodelle die Ergebnisse besser abbilden können, als die beiden heterogenen Kinetiken mit Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Oberflächenmodelle sind jedoch einer Mikrokinetik deutlich näher als heterogene Kinetiken, da bei letztgenannten Gleichgewichte für die Sorption verwendet werden. Zeitabhängige Konzentrationsverläufe aus den Pulsserien sind durch das Modell nicht vollständig abbildbar, was jedoch auch mit den Kinetiken aus der Literatur nicht möglich ist. Letztendlich kann das aufgestellte Modell als Approximation angesehen werden, welches die komplexen Vorgänge der instationären CO-Methansierung bei einer geringen Parameterzahl nicht vollständig erfassen kann, aber die makroskopischen Abhängigkeiten darstellt.

Die Untersuchung zeigt, dass wichtige Vorgänge nicht nur auf der aktiven Oberfläche des Katalysators ablaufen. Daher muss, für eine geeignete Beschreibung des Reaktionssystems, eine Anpassung der relevanten Bilanzräume vorgenommen werden.

In Abbildung 9.1 sind die wichtigsten identifizierten Prozesse zusammengefasst, ohne die einzelnen Elementarschritte aufzuschlüsseln. Die schwarz dargestellten Elemente bilden die gängige Betrachtungsweise des Reaktionssystems ab. Die beiden Edukte CO und H₂ werden an die Oberfläche adsorbiert. Im Anschluss kann CO, entweder durch adsorbierten Sauerstoff O* oxidiert werden und die aktive Oberfläche als CO₂ verlassen, oder es dissoziiert an der Oberfläche in O* und C*. Die kinetische Bildung von CO₂ wird über die Boudouard-Reaktion mit der Konstanten k_{Boud} beschrieben. Die kinetische Bildung von CH₄ erfolgt über die Hydrierung von C* mit dem RDS nah an den Edukten. Die Bildungsgeschwindigkeit wird mit der Konstanten $k_{\text{Meth,I}}$ ausgedrückt. Das gebildete CH₄ verlässt anschließend ebenfalls die katalytisch aktive Oberfläche. Der an der Oberfläche vorliegende Sauerstoff wird mit dem adsorbierten H* zu H₂O* umgesetzt und verlässt ebenfalls die Oberfläche. Ergänzend ergibt sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchung, dass weitere Prozesse an der Oberfläche berücksichtigt werden müssen. Diese sind in der Abbildung in blau dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass in dem Reaktionssystem gelöster Kohlenstoff C^{sol} berücksichtigt werden muss. Dieser wird in einem kinetischen Prozess, angezeigt durch die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{C,sol}}$, in das Kristallitvolumen der Aktivkomponente Nickel ein- und ausgelagert. In einem zweiten zusätzlichen Prozess wird C* im RDS schon teilweise zu CH_x umgewandelt. Die weitere Re-

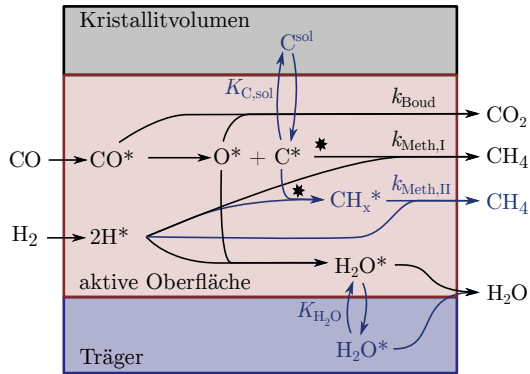


Abbildung 9.1.: Zusammenfassung von Prozessen in der instationären CO-Methanisierung; blaue Markierungen: wichtige Zusatzprozesse, die kinetisch berücksichtigt werden sollten.

aktion zu CH_4 ist jedoch durch eine mangelnde Verfügbarkeit von H^* gehemmt, so dass CH_x zunächst auf der aktiven Oberfläche verbleibt. Erst bei einer Verbesserung der Zugänglichkeit von H^* zum Intermediat CH_x wird dieses mit einer Geschwindigkeit $k_{\text{Meth,II}}$ umgesetzt. Die weiteren Reaktionsschritte liegen jedoch nach dem RDS, so dass $k_{\text{Meth,II}} > k_{\text{Meth,I}}$ gilt. Adsorbiertes H_2O wird in einem weiteren kinetischen Prozess, wieder angezeigt durch eine Gleichgewichtskonstante $K_{\text{H}_2\text{O}}$, mit dem Träger ausgetauscht. Somit hat H_2O auch die Möglichkeit den Bilanzraum, ohne weitere Interaktion mit der aktiven Oberfläche, vom Träger in die Gasphase zu verlassen.

Alle drei zusätzlichen Prozesse haben einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion an der aktiven Oberfläche. Der Transfer der Reaktanden C^* und H_2O^* von der aktiven Oberfläche in das Kristallitvolumen und auf den Träger gibt Oberflächenplätze für die Adsorptions- und Reaktionsvorgänge auf der Oberfläche frei. Der Transport dieser Komponenten von der Oberfläche in andere Bilanzräume kann also die Vorgänge an der Oberfläche potentiell beschleunigen. Das Intermediat CH_x hat den gegenteiligen Effekt, da es Stellen an der Oberfläche besetzt, welche nicht von aktiven Reaktanden genutzt werden können.

Die Ergebnisse können auch für eine Einschätzung der Toleranz und Flexibilität in der CO-Methanisierung eingesetzt werden. In diesem Bereich ergeben sich Schlussfolgerungen für den Reaktorbetrieb.

Grundsätzlich sollten die gängigen technischen Systeme für die Methanisierung schon über eine gewisse Toleranz im Betrieb verfügen und somit eine Flexibilität hinsichtlich einer Fluktuation der Edukte aufweisen. Dies liegt daran, dass durch die mehrstufigen Reaktoren der Prozess bereits zusätzliche Freiheitsgrade im Betrieb aufweist. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, können beispielsweise Rückführungen zur Temperatursteuerung eingesetzt werden. Weiterhin ist die letzte Reaktorstufe mit einer niedrigen Temperatur von ca. 300 °C und geringen Eduktkonzentrationen mit denen in dieser Untersuchung verwendeten Bedingungen vergleichbar. Für den Vergleich muss berücksichtigt werden, dass in den technischen Reaktoren in der letzten Reaktorstufe schon Produkt vorliegt und daher die Gleichgewichtslage der Reaktion eine Rolle spielt. Mit dieser Einschränkung können die erhaltenen Ergebnisse auf die letzte Reaktorstufe angewendet werden.

In Abbildung 9.2 ist die letzte Reaktorstufe mit den zugehörigen Konzentrationsverläufen für CO, H₂ und dem Bedeckungsgrad dargestellt. Der Reaktor kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. Im ersten Reaktorteil wird das Restedukt CO vollständig umgesetzt, während ein geringer Restanteil H₂ verbleibt. Dies wird häufig zur Vermeidung einer Überdosierung von CO und damit auftretender Verkokungen angewendet. Im zweiten Reaktorteil findet keine Reaktion statt, was aufgrund von Sicherheitszuschlägen oder zur Kompensation von Desaktivierungen des Katalysators praktisch immer auftritt. Dieses Reaktorvolumen ist aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse als Speichervolumen V_{Speicher} zu verstehen.

Ein Blick auf die vorhandenen Speicherkapazitäten verdeutlicht diese Bezeichnung. Für einen Katalysator mit einer massenspezifischen Adsorptionskapazität $n_{\text{S}} = 350 \mu\text{mol g}^{-1}$ kann die Speicherkapazität des Speichervolumens abgeschätzt werden. Mit einer Porosität der Katalysatorpartikel ϵ_{p} von 50 % und einer Schüttporosität des Katalysators ϵ_{s} von 45 % ergibt sich der Feststoffanteil α_{f} über Gleichung (9.1). Unter der Annahme eines Katalysators auf Aluminaträger ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit einer Dichte ρ_{Kat} von ca. 4 g cm^{-3} ergibt sich die Katalysatormasse im Speichervolumen m_{Kat} (Glg. (9.2)) und somit die molare Speicherkapazität pro Volumen $n_{\text{ad,V}}$ (Glg. (9.3)).

$$\alpha_{\text{f}} = (1 - \epsilon_{\text{p}})(1 - \epsilon_{\text{s}}) = 0,275 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \quad (9.1)$$

$$m_{\text{Kat}} = \alpha_{\text{f}} \cdot \rho_{\text{Kat}} = 1100 \text{ kg m}^{-3} \quad (9.2)$$

$$n_{\text{ad,V}} = n_{\text{S}} \cdot m_{\text{Kat}} = 385 \text{ mol m}^{-3} \quad (9.3)$$

Zur besseren Verdeutlichung der Speicherfähigkeit kann das molare Volumen eines Gases direkt aus dem idealen Gasgesetz bei Standardbedingungen berechnet werden

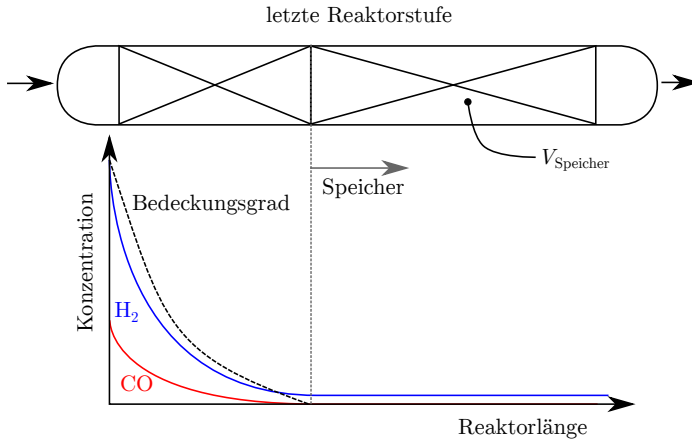


Abbildung 9.2.: Letzte Reaktorstufe in einem mehrstufigen Prozess mit Speicherkapazität V_{Speicher} für den flexiblen Betrieb.

(nach IUPAC, s. Glg (9.4)).

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T} = 44,03 \text{ mol/m}^3 \quad (9.4)$$

Im Vergleich ergibt sich daher:

$$\frac{n_{\text{ad,V}}}{n/V} = \frac{385 \text{ mol m}^{-3}}{44,03 \text{ mol/m}^3} = 8.74 \quad (9.5)$$

Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass ein rein volumetrischer Speicher bei Standardbedingungen ca. 9-mal weniger Stoffmenge zwischenspeichern kann als der Katalysator im Reaktor. Die verwendeten technischen Anlagen sollten daher schon in der momentanen technischen Anwendung eine Toleranz gegen Eduktschwankungen aufweisen.

Für die Reaktoren ist jedoch auch eine Alternative denkbar, welche eine Funktionstrennung zwischen dem normalen Betrieb und der Kompensation von Eduktschwankungen vornimmt. Hierbei kommt das Ergebnis zum Tragen, dass bei einer Unterdosierung von H_2 das CO besonders gut bei niedrigen Temperaturen zwischenspeichert werden kann. Eine solche Funktionstrennung ist in Abbildung 9.3 gezeigt. In der letzten Reaktorstufe wird eine möglichst vollständige Umsetzung der Edukte

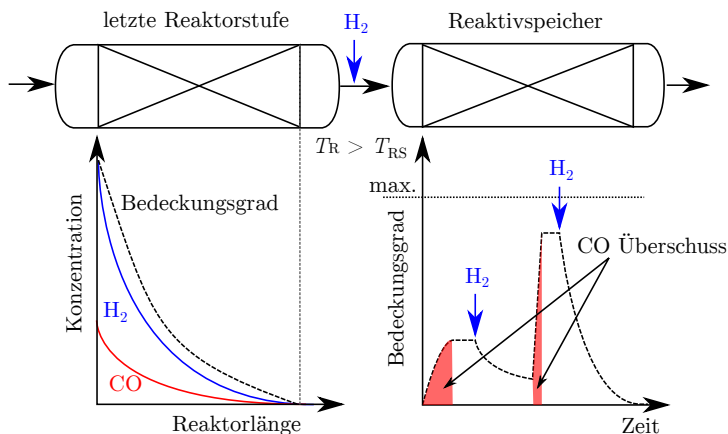


Abbildung 9.3.: Funktionstrennung zwischen Reaktor und Reaktivspeicher, welcher Schwankungen flexibel durch Speicherung auffängt.

erreicht. In einer nachgeschalteten Stufe, welche bei deutlich geringeren Temperaturen arbeitet, werden die Schwankungen aufgefangen. Diese Stufe wird als Reaktivspeicher bezeichnet. Unter dem Reaktor auf der linken Seite ist das angestrebte Konzentrationsprofil der beiden Edukte aufgetragen. Unter dem Reaktivspeicher ist die zeitabhängige Einspeicherung von Kohlenstoff über den Bedeckungsgrad ersichtlich. Durch eine Überdosierung wird CO zwischengespeichert. Wird eine Überdosierung von CO zwischen den beiden Reaktoren anhand von Messgeräten festgestellt, kann H_2 zwischen den Reaktoren nachdosiert werden. Dies ist im zugehörigen Diagramm anhand der vertikalen Pfeile illustriert. Durch die Möglichkeit der quantitativen Messung des Überschusses an CO kann die Nachdosierung von H_2 genau an die benötigte Menge angepasst werden. Mit dieser Alternative könnte die bestehende Toleranz der eingesetzten Reaktoren ergänzt werden. Die Anwendung eines solchen Betriebes setzt aber ein erweitertes Verständnis der ablaufenden Vorgänge und hierbei insbesondere der kinetischen Prozesse voraus, da die Möglichkeit der Einspeicherung begrenzt ist. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, weist der Reaktivspeicher, begrenzt durch den maximalen Bedeckungsgrad des Katalysators, nur eine definierte Kapazität auf.

Die Machbarkeit eines solchen Reaktorbetriebes wurde für andere instationäre Prozesse bereits demonstriert. Die dargestellte Reaktorkonfiguration ist vergleichbar mit sehr aktuellen Untersuchungen im adaptiven Betrieb von 3-Wege-Katalysatoren in

der automobilen Anwendung zur dynamischen Anpassung der Sauerstoffverfügbarkeit [241].

10. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden in drei unterschiedlichen Ausführungen Pulsreaktionsexperimente der CO-Methanisierung durchgeführt.

In Untersuchungen mit einzelnen CO-Pulsen in einen H₂-haltigen Trägergasstrom wurde das Antwortverhalten mittels der Momentenmethode untersucht. Es war möglich, charakteristische kinetische Daten aus den Experimenten zu gewinnen. Es wurde sowohl eine Aktivierungsenergie der CO-Methanisierung von 65,7 kJ mol⁻¹ ermittelt, als auch eine temperaturabhängige Störungsdauer des Reaktionssystems bestimmt. Die mit der Methode ermittelten TOFs der Reaktion sind mit Literaturdaten zu vergleichen und daher als valide anzusehen. Das Umsatzverhalten der Einzelpulse ist von einer irreversiblen Adsorption von CO an das Aktivmaterial Nickel geprägt. Somit wird der Umsatz bei niedrigen Temperaturen durch die Adsorptionskapazität des Katalysators festgelegt, während bei höheren Temperaturen der Umsatz von der Möglichkeit der Mehrfachnutzung eines aktiven Zentrums abhängt. Dies hat Auswirkungen auf die Toleranz von Reaktoren, da bei einer ausreichend hohen Adsorptionskapazität pulsformige Überdosierungen von CO im System gespeichert werden können. Eine aufgestellte Modellgleichung, welche auf der Kohlenstoffbilanz beruht, ist jedoch nicht in der Lage die transienten Abläufe quantitativ vorherzusagen. Als Ursache wird die Konditionierung des Systems durch die Einlagerung von H₂O identifiziert, welches nicht die Adsorption von CO hemmt, aber die Reaktionsrate absenkt.

In Untersuchungen mit einer periodischen Mehrfachdosierung von CO-Pulsen in einen H₂-haltigen Trägergasstrom wurde ein Vergleich dieser, als Pulsserien bezeichneten, Untersuchungsmethode mit CTK-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei werden die drei charakteristischen Phasen der CTK-Untersuchung identifiziert und können hinsichtlich der auftretenden Phänomene charakterisiert werden. Im Gegensatz zur CTK-Untersuchung ist es mit Pulsserien möglich ein durchgehend instationäres Reaktionssystem zu verwirklichen, welches, anstatt eines temporären stationären Bereichs, einen Grenzzyklus mit sich periodisch wiederholenden Konzentrationen aufweist. Der instationäre Grenzzyklus erweitert hierbei den Einblick in das Reaktionssystem. So wird festgestellt, dass eine CH₄-Bildung genau azyklisch zur CO-Do-

sierung auftritt. Auch tritt eine Erhöhung von H_2O simultan mit der CO -Dosierung auf. Somit sind die Ergebnisse für den Grenzyklus mit einem vorliegenden Ergebnis aus der periodischen Betriebsführung vergleichbar und erweitern den Einblick in die Abhängigkeiten. Mit der angewendeten Methode ergibt sich die Möglichkeit, den Bedeckungsgrad an Kohlenstoffspezies an der Oberfläche einzustellen und somit den Einblick in das Reaktionssystem zusätzlich zu erhöhen. Der Grenzyklus kann, durch Mittelung der transienten Signale über die Periodendauer, mithilfe eines einfachen Modells abgebildet werden. Mit dem Modell können die TOFs der Reaktion abhängig vom Bedeckungsgrad und der Temperatur bestimmt werden. Hierfür konnte die aus den Einzelpulsen ermittelte Temperaturabhängigkeit übernommen werden. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit anderen kinetischen Modellen.

Trotz der puls förmigen Reaktandendosierung wurden mit CTK-Untersuchungen vergleichbare Konzentrationsverläufe in der Ein- und Auslaufphase erzielt. Darüber hinaus werden für die Einlaufphase drei unterschiedliche Verhaltensweisen identifiziert. Das unterschiedliche Einlaufverhalten wird über drei unterschiedliche Mechanismen charakterisiert, bei denen die Wechselwirkung von Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz eine wichtige Rolle spielt. Für die Auslaufphase wird eine Überhöhung der CH_4 -Bildung, ähnlich zu Sprungversuchen in der bestehenden Literatur, identifiziert. Als Ursache hierfür wird eine Zwischenspeicherung eines Intermediats der CO -Methanisierung nach dem RDS angesehen. Es wird vermutet, dass dieses Intermediat bei einer periodischen Prozessführung für die dokumentierte Umsatzerhöhung verantwortlich ist, was in der vorliegenden Untersuchung nicht geklärt werden konnte. Aus den Ergebnissen ist jedoch ableitbar, dass das instationäre Reaktionssystem die Akkumulation des Intermediats besser unterdrücken kann, als dies im stationären Betrieb möglich ist.

In einem dritten Teil wurde die Untersuchung bei einer konsekutiven Reaktanden- aufgabe untersucht. Zunächst wurde CO in das Reaktionssystem dosiert und nach einer zwischenzeitlichen Inertspülung mittels H_2 hydriert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Zwischenspeicherung bei niedrigen Temperaturen und hohen Adsorptionskapazitäten die Boudouard-Reaktion unterdrücken und somit auch bei der konsekutiven Dosierung der Reaktanden eine hohen Ausbeute an CH_4 erreicht werden kann. Bei einer mehrfachen Dosierung von CO wird über die Boudouard-Reaktion unreaktiver Kohlenstoff im Reaktionssystem eingelagert, welcher in einem kinetischen Prozess reaktivierbar ist. Im Abgleich mit bisherigen Ergebnissen aus der Literatur wird als Speicherort eine Lösung im Nickelkristallgitter identifiziert. Es wird vermutet, dass der Prozess aufgrund einer flüssigen Oberfläche der nanoskaligen Nickelkristallite auch bei niedrigen Temperaturen von $300\text{ }^\circ\text{C}$ vergleichsweise schnell abläuft.

Aus den erhaltenen Ergebnissen können weiterführende Erkenntnisse abgeleitet werden. So wurde eine Abschätzung zum aktuellen Betrieb von Reaktoren hinsichtlich der Flexibilität und Toleranz bei einer dynamischen Eduktaufgabe abgeleitet. Ebenso wurde der Betrieb von speziellen Reaktoren zur Erhöhung der Flexibilität skizziert. Diese speziellen Reaktoren können als Modifikation der bestehenden Anlagen mit einer erweiterten Toleranz gegenüber Eduktschwankungen zur Anwendung kommen. Hierzu sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Insbesondere die Wechselwirkung der unterschiedlichen Bilanzräume muss für eine exakte mathematische Modellierung der CO-Methanisierung unter instationären Bedingungen ausgebaut werden. Diese mathematischen Modelle sind Voraussetzung für einen flexiblen Betrieb der Reaktoren. Aus aktueller Sicht ist die CO-Methanisierung jedoch von untergeordneter Bedeutung. Für die Einbindung in PtM-Prozesse wird voraussichtlich vor allem CO₂ als Edukt in Frage kommen, da dieses aus biogenen Quellen effizient gewonnen werden kann. Auf längerfristige Sicht ist auch der PtM-Prozess mit CO₂ nicht sicher, da die Effizienz der PtG-Prozesse mit jeder Prozessstufe sinkt. Daher wird die direkte Speicherung von H₂ eine starke Konkurrenz für das PtM-Konzept sein.

Die Untersuchung anderer Reaktionssysteme unter instationären Bedingungen steht für die Mehrzahl der Prozesse erst am Anfang. Als Vorreiter kann die Untersuchung der hochdynamischen Abgasnachbehandlung am 3-Wege-Katalysator gesehen werden. In diesem konkreten Fall steht jedoch die Notwendigkeit des dynamischen Betriebs als treibende Kraft im Vordergrund. Andere Prozesse können von diesem Vorsprung profitieren. So steht eine große Auswahl an Untersuchungsmethoden zur Verfügung, welche durch eine Verbesserung und Kombination von Analysesystemen stetig an Bedeutung gewinnen. Durch die Verknüpfung von geeigneten Methoden mit den Möglichkeiten der wachsenden Anwendungs- und Kombinationsmöglichkeiten von Analysesystemen können komplexe Reaktionssysteme besser verstanden werden.

Aus einer übergeordneten Sicht ist ein Fortschritt hinsichtlich der nachhaltigen Nutzung von Energie- und Stoffströmen schon jetzt absehbar. Ob hierbei eine rein differentielle Nutzung der Energie- und Stoffströme zum Einsatz kommt ist fraglich. Es steht jedoch außer Frage, dass die Nachhaltigkeit der Prozesskette hinsichtlich toleranter und flexibler Prozesse nachhaltig gefördert wird.

A. Anhang

A.1. Quellcode Auswertungsprogramm für Chemisorption

```
[FileName,PathName] = uigetfile('*.csv','Select the csv-File
'); %GUI
FileAndPath=[PathName FileName]; %Zusammensetzen von Pfad
und Filename
clearvars PathName FileName;
[Time,ad1,ad2,ad3,IS,carrier] = Chemi_Import_multicomponent(
    FileAndPath);
[pks,locs] = findpeaks(IS);
npulse = length(pks);
[pks,locs] = findpeaks(ad1);
[pksl,locsl] = findpeaks(-ad1,'MinPeakProminence',1E-5);
crit1 = [-pksl(end) locsl(end)] ;
[M,I] = min((ad1(crit1(2)+30:end)-crit1(1)).^2);
crit1 = I+crit1(2)+29;
d_max = 1;
i=1;
while i <= npulse
    p_max = pks(i)/max(pks);
    if p_max < 0.99
        I = i;
        i = i+1;
    else
        i = npulse+1;
    end
end
crit2 = locs(I+2);
p_unsat = I+2;
p_sat = npulse - p_unsat;
[M,I] = min(ad1(crit2:crit2+60));
```

```

crit2 = crit2 + I-1;
clearvars M I i d_max

n_SL = 4E-6;
l_tailing = [10, 20, 30, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210,
             240];
S_sat = mean(ad1(crit2:crit1));
S_unsat_1 = mean(ad1(1:crit2));
for i=1:length(l_tailing)
    S_unsat_2(i)=mean(ad1(crit1:crit1+l_tailing(i)))-ad1(
        crit1+l_tailing(i));
    t_sat=Time(crit1)-Time(crit2);
    t_unsat_1=Time(crit2) - Time(1);
    t_unsat_2(i)=Time(crit1+l_tailing(i)) - Time(crit1);
    A_unsat(i)=t_unsat_2(i)*S_unsat_2(i) + t_unsat_1*
        S_unsat_1;
    A_sat=t_sat*S_sat;

    n_ad(i) = (p_unsat - p_sat*A_unsat(i)/A_sat)*n_SL;
end

```

A.2. Allgemeine Zustandsraumdarstellung

Thermodynamische Zustandsgrößen

Wie bereits angedeutet, ist für eine Darstellung aller Änderungsmöglichkeiten die Betrachtung weiterer Zustandsvariablen für den Bilanzraum notwendig. Zu einer vollständigen Beschreibung fehlen bislang die thermodynamischen Größen des Systemdrucks p , des Systemvolumens V_R und der Temperatur T im betrachteten Bilanzraum. In dem gewählten Beispiel (s. Kapitel 3.2) sind die momentane Temperatur und der momentane Druck bereits implizit vorhanden. Die Festlegung ist in Gleichung (A.1) dargestellt.

$$\frac{n_{\text{ges}}}{V_R} = \frac{p}{R T} = 4 \text{ mol m}^{-3} \quad (\text{A.1})$$

Die Zustandsänderung des Systems durch diese Zustandsvariablen kann durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden. Die Zustandsänderungen sind dabei die partiellen Ableitungen des idealen Gasgesetzes nach der jeweiligen Zustandsgröße

(Gleichungen (A.2) bis (A.5)).

$$n_{\text{ges}} = \frac{p V_{\text{R}}}{R T} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial n_{\text{ges}}}{\partial p} = \frac{V_{\text{R}}}{R T} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial n_{\text{ges}}}{\partial V_{\text{R}}} = \frac{p}{R T} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial n_{\text{ges}}}{\partial T} = -\frac{p V_{\text{R}}}{R T^2} \quad (\text{A.5})$$

Zur Beschreibung der Änderung des Systems mit den genannten Zustandsgrößen müssen alle Änderungen berücksichtigt werden. Dieses geschieht durch das totale Differential der Zustandsgrößen. Mit der Definition des totalen Differentials (Glg. (A.6)) ergibt sich für die Änderung der Gesamtstoffmenge im System Gleichung (A.7).

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (\text{A.6})$$

$$dn_{\text{ges}} = \frac{V_{\text{R}}}{R T} dp + \frac{p}{R T} dV_{\text{R}} - \frac{p V_{\text{R}}}{R T^2} dT \quad (\text{A.7})$$

Aus dem totalen Differential kann nun die Gleichung für die Änderung nach der Zeit ermittelt werden. Aus diesem ist das transiente Verhalten des Systems ableitbar. Die Änderung nach der Zeit ergibt Gleichung (A.8).

$$\frac{dn_{\text{ges}}}{dt} = \frac{V_{\text{R}}}{R T} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{p}{R T} \frac{\partial V_{\text{R}}}{\partial t} - \frac{p V_{\text{R}}}{R T^2} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.8})$$

Aus der Massenbilanz des Systems ergibt sich sofort, dass bei einer derartigen Änderung die ein- und austretenden Stoffmengenströme nicht gleichgesetzt werden können. Die Stoffmengenbilanz kann jedoch durch eine Anpassung der Stoffströme geschlossen werden. Beispielsweise kann dies durch eine Änderung des Eingangstroms geschehen. Für eine Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen wird der Stoffmengenstrom am Reaktoreintritt angepasst. Dies geschieht durch Addition des eintretenden Stoffmengenstroms mit der Stoffmengenänderung des totalen Differentials (Glg. (A.8)). Analog gilt eine Vorgehensweise, bei der der austretende Stoffstrom durch Substraktion des totalen Differentials modifiziert wird. Dies ist in der Praxis der deutlich häufiger auftretende Fall.

Volumenkontraktion

Es soll für den allgemeinen Fall auf eine weitere mögliche Änderung der ein- oder austretenden Stoffmengenströme hingewiesen werden. Nn dem vorgestellten Beispiel wird eine volumenbeständige Reaktion betrachtet. Für diese Reaktionen gilt, dass sich die stöchiometrischen Koeffizienten bei Summation aufheben. Für eine Reaktion die nicht volumenbeständig ist, muss es daher einen weiteren Korrekturterm für die Stoffbilanz des Systems geben. Hierbei wird die Volumenkontraktion des Systems über die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben.

$$\dot{n}_\alpha = \sum_{j=1}^m \dot{\xi}_j \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \quad (\text{A.9})$$

Zusammenfassung und Erweiterung

Für das Gesamtsystem ergibt sich somit eine Stoffmengenbilanz, deren Änderung durch die gekoppelten Gleichungen (A.8) und (A.10) vollständig beschreibbar ist. Die resultierende Stoffmengenbilanz ist in der Lage, die Änderung des Reaktionssystem inklusive der thermodynamischen Zustandsgrößen zu beschreiben. Dabei wird sowohl Druck, Temperatur und Volumen, als auch die Stoffmenge und die Zusammensetzung des Systems berücksichtigt. Der momentane Zustand des Systems kann durch zwei zusätzliche Bedingungen beschrieben werden. Der momentane Zustand wird mit den Variablen n_{ges} und \vec{n} vollständig definiert.

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \vec{n}_{\text{in}} - \left(\vec{n}_{\text{in}} + \frac{dn_{\text{ges}}}{dt} + \dot{n}_\alpha \right) \frac{\vec{n}}{n_{\text{ges}}} + \sum_{j=1}^m \vec{\nu}_j \dot{\xi}_j \quad (\text{A.10})$$

Die allgemeine Stoffbilanz, mit Anpassung des austretenden Stoffmengenstroms an thermodynamische und reaktionstechnische Änderungen im System, ist allgemein gültig. Es muss sich jedoch vor Augen gehalten werden, dass die allgemeine Materialbilanz für eine Anzahl an Komponenten i einen mehrdimensionalen Vektorraum im \mathbb{R}^i aufspannt. Dieser Vektorraum ist also nur bis zu drei Komponenten also im \mathbb{R}^3 graphisch darstellbar. Zur Darstellung einfacher Reaktionssysteme kann die Dimension des Vektorraums mit bekannten Verfahren reduziert werden.

A.3. Ergänzende Abbildungen

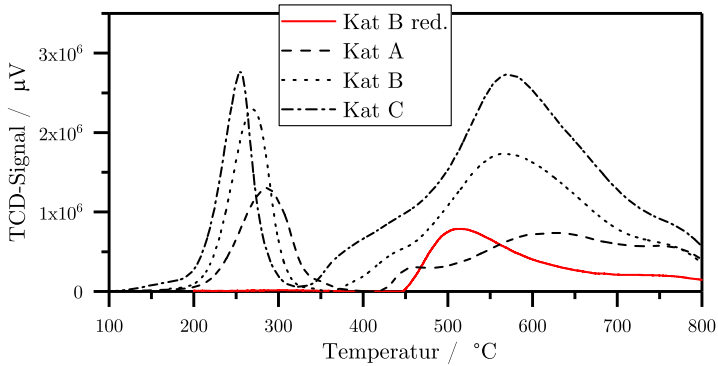


Abbildung A.1.: Vergleich der von Reduktionsprofilen eines 5%-igen (A), 10%-igen (B) und eines 15%-igen Katalysators (C) aus TPR-Untersuchungen; zum Vergleich ist das Reduktionsprofil von Katalysator (B) nach einer zwölfstündigen Reduktion gezeigt.

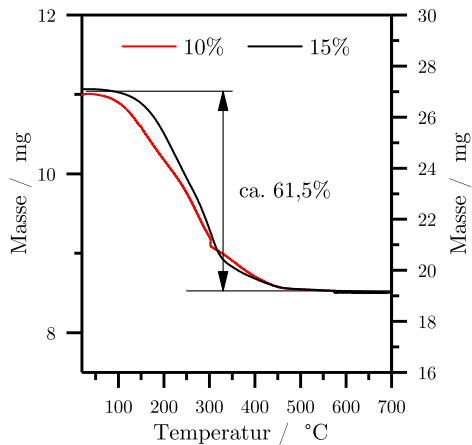


Abbildung A.2.: TGA-Messung zur Bestimmung der Metallbeladung des 10 und 15%-igen Nickelkatalysators, die Massenabnahme von ca. 61,5% entspricht der Zersetzung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

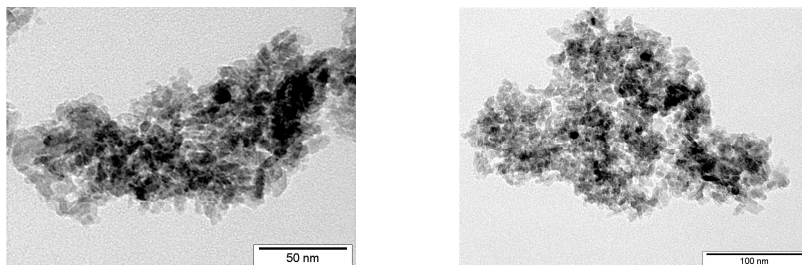


Abbildung A.3.: Zwei Bilder des 5%-igen Katalysators aus der Analyse mittels TEM; Bilder wurden zur besseren Sichtbarkeit der Strukturen nachbearbeitet.

Literaturverzeichnis

- [1] Fontecave, M.: *Editorial: Nachhaltige Chemie und die Energieversorgung des Planeten*. *Angewandte Chemie*, 127(24):7050–7051, 2015.
- [2] Kümmerer, K.: *Nachhaltige Chemie – das künftige Leitbild*. *Angewandte Chemie*, 129(52):16640–16641, 2017.
- [3] Ewald, S., Koschany, F., Schlereth, D., Wolf, M. und Hinrichsen, O.: *Power-to-Gas*. *Chemie in unserer Zeit*, 49(4):270–278, 2015.
- [4] Yilmaz, C., Güttel, R. und Turek, T.: *Nullemissionen-Kraftwerk zur stofflichen Energiespeicherung sowie Strom- und Wärmeerzeugung*. *Chemie Ingenieur Technik*, 87(4):419–425, 2015.
- [5] Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P. und Bajohr, S.: *Review on methanation – From fundamentals to current projects*. *Fuel*, 166(Supplement C):276 – 296, 2016.
- [6] Mehta, P. S., Sams, W. N. und Luss, D.: *Wrong-way behavior of packed-bed reactors: 1. The pseudo-homogeneous model*. *AIChE Journal*, 27(2):234–246, 1981.
- [7] Chen, Y. C. und Luss, D.: *Wrong-way behavior of packed-bed reactors: Influence of interphase transport*. *AIChE Journal*, 35(7):1148–1156, 1989.
- [8] Il'in, A. und Luss, D.: *Wrong-way behavior of packed-bed reactors: Influence of reactant adsorption on support*. *AIChE Journal*, 38(10):1609–1617, 1992.
- [9] Il'in, A. und Luss, D.: *Wrong-way behavior of packed-bed reactors: influence of an undesired consecutive reaction*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(2):247–252, 1993.
- [10] Turek, T.: *Kinetic oscillations during the catalytic decomposition of nitrous oxide*. *Catalysis Today*, 105(2):275 – 282, 2005.

- [11] Hudson, J. L., Rössler, O. E. und Killory, H.: *A four-variable chaotic chemical reaction*. Chemical Engineering Communications, 46(1-3):159–166, 1986.
- [12] Bartholomew, C. H.: *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 212(1):17 – 60, 2001.
- [13] Moulijn, J., Diepen, A. van und Kapteijn, F.: *Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?* Applied Catalysis A: General, 212(1):3 – 16, 2001.
- [14] Silveston, P., Hudgins, R. R. und Renken, A.: *Periodic operation of catalytic reactors—introduction and overview*. Catalysis Today, 25(2):91–112, 1995.
- [15] Meyer, D., Friedland, J., Kohn, T. und Güttel, R.: *Transfer Functions for Periodic Reactor Operation: Fundamental Methodology for Simple Reaction Networks*. Chemical Engineering & Technology, 40(11):2096–2103, 2017.
- [16] Hoffmann, U. und Schädlich, K.: *The influence of reaction orders and of changes in the total number of moles on the conversion in a periodically operated CSTR*. Chemical Engineering Science, 41(11):2733–2738, 1986.
- [17] Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. und Biollaz, S. M.: *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*. Fuel, 89(8):1763–1783, 2010.
- [18] Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F. und Su, F.: *A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas*. RSC Advances, 2(6):2358, 2012.
- [19] Rönsch, S. und Ortwein, A.: *Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen*. Chemie Ingenieur Technik, 83(8):1200–1208, 2011.
- [20] Kiewidt, L. und Thöming, J.: *Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation*. Chemical Engineering Science, 132:59–71, 2015.
- [21] Harms, H., Höhlein, B. und Skov, A.: *Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport*. Chemie Ingenieur Technik, 52(6):504–515, 1980.
- [22] Jensen, J., Poulsen, J. und Andersen, N.: *From coal to clean energy*. Technischer Bericht, Haldor Topsøe, 2011.

-
- [23] Afeefy, H., Liebman, J. und Stein, S.: *Neutral Thermochemical Data*. In: Linstrom, P. und Mallard, W. (Herausgeber): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. 2018.
- [24] Sabatier, P. und Senderens, J.: *Nouvelles synthèses du méthane*. C. r. hebd. séances Acad. sci., Seiten 514–516, März 1902.
- [25] Sabatier, P. und Senderens, J.: *Hydrogénation directe des oxydes du carbone en présence de divers métaux divisés*. C. r. hebd. séances Acad. sci., Seiten 689–691, März 1902.
- [26] Vannice, M. A.: *The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distribution of supported metals*. Journal of Catalysis, 37(3):449–461, 1975.
- [27] Mills, G. A. und Steffgen, F. W.: *Catalytic Methanation*. Catalysis Reviews, 8(1):159–210, 1974.
- [28] Dalla Betta, R., Piken, A. und Shelef, M.: *Heterogeneous methanation: Steady-state rate of CO hydrogenation on supported ruthenium, nickel and rhenium*. Journal of Catalysis, 40(2):173 – 183, 1975.
- [29] Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z. und Su, F.: *Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas*. RSC Adv, 5(29):22759–22776, 2015.
- [30] Bligaard, T., Nørskov, J., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C. und Sehested, J.: *The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis*. Journal of Catalysis, 224(1):206 – 217, 2004.
- [31] Frey, A. M.: *Design of heterogeneous catalysts*. Ph.D. thesis, Technical University of Denmark, 2009.
- [32] Sehested, J., Larsen, K. E., Kustov, A. L., Frey, A. M., Johannessen, T., Bligaard, T., Andersson, M. P., Nørskov, J. K. und Christensen, C. H.: *Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening*. Topics in Catalysis, 45(1-4):9–13, 2007.
- [33] Boudart, M.: *Heterogeneous catalysis by metals*. Journal of Molecular Catalysis, 30(1):27 – 38, 1985.
- [34] Freund, H. J.: *Principles of Chemisorption*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

- [35] Biloen, P. und Soong, Y.: *Transient Kinetic Study of Nickel Catalyzed Methanation: Final Report*. University of Pittsburgh, 1986.
- [36] Blackmond, D. G. und Ko, E. I.: *Structural sensitivity of CO adsorption and H₂/CO coadsorption on Ni/SiO₂ catalysts*. Journal of Catalysis, 96(1):210–221, 1985.
- [37] Bartholomew, C. H., Pannell, R. B. und Butler, J. L.: *Support and crystallite size effects in CO hydrogenation on nickel*. Journal of Catalysis, 65(2):335–347, 1980.
- [38] Andersson, M. P., Abild-Pedersen, F., Remediakis, I. N., Bligaard, T., Jones, G., Engbæk, J., Lytken, O., Horch, S., Nielsen, J. H. und Sehested, J.: *Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces*. Journal of Catalysis, 255(1):6–19, 2008.
- [39] Goodman, D. W., Kelley, R. D., Madey, T. E. und Yates Jr., J. T.: *Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 63(1):226–234, 1980.
- [40] Coulter, K., Xu, X. und Goodman, D. W.: *Structural and catalytic properties of model supported nickel catalysts*. The Journal of Physical Chemistry, 98(4):1245–1249, 1994.
- [41] Munnik, P., Velthoen, M. E. Z., de Jongh, P. E., de Jong, K. P. und Gomes, C. J.: *Nanoparticle Growth in Supported Nickel Catalysts during Methanation Reaction-Larger is Better*. Angewandte Chemie, 126(36):9647–9651, 2014.
- [42] Agnelli, M., Kolb, M. und Mirodatos, C.: *Co Hydrogenation on a Nickel Catalyst*. Journal of Catalysis, 148(1):9–21, 1994.
- [43] Nørskov, J. K., Bligaard, T., Hvolbæk, B., Abild-Pedersen, F., Chorkendorff, I. und Christensen, C. H.: *The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis*. Chem. Soc. Rev., 37:2163–2171, 2008.
- [44] Vannice, M. A. und Garten, R. L.: *Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in CO/H₂ synthesis reactions*. Journal of Catalysis, 56(2):236–248, 1979.
- [45] Habazaki, H., Yamasaki, M., Zhang, B. P., Kawashima, A., Kohno, S., Takai, T. und Hashimoto, K.: *Co-methanation of carbon monoxide and carbon*

- dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys*. Applied Catalysis A: General, 172(1):131–140, 1998.
- [46] Qin, Z., Ren, J., Miao, M., Li, Z., Lin, J. und Xie, K.: *The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation*. Applied Catalysis B: Environmental, 164(Supplement C):18 – 30, 2015.
- [47] Klissurski, D., Uzunova, E. und Ivanov, K.: *Binary spinel cobaltites of nickel, copper and zinc as precursors of catalysts for carbon oxides methanation*. Catalysis Letters, 15(4):385–391, 1992.
- [48] Ichikuni, N., Murata, D., Shimazu, S. und Uematsu, T.: *Promoting effect of NiAl₂O₄ for supported Ni particles on sprayed Ni/Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Letters, 69(1/2):33–36, 2000.
- [49] Xavier, K., Sreekala, R., Rashid, K., Yusuff, K. und Sen, B.: *Doping effects of cerium oxide on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation*. Catalysis Today, 49(1-3):17–21, 1999.
- [50] Turlier, P., Praliaud, H., Moral, P., Martin, G. A. und Dalmon, J. A.: *Influence of the nature of the support on the reducibility and catalytic properties of nickel: Evidence for a new type of metal support interaction*. Applied Catalysis, 19(2):287–300, 1985.
- [51] Bartholomew, C. H. und Pannell, R. B.: *The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel*. Journal of Catalysis, 65(2):390–401, 1980.
- [52] Dalla Betta, R. A., Piken, A. G. und Shelef, M.: *Heterogeneous methanation: Initial rate of CO hydrogenation on supported ruthenium and nickel*. Journal of Catalysis, 35(1):54–60, 1974.
- [53] Ozdogan, S. Z., Gochis, P. D. und Falconer, J. L.: *Carbon and carbon monoxide hydrogenation on nickel: Support effects*. Journal of Catalysis, 83(2):257–266, 1983.
- [54] Christmann, K., Schober, O., Ertl, G. und Neumann, M.: *Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 60(11):4528–4540, 1974.

- [55] King, D. A. und Wells, M. G.: *Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on tungsten*. Surface Science, 29(2):454–482, 1972.
- [56] Kisliuk, P.: *The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3(1):95–101, 1957.
- [57] Kisliuk, P.: *The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids—II*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 5(1):78–84, 1958.
- [58] Lapujoulade, J. und Neil, K. S.: *Hydrogen adsorption on Ni (100)*. Surface Science, 35:288–301, 1973.
- [59] Steinrück, H. P., Rendulic, K. D. und Winkler, A.: *The sticking coefficient of H₂ on Ni(111) as a function of particle energy and angle of incidence: A test of detailed balancing*. Surface Science, 154(1):99–108, 1985.
- [60] Penka, V., Christmann, K. und Ertl, G.: *Ordered low-temperature phases in the H/Ni(110) system*. Surface Science, 136(2):307–318, 1984.
- [61] Christmann, K., Schober, O. und Ertl, G.: *Adsorption of CO on a Ni(111) surface*. The Journal of Chemical Physics, 60(12):4719–4724, 1974.
- [62] Behm, R. J., Ertl, G. und Penka, V.: *Adlayer geometry and structural effects in the CO/Ni(110) system*. Surface Science, 160(2):387–399, 1985.
- [63] D’evelyn, M. P., Steinrück, H. P. und Madix, R. J.: *Precursors and trapping in the molecular chemisorption of CO on Ni(100)*. Surface Science, 180(1):47–76, 1987.
- [64] Stuckless, J. T., Al-Sarraf, N., Wartnaby, C. und King, D. A.: *Calorimetric heats of adsorption for CO on nickel single crystal surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 99(3):2202–2212, 1993.
- [65] Koel, B. E., Peebles, D. E. und White, J. M.: *Low temperature coadsorption of hydrogen and carbon monoxide on Ni(100)*. Surface Science, 125(3):709–738, 1983.
- [66] Lee, P. und Schwarz, J.: *Adsorption-desorption kinetics of H₂ from supported nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 73(2):272 – 287, 1982.

-
- [67] Weatherbee, G. D. und Bartholomew, C. H.: *Effects of support on hydrogen adsorption/desorption kinetics of nickel*. Journal of Catalysis, 87(1):55 – 65, 1984.
- [68] Nieuwenhuys, B. E.: *Adsorption and reactions of CO, NO, H₂ and O₂ on group VIII metal surfaces*. Surface Science, 126(1):307–336, 1983.
- [69] Poncelet, G., Centeno, M. A. und Molina, R.: *Characterization of reduced alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements*. Applied Catalysis A: General, 288(1-2):232–242, 2005.
- [70] Agnelli, M., Swaan, H. M., Marquez-Alvarez, C., Martin, G. A. und Mirodatos, C.: *CO Hydrogenation on a Nickel Catalyst*. Journal of Catalysis, 175(1):117–128, 1998.
- [71] Moors, M., Bocarmé, T. V. de und Kruse, N.: *Surface reaction kinetics studied with nanoscale lateral resolution*. Catalysis Today, 124(1):61–70, 2007.
- [72] Wedler, G., Papp, H. und Schroll, G.: *The interaction of hydrogen and carbon monoxide on polycrystalline nickel films at temperatures up to 353 K*. Journal of Catalysis, 38(1):153–165, 1975.
- [73] McCarty, J. G. und Madix, R. J.: *The adsorption of CO, H₂, CO₂ and H₂O on carburized and graphitized Ni(110)*. Surface Science, 54(1):121–138, 1976.
- [74] Rameshan, R., Mayr, L., Klotzer, B., Eder, D., Knop-Gericke, A., Havecker, M., Blume, R., Schlögl, R., Zemlyanov, D. Y. und Penner, S.: *Near-Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Methane-Induced Carbon Deposition on Clean and Copper-Modified Polycrystalline Nickel Materials*. The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces, 119(48):26948–26958, 2015.
- [75] Weatherup, R. S., Amara, H., Blume, R., Dlubak, B., Bayer, B. C., Diarra, M., Bahri, M., Cabrero-Vilatela, A., Caneva, S., Kidambi, P. R., Martin, M. B., Deranlot, C., Seneor, P., Schloegl, R., Ducastelle, F., Bichara, C. und Hofmann, S.: *Interdependency of subsurface carbon distribution and graphene-catalyst interaction*. Journal of the American Chemical Society, 136(39):13698–13708, 2014.
- [76] Magnin, Y., Zappelli, A., Amara, H., Ducastelle, F. und Bichara, C.: *Size dependent phase diagrams of Nickel-Carbon nanoparticles: Including supporting information*. Phys. Rev. Lett., 20(115), 2015.

- [77] Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H. und Zuttel, A.: *Sorption enhanced CO₂ methanation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 15:9620–9625, 2013.
- [78] Chorkendorff, I., Alstrup, I. und Ullmann, S.: *Xps study of chemisorption of CH₄ on Ni(100)*. Surface Science, 227(3):291–296, 1990.
- [79] Holmblad, P. M., Wambach, J. und Chorkendorff, I.: *Molecular beam study of dissociative sticking of methane on Ni(100)*. The Journal of Chemical Physics, 102(20):8255–8263, 1995.
- [80] Beebe, T. P., Goodman, D. W., Kay, B. D. und Yates, J. T.: *Kinetics of the activated dissociative adsorption of methane on the low index planes of nickel single crystal surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 87(4):2305–2315, 1987.
- [81] Kratzer, P., Hammer, B. und Nørskov, J. K.: *A theoretical study of CH₄ dissociation on pure and gold-alloyed Ni(111) surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 105(13):5595–5604, 1996.
- [82] Hodgson, A. und Haq, S.: *Water adsorption and the wetting of metal surfaces*. Surface Science Reports, 64(9):381 – 451, 2009.
- [83] Mori, T., Masuda, H., Imai, H., Miyamoto, A., Baba, S. und Murakami, Y.: *Kinetics, isotope effects, and mechanism for the hydrogenation of carbon monoxide on supported nickel catalysts*. The Journal of Physical Chemistry, 86(14):2753–2760, 1982.
- [84] Aparicio, L. M.: *Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts*. Journal of Catalysis, 165(2):262–274, 1997.
- [85] Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J., Vogel, F., Biollaz, S. M. und Wokaun, A.: *Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation*. Journal of Catalysis, 271(2):262–279, 2010.
- [86] Alstrup, I.: *On the Kinetics of Co Methanation on Nickel Surfaces*. Journal of Catalysis, 151(1):216–225, 1995.
- [87] Araki, M. und Ponec, V.: *Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys*. Journal of Catalysis, 44(3):439–448, 1976.

-
- [88] Dalmon, J. und Martin, G. A.: *The kinetics and mechanism of carbon monoxide methanation over silica-supported nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 84(1):45–54, 1983.
- [89] Goodman, D. W. und Yates, J. T.: *CO isotopic mixing measurements on nickel: Evidence for irreversibility of CO dissociation*. Journal of Catalysis, 82(2):255–260, 1983.
- [90] Happel, J., Suzuki, I., Kokayeff, P. und Fthenakis, V.: *Multiple isotope tracing of methanation over nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 65(1):59 – 77, 1980.
- [91] Happel, J., Cheh, H., Otarod, M., Ozawa, S., Severdia, A., Yoshida, T. und Fthenakis, V.: *Multiple isotope tracing of methanation over nickel catalyst: II. Deuteromethanes tracing*. Journal of Catalysis, 75(2):314 – 328, 1982.
- [92] van Ho, S. und Harriot, P.: *The kinetics of methanation on nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 64(2):272–283, 1980.
- [93] Klose, J. und Baerns, M.: *Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 85(1):105–116, 1984.
- [94] Roiaz, M., Monachino, E., Dri, C., Greiner, M., Knop-Gericke, A., Schlogl, R., Comelli, G. und Vesselli, E.: *Reverse Water-Gas Shift or Sabatier Methanation on Ni(110)? Stable Surface Species at Near-Ambient Pressure*. Journal of the American Chemical Society, 138(12):4146–4154, 2016.
- [95] Sehested, J., Dahl, S., Jacobsen, J. und Rostrup-Nielsen, J. R.: *Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(6):2432–2438, 2005.
- [96] Shustorovich, E. und Bell, A. T.: *Analysis of CO hydrogenation pathways using the bond-order-conservation method*. Journal of Catalysis, 113(2):341–352, 1988.
- [97] Soong, Y., Krishna, K. und Biloen, P.: *Catalyst aging studied with isotopic transients: Methanation over Raney nickel*. Journal of Catalysis, 97(2):330–343, 1986.
- [98] Stuchlý, V. und Klusáček, K.: *Unsteady-State Carbon Monoxide Methanation on an Ni/SiO₂ Catalyst*. Journal of Catalysis, 139(1):62–71, 1993.

- [99] Sughrue, E. L. und Bartholomew, C. H.: *Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts*. Applied Catalysis, 2(4-5):239–256, 1982.
- [100] Underwood, R. und Bennett, C. O.: *The CO/H₂ reaction over nickel-alumina studied by the transient method*. Journal of Catalysis, 86(2):245–253, 1984.
- [101] Yadav, R. und Rinker, R. G.: *Step-response kinetics of methanation over a nickel/alumina catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 31(2):502–508, 1992.
- [102] Zagli, A. E., Falconer, J. L. und Keenan, C. A.: *Methanation on supported nickel catalysts using temperature programmed heating*. Journal of Catalysis, 56(3):453–467, 1979.
- [103] Miao, B., Ma, S. S. K., Wang, X., Su, H. und Chan, S. H.: *Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation*. Catal. Sci. Technol., 6:4048–4058, 2016.
- [104] Czekaj, I., Loviat, F., Raimondi, F., Wambach, J., Biollaz, S. und Wokaun, A.: *Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. Applied Catalysis A: General, 329:68–78, 2007.
- [105] Otarod, M., Ozawa, S., Yin, F., Chew, M., Cheh, H. und Happel, J.: *Multiple isotope tracing of methanation over nickel catalyst: III. Completion of ¹³C and D tracing*. Journal of Catalysis, 84(1):156 – 169, 1983.
- [106] Whitten, J. L. und Yang, H.: *Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces*. Surface Science Reports, 24(3):55–124, 1996.
- [107] Wind, T., Falsig, H., Sehested, J., Moses, P. und Nguyen, T.: *Comparison of mechanistic understanding and experiments for CO methanation over nickel*. Journal of Catalysis, 342:105 – 116, 2016.
- [108] Li, T., Bhatia, B. und Sholl, D. S.: *First-principles study of C adsorption, O adsorption, and CO dissociation on flat and stepped Ni surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 121(20):10241–10249, 2004.
- [109] Engbæk, J., Lytken, O., Nielsen, J. H. und Chorkendorff, I.: *CO dissociation on Ni: The effect of steps and of nickel carbonyl*. Surface Science, 602(3):733–743, 2008.
- [110] Erley, W. und Wagner, H.: *Thermal decomposition of CO on a stepped Ni surface*. Surface Science, 74(2):333–341, 1978.

-
- [111] Madden, H. H. und Ertl, G.: *Decomposition of carbon monoxide on a (110) nickel surface*. Surface Science, 35:211–226, 1973.
- [112] Otarod, M., Happel, J. und Walter, E.: *Transient isotopic tracing of methanation kinetics with parallel paths*. Applied Catalysis A: General, 160(1):3 – 11, 1997.
- [113] Gałuszka, J., Chang, J. und Amenomiya, Y.: *Investigation of Surface Species in the Methanation of Carbon Monoxide on A Supported Nickel Catalysts*. In: Seivama, T. und Tanabe, K. (Herausgeber): *New Horizons in Catalysis*, Band 7 der Reihe *Studies in Surface Science and Catalysis*, Seiten 529 – 541. Elsevier, 1981.
- [114] Stockwell, D. M. und Bennett, C. O.: *An isotopic study of chain growth during the CO/H₂ reaction over Ni/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 110(2):354–363, 1988.
- [115] Astaldi, C., Santoni, A., Della Valle, F. und Rosei, R.: *Co dissociation and recombination reactions on Ni(100)*. Surface Science, 220(2):322–332, 1989.
- [116] Pontes, M. de, Yokomizo, G. H. und Bell, A. T.: *A novel method for analyzing transient response data obtained in isotopic tracer studies of CO hydrogenation*. Journal of Catalysis, 104(1):147–155, 1987.
- [117] Moeller, A. D. und Bartholomew, C. H.: *Deactivation by carbon of nickel, nickel-ruthenium, and nickel-molybdenum methanation catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 21(3):390–397, 1982.
- [118] Bartholomew, C. H.: *Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation*. Catalysis Reviews, 24(1):67–112, 1982.
- [119] Gardner, D. C. und Bartholomew, C. H.: *Kinetics of carbon deposition during methanation of carbon monoxide*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 20(1):80–87, 1981.
- [120] Nolan, P. E., Lynch, D. C. und Cutler, A. H.: *Carbon Deposition and Hydrocarbon Formation on Group VIII Metal Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 102(21):4165–4175, 1998.
- [121] Bundhoo, A., Schweicher, J., Frennet, A. und Kruse, N.: *Chemical Transient Kinetics Applied to CO Hydrogenation over a Pure Nickel Catalyst*. The

- journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces, 113(24):10731–10739, 2009.
- [122] Hayes, R., Thomas, W. und Hayes, K.: *A study of the nickel-catalyzed methanation reaction*. Journal of Catalysis, 92(2):312 – 326, 1985.
- [123] Palmer, R. L. und Vroom, D. A.: *Mass-spectrometric measurements of enhanced methanation activity over cobalt and nickel foils*. Journal of Catalysis, 50(2):244–251, 1977.
- [124] Hattori, T. und Murakami, Y.: *Study on the pulse reaction technique III. Pulse reaction kinetics with langmuir isotherm*. Journal of Catalysis, 12(2):166–171, 1968.
- [125] Hattori, T. und Murakami, Y.: *Study on the pulse reaction technique I. Theoretical study*. Journal of Catalysis, 10(2):114–122, 1968.
- [126] Hattori, T. und Murakami, Y.: *Study on the pulse reaction technique IV. Pulse reaction kinetics coupled with a strongly adsorbed reactant*. Journal of Catalysis, 31(1):127–135, 1973.
- [127] Hattori, T. und Murakami, Y.: *Study on the pulse reaction technique V. Pulse reaction kinetics coupled with an irreversibly adsorbed reactant*. Journal of Catalysis, 33(3):365–375, 1974.
- [128] Suzuki, M. und Smith, J. M.: *Kinetic studies by chromatography*. Chemical Engineering Science, 26(2):221–235, 1971.
- [129] Osaki, T. und Mori, T.: *Kinetics of the reverse-Boudouard reaction over supported nickel catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 89(2):333–339, Aug 2006.
- [130] Gleaves, J. T., Ebner, J. R. und Kuechler, T. C.: *Temporal Analysis of Products (TAP)—A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution*. Catalysis Reviews, 30(1):49–116, 1988.
- [131] Rothaemel, M., Zanthoff, H. W. und Baerns, M.: *Formation of CHO during interaction of CO and H₂ on alumina-supported Pd catalysts*. Catalysis Letters, 28(2):321–328, 1994.
- [132] Gleaves, J. T., Yablonskii, G. S., Phanawadee, P. und Schuurman, Y.: *TAP-2: An interrogative kinetics approach*. Applied Catalysis A: General, 160(1):55–88, 1997.

-
- [133] Gleaves, J. T., Yablonsky, G., Zheng, X., Fushimi, R. und Mills, P. L.: *Temporal analysis of products (TAP)—Recent advances in technology for kinetic analysis of multi-component catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 315(2):108–134, 2010.
- [134] Lafyatis, D. S., Creten, G., Dewaele, O. und Froment, G. F.: *A simple method of estimating surface reaction rates by moment analysis of tap reactor pulse experiments; application to benzene hydrogenation*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 75(6):1100–1107, 1997.
- [135] Qamar, S., Abbasi, J.N., Javeed, S., Shah, M., Khan, F.U. und Seidel-Morgenstern, A.: *Analytical solutions and moment analysis of chromatographic models for rectangular pulse injections*. Journal of chromatography. A, 1315:92–106, 2013.
- [136] Qamar, S., Perveen, S. und Seidel-Morgenstern, A.: *Analysis of a Two-Dimensional Nonequilibrium Model of Linear Reactive Chromatography Considering Irreversible and Reversible Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(8):2471–2482, 2016.
- [137] Yablonsky, G., Olea, M. und Marin, G.B.: *Temporal analysis of products: Basic principles, applications, and theory*. Journal of Catalysis, 216(1-2):120–134, 2003.
- [138] Roelant, R., Constales, D., Yablonsky, G., Van Keer, R., Rude, M. und Marin, G. B.: *Noise in temporal analysis of products (TAP) pulse responses*. Catalysis Today, 121(3-4):269–281, 2007.
- [139] Shekhtman, S., Maguire, N., Goguet, A., Burch, R. und Hardacre, C.: *Three primary kinetic characteristics observed in a pulse-response TAP experiment*. Catalysis Today, 121(3-4):255–260, 2007.
- [140] Schuurman, Y.: *Assessment of kinetic modeling procedures of TAP experiments*. Catalysis Today, 121(3-4):187–196, 2007.
- [141] Frennet, A. und Hubert, C.: *Transient kinetics in heterogeneous catalysis by metals*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 163(1):163–188, 2000.
- [142] Tamaru, K.: *Adsorption Measurements during Surface Catalysis*. Band 15 der Reihe *Advances in Catalysis*, Seiten 65 – 90. Academic Press, 1965.

- [143] Mori, T., Miyamoto, A., Niizuma, H., Takahashi, N., Hattori, T. und Murakami, Y.: *Rate constants of surface reactions in methanation over ruthenium/alumina catalyst as determined by pulse surface reaction rate analysis*. The Journal of Physical Chemistry, 90(1):109–113, 1986.
- [144] Mutz, B., Carvalho, H. W., Mangold, S., Kleist, W. und Grunwaldt, J. D.: *Methanation of CO₂: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy*. Journal of Catalysis, 327:48–53, 2015.
- [145] Abelló, S., Berruoco, C. und Montané, D.: *High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG)*. Fuel, 113:598–609, 2013.
- [146] Frennet, A., Visart de Bocarmé, T., Bastin, J. M. und Kruse, N.: *Mechanism and Kinetics of the Catalytic CO–H₂ Reaction: An Approach by Chemical Transients and Surface Relaxation Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(6):2350–2359, 2005.
- [147] Vesselli, E., Schweicher, J., Bundhoo, A., Frennet, A. und Kruse, N.: *Catalytic CO₂ Hydrogenation on Nickel: Novel Insight by Chemical Transient Kinetics*. The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces, 115(4):1255–1260, 2011.
- [148] Schweicher, J., Bundhoo, A., Frennet, A., Kruse, N., Daly, H. und Meunier, F. C.: *DRIFTS/MS Studies during Chemical Transients and SSITKA of the CO/H₂ Reaction over Co-MgO Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(5):2248–2255, 2010.
- [149] Falconer, J. L. und Schwarz, J. A.: *Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts*. Catalysis Reviews, 25(2):141–227, 1983.
- [150] Arai, M., Nishiyama, Y., Masuda, T. und Hashimoto, K.: *The distribution of activation energy for hydrogen desorption over silica-supported nickel catalysts determined from temperature-programmed desorption spectra*. Applied Surface Science, 89(1):11–19, 1995.
- [151] Leary, K. J., Michaels, J. N. und Stacy, A. M.: *Penetration of hydrogen into subsurface sites of silica-supported palladium during temperature-programmed desorption*. Langmuir, 4(6):1251–1257, 1988.

- [152] Leary, K.J., Michaels, J.N. und Stacy, A.M.: *Temperature-programmed desorption: Multisite and subsurface diffusion models*. AIChE Journal, 34(2):263–271, 1988.
- [153] Herz, R., Kiela, J.B. und Marin, S.P.: *Adsorption effects during temperature-programmed desorption of carbon monoxide from supported platinum*. Journal of Catalysis, 73(1):66–75, 1982.
- [154] Parmaliana, A., Arena, F., Frusteri, F. und Giordano, N.: *Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86(14):2663–2669, 1990.
- [155] Ho, S.C. und Chou, T.C.: *The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(7):2279–2284, 1995.
- [156] Zieliński, J.: *Morphology of nickel/alumina catalysts*. Journal of Catalysis, 76(1):157–163, 1982.
- [157] Zieliński, J.: *The effect of water on the reduction of nickel/alumina catalysts*. Catalysis Letters, 12(4):389–393, 1992.
- [158] Li, G., Hu, L. und Hill, J.M.: *Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation*. Applied Catalysis A: General, 301(1):16–24, 2006.
- [159] Utigard, T.A., Wu, M., Plascencia, G. und Marin, T.: *Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen*. Chemical Engineering Science, 60(7):2061–2068, 2005.
- [160] Hurst, N.W., Gentry, S.J., Jones, A. und McNicol, B.D.: *Temperature Programmed Reduction*. Catalysis Reviews, 24(2):233–309, 1982.
- [161] Malet, P. und Caballero, A.: *The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 84(7):2369, 1988.
- [162] Janković, B., Adnađević, B. und Mentus, S.: *The kinetic analysis of non-isothermal nickel oxide reduction in hydrogen atmosphere using the invariant kinetic parameters method*. Thermochimica Acta, 456(1):48–55, 2007.

- [163] Janković, B., Adnađević, B. und Mentus, S.: *The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere*. Chemical Engineering Science, 63(3):567–575, 2008.
- [164] Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I. und Verykios, X. E.: *Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalyst: Identification of Active Surface Species and Reaction Pathways*. The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces, 115(4):1220–1230, 2011.
- [165] Efstathiou, A. M. und Bennett, C. O.: *Surface species on Rh/Al₂O₃ during CO/H₂ reaction studied by transient techniques*. Chemical Engineering Communications, 83(1):129–146, 1989.
- [166] Matthischke, S., Krüger, R., Rönsch, S. und Güttel, R.: *Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps*. Fuel Processing Technology, 153:87 – 93, 2016.
- [167] Silveston, P. L.: *Periodic operation of chemical reactors — a review of the experimental literature*. Sadhana, 10(1-2):217–246, 1987.
- [168] Marwood, M., van Vyve, F., Doepper, R. und Renken, A.: *Periodic operation applied to the kinetic study of CO₂ methanation*. Catalysis Today, 20(3):437–448, 1994.
- [169] Marwood, M., Doepper, R. und Renken, A.: *Modeling of surface intermediates under forced periodic conditions applied to CO₂ methanation*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 74(5):660–663, 1996.
- [170] Chiao, L. und Rinker, R. G.: *On the use of approximations in the modelling of plug-flow reactors under periodic operation*. Chemical Engineering Communications, 57(1-6):153–165, 1987.
- [171] Thullie, J., Chiao, L. und Rinker, R. G.: *Analysis of concentration forcing in heterogeneous catalysis*. Chemical Engineering Communications, 48(4-6):191–205, 1986.
- [172] Schädlich, K., Hoffmann, U. und Hofmann, H.: *Periodical operation of chemical processes and evaluation of conversion improvements*. Chemical Engineering Science, 38(9):1375–1384, 1983.
- [173] Petkovska, M., Nikolić, D., Marković, A. und Seidel-Morgenstern, A.: *Fast evaluation of periodic operation of a heterogeneous reactor based on nonlinear*

- frequency response analysis*. Chemical Engineering Science, 65(11):3632–3637, 2010.
- [174] Nikolić, D. und Petkovska, M.: *Evaluation of periodic processes with two modulated inputs based on nonlinear frequency response analysis. Case study: CSTR with modulation of the inlet concentration and flow-rate*. Chemical Engineering Science, 104:208–219, 2013.
- [175] Nikolić, D., Seidel-Morgenstern, A. und Petkovska, M.: *Nonlinear frequency response analysis of forced periodic operation of non-isothermal CSTR using single input modulations. Part I: Modulation of inlet concentration or flow-rate*. Chemical Engineering Science, 117:71–84, 2014.
- [176] Wang, R., Edgar, T. F. und Baldea, M.: *A geometric framework for monitoring and fault detection for periodic processes*. AIChE Journal, 63(7):2719–2730, 2017.
- [177] Cant, N. W. und Bell, A. T.: *Studies of carbon monoxide hydrogenation over ruthenium using transient response techniques*. Journal of Catalysis, 73(2):257–271, 1982.
- [178] Bianchi, D. und Gass, J. L.: *Hydrogenation of carbonaceous adsorbed species on an iron/alumina catalyst II. Experiments and interpretation of the temperature-programmed hydrogenation by a kinetic model*. Journal of Catalysis, 123(2):310–318, 1990.
- [179] Stockwell, D. M., Chung, J. S. und Bennett, C. O.: *A transient infrared and isotopic study of methanation over Ni/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 112(1):135–144, 1988.
- [180] Rabo, J. A., Risch, A. P. und Poutsma, M. L.: *Reactions of carbon monoxide and hydrogen on Co, Ni, Ru, and Pd metals*. Journal of Catalysis, 53(3):295–311, 1978.
- [181] Fujita, S., Terunuma, H., Kobayashi, H. und Takezawa, N.: *Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 33(1):179–184, 1987.
- [182] Fujita, S., Terunuma, H., Nakamura, M. und Takezawa, N.: *Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 30(6):1146–1151, 1991.

- [183] Fujita, S.I. und Takezawa, N.: *Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions*. Chemical Engineering Journal, 68(1):63–68, 1997.
- [184] Wang, H., Zhao, P., Jiang, B. und Liu, W.: *A pulse reactor—gas chromatographic investigation of the kinetics of catalytic CO hydrogenation*. Journal of Molecular Catalysis, 71(3):357 – 364, 1992.
- [185] Klusáček, K. und Stuchlý, V.: *Increasing of carbon monoxide methanation rate by forced feed composition cycling*. Catalysis Today, 25(2):169–174, 1995.
- [186] Yadav, R. und Rinker, R.G.: *An experimental study of methane synthesis by concentration forcing*. Chemical Engineering Science, 45(11):3221–3226, 1990.
- [187] Marwood, M., Doepper, R., Prairie, M. und Renken, A.: *Transient drift spectroscopy for the determination of the surface reaction kinetics of CO₂ methanation*. Chemical Engineering Science, 49(24):4801–4809, 1994.
- [188] Marwood, M., Doepper, R. und Renken, A.: *In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂*. Applied Catalysis A: General, 151(1):223–246, 1997.
- [189] Güttel, R.: *Study of Unsteady-State Operation of Methanation by Modeling and Simulation*. Chemical Engineering & Technology, 36(10):1675–1682, 2013.
- [190] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen durch Chemisorption-Teil 1: Grundlagen*, 2004-03.
- [191] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen durch Chemisorption - Teil 2: Volumetrisches Verfahren*, 2007-01.
- [192] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen durch Chemisorption - Teil 3: Strömungsverfahren*, 2007-1.
- [193] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen durch Chemisorption - Teil 4: Statisch-gravimetrisches Verfahren*, 2009-05.
- [194] ASTM International: *Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers*, 2015.
- [195] ASTM International: *Standard Test Method for Hydrogen Chemisorption on Supported Platinum Catalysts by Volumetric Vacuum Method*, 2015.

- [196] ASTM International: *Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements*, 2015.
- [197] ASTM International: *Standard Test Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption*, 2013.
- [198] ASTM International: *Standard Test Method for Single-Point Determination of Specific Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers Using Nitrogen Adsorption by Continuous Flow Method*, 2013.
- [199] Li, X., Li, J., Yang, B. und Zhang, Y.: *Dynamic analysis on methanation reactor using a double-input-multi-output linearized model*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 23(2):389–397, 2015.
- [200] Inc., B. J.: *Operation Manual: Catalyst Analyzer BELCAT-M*, 2007.
- [201] Liu, X., Khinast, J. G. und Glasser, B. J.: *Drying of Ni/Alumina Catalysts: Control of the Metal Distribution Using Surfactants and the Melt Infiltration Method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(14):5792–5800, 2014.
- [202] Bartholomew, C. H. und Barton, B.: *Methanation activity of supported Nickel alloys*. Abstracts of papers of the American Chemical Society, 172(3), 1976.
- [203] Lanh, H. D., Thoang, H. S., Khoai, N. und Völter, J.: *Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Reduktion und zur katalytischen Wirksamkeit von Ni/Al₂O₃*. Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie), 548(5):108–116, 1987.
- [204] Brockner, W., Ehrhardt, C. und Gjikaj, M.: *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O*. Thermochemica Acta, 456(1):64–68, 2007.
- [205] Li, C. und Chen, Y. W.: *Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: Effects of the preparation method*. Thermochemica Acta, 256(2):457–465, 1995.
- [206] Bartholomew, C. H. und Vance, C. K.: *Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel*. Journal of Catalysis, 91(1):78–84, 1985.

- [207] Friedland, J., Turek, T. und Güttel, R.: *Investigations on the Low Temperature Methanation with Pulse Reaction of CO*. Chemie Ingenieur Technik, 88(11):1833–1838, 2016.
- [208] Bartholomew, C. H.: *Chemistry of nickel-alumina catalysts*. Journal of Catalysis, 45(1):41–53, 1976.
- [209] Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W. und Park, E. D.: *CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts*. Catalysis Today, 293:89–96, 2017.
- [210] Li, Y.: *Untersuchung zur Niedertemperatur-Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid unter temperaturinduzierter Limitierung*. Bachelor Arbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2016.
- [211] Höfer, T.: *Thermische Untersuchungen von Speicherkatalysatoren in Methanisierungskatalysatoren*. Bachelor Arbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2015.
- [212] Falconer, J. L. und Zagli, A. E.: *Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst*. Journal of Catalysis, 62(2):280–285, 1980.
- [213] Brieke, L.: *Untersuchung der Adsorption von CO und H₂ an einem Ni/Al₂O₃-Katalysator*. Bachelor Arbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2015.
- [214] Biloen, P.: *Transient kinetic methods*. Journal of Molecular Catalysis, 21(1):17–24, 1983.
- [215] Mirodatos, C.: *How transient kinetics may unravel methane activation mechanisms*. Studies in Surface Science and Catalysis, 119:99–106, 1998.
- [216] Vannice, M. A.: *The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: The kinetics of methanation reaction over supported metals*. Journal of Catalysis, 37(3):462–473, 1975.
- [217] McCarty, J. und Wise, H.: *Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel*. Journal of Catalysis, 57(3):406–416, 1979.
- [218] Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. und Biollaz, S. M.: *Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I—Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition*. Chemical Engineering Science, 66(5):924–934, 2011.

- [219] Hendriksen, B. A., Pearce, D. R. und Rudham, R.: *Heats of adsorption of water on α - and γ -alumina*. Journal of Catalysis, 24(1):82–87, 1972.
- [220] Karouia, F., Boualleg, M., Digne, M. und Alphonse, P.: *The impact of nanocrystallite size and shape on phase transformation: Application to the boehmite/alumina transformation*. Advanced Powder Technology, 27(4):1814–1820, 2016.
- [221] Koschany, F., Schlereth, D. und Hinrichsen, O.: *On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated $NiAl(O)_x$* . Applied Catalysis B: Environmental, 181:504–516, 2016.
- [222] Bridger, G. W. und Woodward, C.: *Formulation and Operation of Methanation Catalysts*. In: Seglin, L. (Herausgeber): *Methanation of Synthesis Gas*, Band 146 der Reihe *Advances in Chemistry*, Seiten 71–86. American Chemical Society, 1975.
- [223] Agrawal, P. K., Katzer, J. R. und Manogue, W. H.: *Methanation over transition-metal catalysts. 4. Cobalt/alumina. Rate behavior and kinetic modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 21(4):385–390, 1982.
- [224] Liang, D. B., Abend, G., Block, J. H. und Kruse, N.: *Formation of nickel subcarbonyls from nickel and carbon monoxide*. Surface Science, 126(1):392–396, 1983.
- [225] Mutz, B., Carvalho, H. W. P., Kleist, W. und Grunwaldt, J. D.: *Dynamic transformation of small Ni particles during methanation of CO₂ under fluctuating reaction conditions monitored by operando X-ray absorption spectroscopy*. Journal of Physics: Conference Series, 712(1):012050, 2016.
- [226] Mutz, B., Gänzler, A. M., Nachttegaal, M., Müller, O., Frahm, R., Kleist, W. und Grunwaldt, J. D.: *Surface Oxidation of Supported Ni Particles and Its Impact on the Catalytic Performance during Dynamically Operated Methanation of CO₂*. Catalysts, 7(9), 2017.
- [227] Antill, J. E. und Warburton, J. B.: *Oxidation of Nickel by Carbon Dioxide*. Journal of The Electrochemical Society, 114(12):1215–1221, 1967.
- [228] Rau, H. und Carvalho, J. G. de: *Equilibria of the reduction of NiO and CoO with hydrogen measured with a palladium membrane*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 5(3):387 – 391, 1973.

- [229] Mompean, F. J. und Gamsjäger, H. (Herausgeber): *Chemical thermodynamics of nickel*, Band 6 der Reihe *Chemical thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam and Boston, 2005.
- [230] Rostrup-Nielsen, J.R.: *New aspects of syngas production and use*. Catalysis Today, 63(2):159–164, 2000.
- [231] Trueba, M. und Trasatti, S.P.: *γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005(17):3393–3403, 2005.
- [232] Lefèvre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R. und Fédoroff, M.: *Hydration of γ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity*. Langmuir, 18(20):7530–7537, 2002.
- [233] Ravenelle, R. M., Copeland, J. R., Kim, W. G., Crittenden, J. C. und Sievers, C.: *Structural Changes of γ -Al₂O₃-Supported Catalysts in Hot Liquid Water*. ACS Catalysis, 1(5):552–561, 2011.
- [234] Claridge, J. B., Green, M. L. H., Tsang, S. C., York, A. P. E., Ashcroft, A. T. und Battle, P. D.: *A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas*. Catalysis Letters, 22(4):299–305, 1993.
- [235] Krasuk, J. H. und Smith, J. M.: *Kinetics of reduction of nickel oxide with CO*. AIChE Journal, 18(3):506–512, 1972.
- [236] Szekeley, J. und Lin, C. I.: *The reduction of nickel oxide disks with carbon monoxide*. Metallurgical Transactions B, 7(3):493–495, 1976.
- [237] Wentrcek, P., Wood, B. und Wise, H.: *The role of surface carbon in catalytic methanation*. Journal of Catalysis, 43(1-3):363–366, 1976.
- [238] Huang, Y. J. und Schwarz, J. A.: *The effect of catalyst preparation on catalytic activity*. Applied Catalysis, 30(2):239–253, 1987.
- [239] Galuszka, J., Chang, J. R. und Amenomiya, Y.: *Disproportionation of carbon monoxide on supported nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 68(1):172–181, 1981.
- [240] Rinaldi, A., Tessonier, J. P., Schuster, M. E., Blume, R., Girgsdies, F., Zhang, Q., Jacob, T., Abd Hamid, S. B., Su, D. S. und Schlögl, R.: *Dissolved carbon controls the initial stages of nanocarbon growth*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 50(14):3313–3317, 2011.

- [241] Bickel, J., Odendall, B., Eigenberger, G. und Nieken, U.: *Oxygen storage dominated three-way catalyst modeling for fresh catalysts*. Chemical Engineering Science, 160:34 – 53, 2017.

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

a. u.	arbitrary units
Abb.	Abbildung
ASTM	American Society for Testing and Materials
bzw.	beziehungsweise
ca.	annähernd
const.	konstant
CTK	chemical transient kinetics
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DIN	Deutsches Institut für Normung
et al.	et alii
FID	Flammenionisationsdetektor
FTR	full transient region
FTS	Fischer-Tropsch Synthese
GC	Gaschromatographie
Glg.	Gleichung
GZ	Grenzyklus
HTR	Hochtemperaturreaktor
ICP-OES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IWI	incipient wetness impregnation
MID	mass-ion detection
NFE	nukleare Fernenergie
norm.	normiert
PSRA	pulse surface reaction rate analysis
PtG	Power-to-Gas
PtM	Power-to-Methane
PtX	Power-to-X
QSS	quasi-steady-state
RDS	rate-determining step
RSS	relaxed steady state

s.	siehe
SEM	Sekundärelektronen-Multiplier
SNG	substitute natural gas
SSITKA	steady state isotopic transient kinetic analysis
TAP	temporal analysis of products
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TGA	thermogravimetrische Analyse
TOF	turn-over-frequency
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion
TPX	temperaturprogrammierte Untersuchung
vgl.	vergleiche
WGS	Wassergas-Shift
z.B.	zum Beispiel

Formelverzeichnis

α	Steigungswinkel in der Zustandsraumdarstellung	rad
α_{sen}	Sensitivitätsparameter	1
δ	Desorptionsfrequenz	s^{-1}
ΔH_{ad}	Adsorptionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{R}} H^{\circ}$	Standardreaktionsenthalpie	J mol^{-1}
ΔT	Temperaturerhöhung	K
Δt	Zeitintervall	s
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung	K
Δt_x	Zeitdifferenz zwischen Beginn und Ende im Bereich x	s
κ_{ad}	Verhältnis Adsorptionskapazität zu dosierter Stoffmenge	1
$\dot{\kappa}_{\text{ad}}$	Beanspruchung	s^{-1}
$\mu_{1,i}$	erstes zentrales Moment der Komponente i	s
$\mu_{2,i}$	zweites zentrales Moment der Komponente i	s^2
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	1
π	Kreiszahl	1
σ_i	Standardabweichung der Komponente i von $\mu_{1,i}$	s
θ	Bedeckungsgrad	1
θ_{ad}	Bedeckungsgrad der reagierenden Komponente	1

θ_{avg}	mittlerer Bedeckungsgrad im Grenzyklus	1
θ_i	Bedeckungsgrad mit Komponente i	1
θ_{max}	maximaler Bedeckungsgrad	1
θ_{MB}	Bedeckungsgrad aus transientser Materialbilanz	1
θ_{sorp}	Bedeckungsgrad aus Chemiesorptionsmessung	1
θ_{TPSR}	Bedeckungsgrad aus TPSR-Untersuchung	1
ξ	Reaktionslaufzahl	mol
Ξ	Adsorption bezüglich der Trägermasse des Katalysators	mol g ⁻¹
$\dot{\xi}$	zeitliche Änderung des Reaktionsfortschritts	mol s ⁻¹
A_i	Ausbeute der Komponente i	1
A_x	Signalfäche im Bereich x	a. u.
B	Element-Spezies-Matrix	1
$c_{p,i}$	isobare Wärmekapazität der Komponente i	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_{ad}	Energieänderung durch Adsorption	J mol ⁻¹
E_{des}	Energieänderung durch Desorption	J mol ⁻¹
E_i	Dichtefunktion der Komponente i	s ⁻¹
E_A	Aktivierungsenergie der Reaktion	J mol ⁻¹
$E_{A,\text{ad}}$	Aktivierungsenergie der Adsorption	J mol ⁻¹
$E_{A,\text{app}}$	auftretende Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
$E_{A,\text{des}}$	Aktivierungsenergie der Desorption	J mol ⁻¹
$E_{A,\text{kat}}$	Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion	J mol ⁻¹
F_i	Summenfunktion der Komponente i	1
$F_{i,\text{He}}$	Kalibrierungsverhältnis zwischen Komponente i und Helium	1
$f_{i,\text{He}}$	gemessenes Verhältnis zwischen Komponente i und Helium	1
f_p	Injektionsfrequenz	s ⁻¹
i	Intervall	1
I_i	Ionenstrom der Komponente i	A
$I_{i,\text{offset}}$	Offset des Ionenstroms der Komponente i	A
$I_{i,\text{roh}}$	Rohsignal des Ionenstroms der Komponente i	A
\bar{I}_i	Mittelwert des Ionenstroms der Komponente i	A
\tilde{I}_i	numerisches Integral des Ionenstroms der Komponente i	A s
k	Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹
k_{ad}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	Pa ⁻¹ s

$k_{i,ad}$	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i	s^{-1}
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante der Desorption	s^{-1}
$k_{i,des}$	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i	s^{-1}
$K_{eq,ad}$	Gleichgewichtskonstante der Adsorption	Pa^{-1}
K_k	Kisliuk-Parameter	1
L_s	molare Adsorptionsdichte	$mol\ m^{-2}$
M_i	Molekularmasse der Komponente i	$g\ mol^{-1}$
m_{kat}	Katalysatormasse	kg
$m_{Träger}$	Masse des Trägers	kg
N	Anzahl der Messpunkte	1
n_{ad}	Adsorptionskapazität des Katalysators	mol
$n_{i,ad}$	Adsorbierte Stoffmenge der Komponente i	mol
\dot{n}_{des}	Desorptionsstoffstrom	$mol\ s^{-1}$
\dot{n}_{ges}	Gesamtstoffmengenstrom	$mol\ s^{-1}$
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	$mol\ s^{-1}$
\dot{n}_{in}	Stoffmengenstrom in den Bilanzraum	$mol\ s^{-1}$
$\dot{n}_{i,in}$	Stoffmengenstrom der Komponente i in den Bilanzraum	$mol\ s^{-1}$
\dot{n}_{out}	Stoffmengenstrom aus dem Bilanzraum	$mol\ s^{-1}$
$\dot{n}_{i,out}$	Stoffmengenstrom der Komponente i aus dem Bilanzraum	$mol\ s^{-1}$
$n_{Edukt,i}$	Eduktäquivalente Stoffmenge bezogen auf Atomsorte i	mol
$n_{E,inert}$	inerte Stoffmenge des Edukts im Bilanzraum	mol
n_{ges}	Gesamtstoffmenge im Bilanzraum	mol
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
n_{IS}	Stoffmenge des internen Standards im Bilanzraum	mol
n_S	massenspezifische Adsorptionskapazität	$mol\ kg^{-1}$
n_{SL}	Stoffmenge in der Probenschleife	mol
$n_{SL,CO}$	Stoffmenge CO in der Probenschleife	mol
N_x	Anzahl der Pulse im Bereich x	1
p_i	Druck der Komponente i	Pa
P_i	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Komponente i	1
r	Reaktionsrate	s^{-1}
R	allgemeine Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
r_{ad}	Adsorptionsgeschwindigkeit	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$

$r_{\text{ad,max},i}$	maximale Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente i	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r_{app}	auftretende Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
$r_{\text{app,het}}$	auftretende heterogene Reaktionsgeschwindigkeit	mol/g/s
r_{avg}	mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Grenzyklus	s^{-1}
r_{des}	Desorptionsgeschwindigkeit	s^{-1}
r_{het}	heterogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
\vec{R}	Reaktionsvektor	mol s^{-1}
$\bar{r}_{\text{app,het}}$	mittlere auftretende heterogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
s	Sticking-Koeffizient	1
S	Signal	a. u.
s_0	konstanter Sticking-Koeffizient	1
0s	präexponentieller Faktor des Sticking-Koeffizienten	1
d	Kristallitdurchmesser	m
S_{des}	Signal durch Desorption	a. u.
S_i	Selektivität der Komponente i	1
S_x	Signal im Bereich x	a. u.
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
$t_{95,i}$	95%-Quantil der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Komponente i	s
$t_{\text{app},i}$	Zeitdifferenz zwischen Auftreten der Komponente i und $\mu_{1,\text{He}}$	s
T_{ref}	Referenztemperatur	K
t_{trans}	zeitliche Dauer eines transienten Zustands	s
$t_{\text{trans}95,i}$	Zeitdifferenz zwischen $t_{95,i}$ und $\mu_{1,\text{He}}$	s
TOF	Reaktionsrate	s^{-1}
U_{eq}	Gleichgewichtsumsatz	1
U_i	Umsatzgrad der Komponente i	1
\dot{V}_{STP}	Volumenstrom bei Standardbedingungen	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
V_{R}	Volumen des Bilanzraums R	m^3
w_i	Massenanteil der Komponente i	1
x_{ad}	Stoffmengenanteil des Adsorptivs	1
$X_{i,\text{ad}}$	Adsorptionsanteil des Komponente i	1
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	1

$x_{i,\text{in}}$	Stoffmengenanteil der Komponente i am Einlass des Bilanzraums	1
$x_{i,\text{R}}$	Stoffmengenanteil der Komponente i im Bilanz- raum R	1