

Simulation der katalytischen Methangaskonversion an Platin

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Markus Wolf

aus Stuttgart

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Warnatz

Prof. Dr. E. Dinjus

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2000

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen

Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg

2000

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Markus Wolf
aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2000

T h e m a

Simulation der katalytischen Methangaskonversion an Platin

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. E. Dinjus

„There is no need for these hypotheses to be true, or even to be at all the truth; rather, one thing is sufficient for them - that they should yield calculations which agree with the observations.”

(aus dem Vorwort von Andreas Osiander zu Kopernikus „De revolutionibus”)

„Zu jeder Regel, sei sie noch so grundlegend oder notwendig für die Wissenschaft, gibt es Umstände, unter denen es angezeigt ist, die Regel nicht nur zu mißachten, sondern ihrem Gegenteil zu folgen.”

(aus „Anything goes” von Paul Feyerabend)

Kurzfassung der Dissertation

Angesichts der zur Neige gehenden weltweiten Erdölressourcen und der Tatsache, daß das Erdöl nicht nur als Energieträger sondern auch als Rohstoffbasis in der chemisch-pharmazeutischen Industrie dient, rücken mögliche Alternativen in den Mittelpunkt des Interesses. Erdgas mit seinem Hauptbestandteil Methan stellt eine solche Alternative dar. Aufgrund der großen Bedeutung die dem Erdöl als Rohstoffpool zukommt, beschäftigte sich diese Arbeit mit der katalytischen Konversion von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen (C_{2+}).

Katalytische Verfahren zur Konversion von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen (C_{2+}) lassen sich grundsätzlich unterteilen in die sauerstofffreie Konversion (dehydrierende Kopplung oder „ Non-Oxidative Conversion of Methane“, kurz: NOCM) und die sauerstoffhaltige Konversion („ Oxidative Conversion of Methane“ , kurz: OCM). Während bei letzteren die Produktausbeuten (CH_4 -Umsätze) wesentlich höher sind als im sauerstofffreien Fall, liegen die Produktselektivitäten bzgl. der favorisierten höheren Kohlenwasserstoffe bei der sauerstofffreien Konversion zumeist bei über 90%. Die Selektivitäten der OCM-Verfahren bzgl. höherer Kohlenwasserstoffe sind verglichen damit bescheiden. Das Hauptprodukt der OCM-Verfahren ist, je nach Reaktionsbedingung und Katalysator, Synthesegas, was in einem katalytischen Folgeschritt mittels Fischer-Tropsch-Verfahren in höhere Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann.

Der Vorteil der sauerstofffreien Methankonversion (NOCM) im Vergleich zur partiellen Oxidation (OCM) ist ihre große C_{2+} -Selektivität, ihr größter Nachteil der zu geringe CH_4 -Umsatz (10% gilt als guter Wert [18]). Aus ökonomischer Sicht wäre der NOCM-Prozeß erst ab 50 % Methanumsatz rentabel.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs „Reaktive Strömungen“ wurden Arbeiten zur Steuerungsoptimierung katalytisch chemischer Prozesse aufgenommen. Die Voraussetzung für die Prozeßoptimierung ist eine detaillierte Kenntnis der prozeßrelevanten Reaktionen. Im Fall der sauerstofffreien Methankonversion sind dies ausschließlich Oberflächenreaktionen. Gasphasenreaktionen sind erst bei wesentlich höheren Temperaturen von Bedeutung, bei denen die Oberfläche im sauerstofffreien Fall längst mit Graphit vergiftet wäre.

Das Anliegen dieser Arbeit ist es, ein kinetisches Modell zu formulieren, das versucht, so knapp wie möglich und so ausführlich wie nötig, die C_1 - und C_2 -Reaktionen an der Platinoberfläche, basierend auf Elementarreaktionen, schrittweise nachzuzeichnen und somit eine der Voraussetzungen zur Steuerungsoptimierung der sauerstofffreien Methankonversion zu erfüllen. Der so erstellte Mechanismus soll in der Lage sein, experimentelle Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wiederzugeben. Der erfolgreichen Evaluierung eines C_2 -Kohlenwasserstoffmechanismus auf Platin anhand experimenteller Daten, soll eine modulartige Erweiterung um die für Verbrennungsvorgänge wichtige O-,H-, CO- und CO_2 -Chemie folgen.

Die zur Beschreibung katalytischer Umsetzungen auf Metalloberflächen verwendeten mathematischen Modelle erfordern die numerische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen. Die Simulation der katalytischen Prozesse erfolgte mit einem Programm,

das auf dem Modell einer Staupunktströmung beruht und eine eindimensionale Gasphase mit einer nulldimensionalen reaktiven Katalysatoroberfläche unter Berücksichtigung von Transporterscheinungen wie Diffusion und Konvektion verknüpft.

Der Schlüssel zur erfolgreichen Aufstellung eines C₂-Oberflächenmechanismus an Platin für den sauerstofffreien Fall, der in der Lage ist die experimentellen Daten wiederzugeben, liegt zum einen in der Wahl des Methanhaftkoeffizienten auf Platin und zum anderen in der adäquaten Beschreibung des funktionalen Verhaltens der sich rasch abscheidenden Kohlenstoffschicht.

Die beiden in der Arbeit vorgestellten „sauerstofffreien“ Modelle können die von Belgued et al. bei atmosphärischem Druck ermittelten „experimentellen“ Ergebnisse qualitativ gut reproduzieren. In quantitativer Hinsicht zeigen sich allerdings Unterschiede, die auf die unterschiedliche Beschreibung der Kohlenstoffschicht bzgl. Zusammensetzung und Verhalten (Dynamik im Reaktionsverlauf) zurückzuführen ist.

Simulationen mit dem bei 1 bar evaluierten kinetischen Modell bei höheren Drücken und/oder kleinen Strömungsgeschwindigkeiten zeigen außerdem, daß Steigerungen des Methanumsatzes, bei gleichzeitig hoher C₂₊-Selektivität, im Wechselspiel von Transport und Kinetik zu erwarten sind.

Die Erweiterung des so evaluierten C₁-, C₂-Mechanismus um O-, H-, CO- und CO₂-Oberflächenreaktionen an Platin, zusammengefügt zu einem kombinierten Mechanismus, liefert nicht nur bei den Zündungsrechnungen zur partiellen Oxidation von Methan und Ethan gute, sondern auch bzgl. Umsatz und Selektivitäten (in Zusammenarbeit mit D.K. Zerkle et al., Los Alamos National Laboratory) zufriedenstellende Ergebnisse. Abweichungen im Vergleich zum Experiment sind v.a. auf das unvollständige Detailwissen über die verschiedenen Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche, sowohl was Ausmaß ihrer Bildung als Einfluß auf das Prozeßgeschehen betrifft, zurückzuführen. Die detaillierte Modellierung solcher Prozesse wird dadurch erheblich erschwert. Eine Alternative besteht im Ausweichen auf Globalreaktionen bzw. im Umschreiben der tatsächlichen Situation mittels aufeinander abgestimmter Elementarreaktionen. Obwohl man im Falle der sauerstofffreien Konversion auf ähnliche Unsicherheiten bzgl. der Rolle des Kohlenstoffs im Prozeßgeschehen stößt, scheint man dort einen Schritt weiter zu sein, indem man zumindest die häufigsten C-Modifikationen und deren Bedeutung für den Prozeß kennt. Neue Befunde zu Zahl und Art der in den katalytischen Verbrennungsprozessen involvierten Sauerstoffspezies, sowie deren generellen Einfluß auf das Adsorptionsgeschehen, sollten die zukünftige Modellierung erleichtern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	14
2.1	Erhaltungsgleichungen	14
2.1.1	Kontinuitätsgleichung	15
2.1.2	Bilanz für die Teilchenmassen	16
2.1.3	Impulserhaltung	16
2.1.4	Energieerhaltung	17
2.1.5	Zustandsgleichung	17
2.2	Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze	18
2.2.1	Massenströme an der Phasengrenze	19
2.2.2	Temperatur an der Phasengrenze	19
2.2.3	Oberflächenbedeckung	20
2.3	Transportprozesse	21
2.3.1	Diffusion	21
2.3.2	Viskosität	23
2.3.3	Energietransport	24
2.4	Thermodynamische Größen	24
2.4.1	Thermochemie in der Gasphase	24
2.4.2	Thermochemie an der Oberfläche	26
2.5	Reaktionskinetik	30
2.5.1	Reaktionen in der Gasphase	30
2.5.2	Heterogene Reaktionen	31
2.5.3	Reaktionsmechanismen an Oberflächen	33
2.6	Staupunktströmung	34
2.6.1	Randbedingungen	36

2.6.2	Ortsdiskretisierung	37
2.6.3	Lösungsverfahren	38
2.6.4	Sensitivitätsanalyse	38
2.6.5	Struktur des Programmpaketes	39
3	C₁-, C₂-Chemie an der Platinoberfläche	41
3.1	Thermodynamische Grundlagen	41
3.2	Kinetische Grundlagen	44
3.2.1	Grenzen des BOC-MP Verfahrens	45
3.3	Experimentelle Grundlagen	49
3.3.1	Kohlenstoffschicht	51
3.3.2	Messungen zum Methanumsatz an Platin	54
4	Ergebnisse	58
4.1	Kohlenwasserstoffmodell I	58
4.1.1	Isolobalprinzip	60
4.1.2	Modellannahmen	62
4.1.3	Resultate	65
4.1.4	Diskussion	71
4.2	Kohlenwasserstoffmodell II	72
4.2.1	Modellannahmen	73
4.2.2	Resultate und Diskussion	80
4.2.3	Simulation für hohe Drücke	87
4.3	Sauerstoffhaltige Methankonversion	91
4.3.1	Modellannahme	94
4.3.2	Resultate und Diskussion	98
4.3.3	Zusammenfassung und Ausblick	103
5	Anhang	120
5.1	Anhang.A	120
5.2	Mechanismen	122
5.2.1	B I: Kohlenwasserstoffmodell I	122
5.2.2	B II: Kohlenwasserstoffmodell II	126
5.2.3	C: Methanoxidation	129

Kapitel 1

Einleitung

Die westlichen Industriegesellschaften in Mitteleuropa und Nordamerika verdanken ihren heutigen industriell erwirtschafteten Wohlstand zum größten Teil der Bereitstellung preiswerter und in großen Mengen vorhandener Energie. Seit Beginn der Industriellen Revolution in Großbritannien, gekennzeichnet v.a. durch die Erfindung der Dampfmaschine, und nachfolgend in Mitteleuropa war Kohle die Basis für die Energie- und Rohstoffgewinnung gewesen. Die Massenproduktion des Automobils und die Erweiterung der Produktpalette in der chemisch-pharmazeutischen Industrie erzwangen eine Verschiebung der Energie- und Rohstoffbasis von der Kohle zum Erdöl, siehe Abbildung 1.1.

Eine weiterhin rapide wachsende Weltbevölkerung (Prognosen der Vereinten Nationen, ausgehend von unterschiedlichen Wachstumsbedingungen, gehen für das Jahr 2050 von 9,8 bis 11,9 Milliarden Menschen aus [1]) verlangt die Verbesserung ihrer materiellen Lebensgrundlagen; eine Forderung die beinahe automatisch in eine bessere Verfügbarkeit preiswerter Energie mündet. Überbevölkerung und Wohlstandsmehrung führen zu einem steigenden Bedarf an Energie, der Umkehrschluß allerdings, daß die vermehrte Bereitstellung billiger Energie zu weiterhin steigendem Wohlstand führt, stößt an seine Grenzen [2]. Die Grenzen des Wachstums sind heute schon in einer Vielzahl von Umweltproblemen sichtbar, deren Ausmaß und Relevanz in der Zukunft sicher noch zunehmen werden. Die fossile Energiewirtschaft ist repräsentativ für unsere heutige Lebens- und Wirtschaftsweise und den damit verbundenen Raubbau an der Natur. Die globalen Randbedingungen für den Energieverbrauch sind:

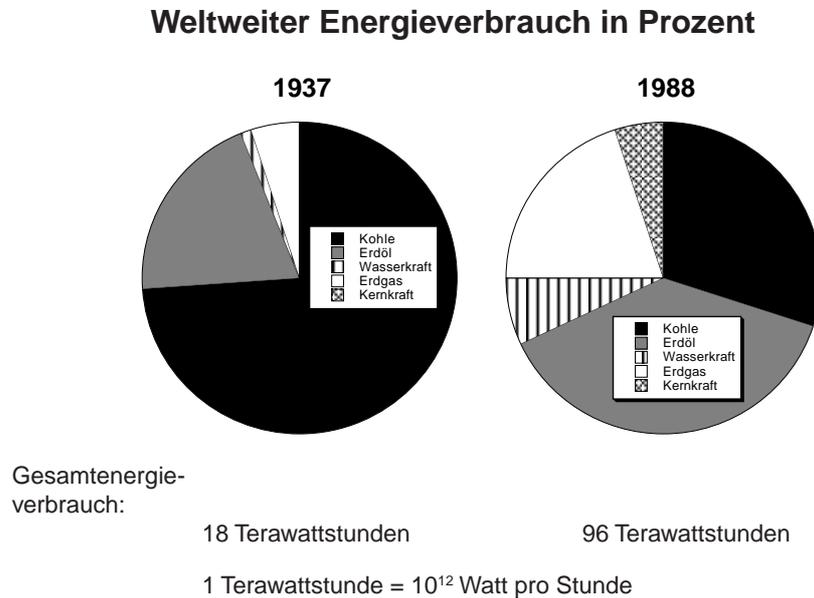


Abbildung 1.1: Entwicklung des Weltenergieverbrauchs.

- das Wachstum der Weltbevölkerung,
- globale Umweltaspekte des Energieverbrauchs,
- die Vorräte des jeweiligen Energierohstoffs und der Aufwand für dessen Erschließung.

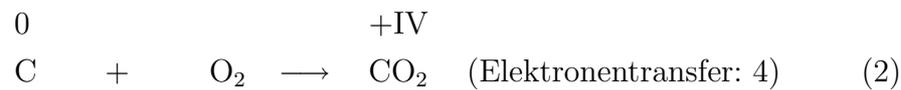
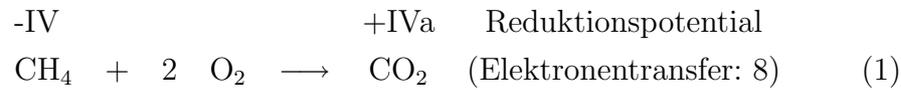
Die weltweite Energieversorgung wird zu 75%, in Deutschland zu 88%, über fossile Energieträger gedeckt [3]. Die Graphik 1.1 zeigt den Anteil der einzelnen Energieträger an der Gesamtversorgung. Die Verbrennung fossiler Energieträger verursacht eine Vielzahl von Umweltproblemen, die eine simple Übertragung des heutigen wirtschaftlichen status quo auf Wachstumsregionen der dritten Welt als eher unwahrscheinlich erscheinen läßt. Betrachtet man nur einen umweltrelevanten Aspekt im Zusammenhang mit fossilen Brennstoffen, beispielsweise das CO₂-Problem, läßt sich die Schlußfolgerung ziehen: Langfristig erscheint es sinnvoll, den Energiemix, dessen sich die Volkswirtschaften weltweit bedienen, verstärkt an

Energieträger	kg CO ₂ / kg SKE	in Prozent, gemessen an 1 SKE	Heizwerte in kg SKE / kg Brennstoff
Braunkohle	3.25	121	0.34-0.44
Steinkohle	2.68	100	0.92-1.09
Mineralöl	2.30	88	1.36-1.43
Erdgas	1.50	58	1.22

Tabelle 1.1: Relative Freisetzung von CO₂ für verschiedene fossile Brennstoffe [5].
1 SKE = 1 Steinkohleneinheit = $3 \cdot 10^7$ J

“alternativen Energiequellen”, wie beispielsweise Solar-, Wind- und Wasserenergie, auszurichten und gleichzeitig die weitere Ausschöpfung des immensen Energieeinsparpotentials voranzutreiben [4]. Kurzfristig scheint es hingegen geboten, im Rahmen der Versorgung mit fossilen Energieträgern einen höheren Erdgasanteil an der Grundversorgung zu fördern, wie nachfolgende Erläuterungen verdeutlichen sollen. Kohlendioxid erlangte im Verlauf der letzten Jahre besondere Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit dem Treibhauseffekt. Der Grund hierfür ist sein - bedingt durch anthropologische Aktivitäten - unverhältnismässig starker Anstieg in der Atmosphäre. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe hat seit Beginn der Industrialisierung die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre um ca. 30% ansteigen lassen [6]. Die Verbrennung eines Kilogramms reinen Kohlenstoffs erzeugt ca. 3.7 kg Kohlendioxid plus Energie. Da die verschiedenen fossilen Energieträger mitunter sehr heterogen zusammengesetzt sind, ergibt sich bei ihrer vollständigen Verbrennung ein höchst unterschiedliches Bild in Bezug auf die freigesetzte Menge an CO₂, wie Tabelle 1.1 zeigt. Erdgas, das zum größten Teil aus Methan besteht, ist bei gleicher bzw. höherer Heizleistung der sauberste fossile Brennstoff. Der Grund hierfür liegt im größeren Reduktionspotentials des Methans gegenüber Sauerstoff (Verbrennung) begründet. Im Methan besitzt der Kohlenstoff die formale Oxidationsstufe $-IV$, im Erdöl hingegen liegt ein heterogenes Gemisch aus Kohlenwasserstoffen vor, gesättigte und ungesättigte Verbindungen, in denen die Oxidationsstufe des Kohlenstoffs zwischen $-II$ und $+III$ variiert, in der Kohle liegt Kohlenstoff elementar, d.h. in der Oxidationsstufe 0, vor. Bei der vollständigen Verbrennung wird die jeweilige Kohlenstoffkonfiguration in CO₂, das Kohlenstoff in der Oxidationsstufe $+IV$ enthält, überführt.

Untenstehendes Reaktionsschema verdeutlicht den Aspekt der Oxidationsstufe bzw. des Reduktionspotentials: Die Effizienz des Erdgases bei der Verbrennung



und seine relative Umweltverträglichkeit im Vergleich mit anderen fossilen Energieträgern erklären die seit Jahren ansteigende Nachfrage nach diesem Energieträger. Ein anderer Grund liegt in den weltweit größeren Vorratskapazitäten, im Vergleich zum Erdöl, begründet. In Tabelle 1.2 sind die Weltvorräte an fossiler Energie zusammengestellt: Die weltweit größten Vorräte liegen zweifelsohne in

Energieträger	derzeitiger jährlicher Verbrauch in GtSKE	in Jahren (sicher)	in Jahren (geschätzt)
Öl	4.0	202	154
Gas	2.6	167	250
Braunkohle	0.7	128	702
Steinkohle	2.5	617	5509

Tabelle 1.2: Weltvorräte an fossiler Energie, nach einer Neubewertung der Bundesanstalt für Geowissenschaften [5]. Angaben in GtSKE, 1 GtSKE = $3 \cdot 10^{19}$ J.

Form von Kohle vor. Nicht berücksichtigt sind die Methanhydratvorkommen der Tiefsee. Erste Schätzungen gehen davon aus, daß diese Vorkommen größer sein könnten als die Summe an Vorräten aller übrigen fossilen Energieträger [7].

Ein bereits heute größerer Anteil alternativer Energieträger am Energiemix könnte zur Streckung der Vorräte an Erdöl und Erdgas führen, die nicht nur die Grundlage der Energieversorgung, sondern auch der Rohstoffversorgung bilden. Das Erdöl liefert als heterogenes Gemisch ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen, die die Grundlage für zahlreiche weiterführende Umsetzungen bilden, woraus sich schrittweise die heutige Produktpalette der chemisch-pharmazeutischen Industrie erschließt. Die wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie

sind Ethylen und Propylen. Die Nachfrage nach diesen beiden kleinsten ungesättigten Verbindungen ist größer als ihr natürliches Vorkommen im Erdöl, weshalb ein großer Teil heute mittels Cracking aus schwereren Erdöldestillaten gewonnen wird. Eine nachhaltige Alternative zum Kohlenwasserstoffpool des Erdöls bieten pflanzliche Ressourcen (Raps, C₄-Pflanzen etc.) [4]. Die beiden fossilen Alternativen zum Erdöl, Erdgas und Kohle, müssen zuerst einmal in höhere Kohlenwasserstoffe überführt werden, um als Grundchemikalien verfügbar zu sein. Methan, das den Hauptbestandteil des Erdgases bildet, ist ein sehr stabiles und deshalb reaktionsträges Molekül. Es wird fast ausschließlich zur Energieerzeugung verbrannt, da die Oxidation eine der wenigen exothermen Reaktionen des Methans darstellt, während die Mehrzahl anderer Reaktionen endotherm verläuft.

Die Verbrennung von Methan liefert vorwiegend oxidierte Produkte wie CO und das klimaschädigende CO₂, lediglich in Spuren erhält man höhere Kohlenwasserstoffe, die unter den Bedingungen der Verbrennung gleichsam vollständig oxidiert und in CO₂ überführt werden. Zur Minderung der Energie, die erforderlich ist, um das reaktionsträge CH₄ zu aktivieren, setzt man Katalysatoren ein. Katalysatoren sind Materialien, die zwar nicht das thermodynamische Gleichgewicht einer Reaktion beeinflussen können, d.h. die Stabilität von Produkten und Edukten langfristig zu ändern vermögen, die aber die Aktivierungsenergie einer Reaktion senken können, sei es durch Stabilisierung des Übergangszustandes oder durch die kurzfristige Destabilisierung von Produkt oder Edukt. Die katalytische Verbrennung von CH₄ bietet daher eine weniger energieaufwendige Alternative zur homogenen Verbrennung (geringere Prozeßtemperaturen).

Zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Umsetzung von Methan bieten sich drei Wege an:

- die sauerstoffhaltige Umsetzung von Methan (engl.: OCM = Oxidative Coupling of Methane):
 - indirekt via Synthesegas in den sogenannten Fischer-Tropsch- Prozessen, Reaktion (1) und (2a) in Tabelle 1.3 .
 - direkt mittels partieller Oxidation von CH₄, Reaktion (2b) in Tabelle 1.3.
- Sauerstofffreie Methangaskonversion, die auch als dehydrierende Kopplung bezeichnet wird, Reaktion (3) in Tabelle 1.3 .

In der Vergangenheit standen v.a. die sauerstoffhaltigen Umsetzungen im Vordergrund wissenschaftlicher Bemühungen, sowohl die Fischer-Tropsch- Prozesse, als auch die Partielle Oxidation. In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden katalytischen Umsetzungen zusammengefaßt: Die Fischer-Tropsch-Prozesse sind dadurch cha-

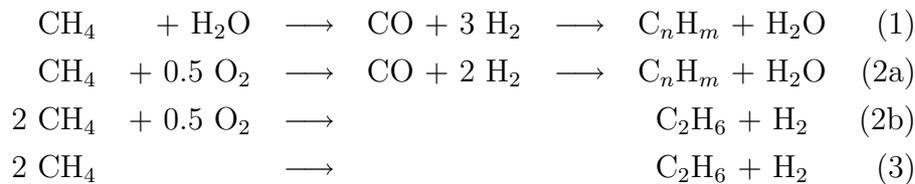


Tabelle 1.3: Reaktionsschema möglicher Umsetzungen.

rakterisiert, daß zunächst Methan oder Kohle in Synthesegas überführt wird, aus welchem in einem zweiten katalytischen Schritt Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden, Reaktion (1) und (2a) in Tabelle 1.3. Der Begriff Synthesegas umfaßt alle möglichen CO/H₂ -Mischungsverhältnisse; zusammen mit der Art des verwendeten Katalysators bestimmt es maßgeblich die Produktzusammensetzung der Fischer-Tropsch-Prozesse.

Die Erzeugung von Synthesegas mittels partieller Oxidation von Methan [8], Reaktion (2a) in 1.3, nutzt beispielsweise große Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor bzw. kurze Kontaktzeiten an der Katalysatoroberfläche (im Bereich von 5 ms) um hohe Umsätze und Selektivitäten bzgl. Synthesegas zu erreichen, z.B. jeweils über 90% an Rh/Al₂O₃ -Katalysatoren [9,10]. Die kurzen Kontaktzeiten an der Katalysatoroberfläche sind notwendig, um eine vollständige Weiteroxidation zum CO₂ zu vermeiden. Leider entstehen bei der partiellen Oxidation von Methan die gewünschten Kohlenwasserstoffe nur in kleinen Mengen, Reaktion (2b), so daß auch hier eine direkte Prozeßführung bislang ökonomisch uninteressant erscheint und nur der Umweg via Synthesegas bleibt. Die Umsetzungen des Methans mit Sauerstoff (OCM, engl. Oxidative Coupling of Methane) sind allesamt thermodynamisch erlaubt [11] (exotherm, die vollständige Verbrennung setzt beispielsweise circa 802 kJ/mol frei). Man würde also eine direkte Umsetzung des Methans in höhere Kohlenwasserstoffe (C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ etc., abgekürzt mit C₂₊) erwarten. In Abbildung 1.2 kann man am Beispiel von Metalloxydkatalysatoren (im Falle von Metallkatalysatoren ergibt sich kein abweichendes Verhalten) den Zusammenhang zwischen Umsatz und Selektivität bzgl.

höherer Kohlenwasserstoffe, aufgetragen gegen das CH_4/O_2 -Mischungsverhältnis, betrachten. Je sauerstoffhaltiger (magerer) das Gemisch ist, desto exothermer

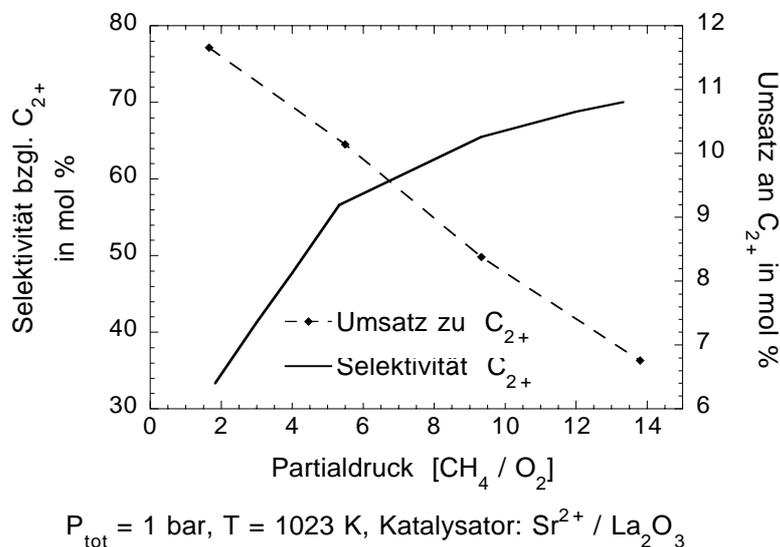


Abbildung 1.2: Umsatz versus Selektivität. [13]

verläuft die Reaktion und desto größer ist der Anteil der oxidierten Produkte. Je sauerstoffärmer (fetter) das Gemisch ist, desto weniger exotherm verläuft die Reaktion, desto geringer der Umsatz, aber umso größer die Selektivität bzgl. der Kohlenwasserstoffe. Die sauerstoffhaltige Umsetzung des Methans, OCM, an Katalysatoren, zumeist an Metalloxiden, wurde in den zurückliegenden Jahrzehnten von zahlreichen Gruppen weltweit intensiv bearbeitet; eine Übersichtsarbeit dazu bietet Baerns et al. [12].

Im Falle der sauerstofffreien Umsetzung oder “dehydrierenden Kopplung”, in Fig. 1.2 wäre dies der Grenzfall am rechten Ende der Abszisse, ist der Prozeß endotherm. Bislang haben sich nur wenige Arbeitsgruppen detaillierter mit der sauerstofffreien katalytischen Umsetzung von Methan (NOCM, engl. Non-Oxidative Coupling of Methane) beschäftigt [14–17]. In einem Übersichtsartikel von Guzzi und van Santen [11] wird der aktuelle Stand der NOCM und der Kohlenwasserstoffchemie auf Metalloberflächen referiert.

Aufgrund der wesentlich niedrigeren Umsätze im Vergleich zu den OCM Verfahren, (als guter Wert gilt 10% des eingesetzten Methans [18]) stieß die NOCM auf wenig ökonomisches Interesse, obgleich die erreichte Selektivität in Bezug auf Kohlenwasserstoffe zumeist über 90% liegt. Die weitaus höheren Umsätze

der OCM Verfahren, sie liegen über den als Wirtschaftlichkeitskriterium angesetzten 50%, haben den Nachteil, daß ihre Selektivitäten bzgl. der Kohlenwasserstoffe verschwindend klein sind; diese treten im Produkt nur in Spuren auf, während das Hauptprodukt, je nach Prozeß, in Form von CO oder CO₂ vorliegt. Trotzdem ist es derzeit wirtschaftlich interessanter, mittels partieller Oxidation erzeugtes Synthesgas in einem weiteren Schritt katalytisch in Kohlenwasserstoffe zu überführen, als sauerstofffreie Verfahren zum Einsatz zu bringen. Auch im Falle der sauerstofffreien Umsetzung von Methan handelt es sich um einen zweistufigen Prozeß, in dessen erstem Schritt reines Methangas über den Katalysator geleitet wird, was zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und einer heterogen zusammengesetzten Kohlenstoffschicht (engl.: carbonlayer oder carbonaceous layer) auf der Katalysatoroberfläche führt. In einem zweiten Schritt wird dann reines Wasserstoffgas über die partiell mit einer Kohlenstoffschicht bedeckte Katalysatoroberfläche geleitet, was die weitere Freisetzung von Kohlenwasserstoffen und die Regeneration der Katalysatoroberfläche (Beseitigung der Kohlenstoffschicht) bewirkt [15, 16].

Da es sich bei technisch-katalytischen Prozessen mindestens um Zweiphasensysteme (fest-flüssig, fest-gasförmig) handelt, hier im Falle des Methans um das System fest-gasförmig, werden Umsatz und Produktselektivität nicht nur durch die jeweilige Kinetik in der Gasphase und an der Oberfläche bestimmt, sondern auch durch den Austausch zwischen den Phasen, also durch Transportphänomene (z.B. Diffusion und Konvektion). Gerade in diesem Wechselspiel zwischen Kinetik und Transport liegt ein Optimierungspotential, das die NOCM -Verfahren ökonomisch interessant machen könnte durch die Steigerung der bislang geringen CH₄-Umsätze und gleichzeitigem Erhalt der hohen C₂₊ -Selektivitäten.

Zur Optimierung von Reaktionsbedingungen und -abläufen muß man allerdings erst einmal eine detaillierte Vorstellung davon haben, welche physikalische Phase den Prozeß unter den gegebenen Bedingungen dominiert, welche Rolle der Transport spielt und wie das Geschehen auf molekularer Ebene abläuft. Während beide Verfahren, OCM und NOCM, im technischen Betrieb bei hohen Drücken ablaufen bzw. ablaufen sollten, zumindest aber bei Normaldruck, sind die Temperaturbedingungen unterschiedlich:

Im Falle der OCM-Verfahren ergibt sich eine Art Temperaturminimum; die Prozesse werden meist bei über 1000 K gefahren, um die dann höhere Haftwahr-

scheinlichkeit des Methans auszunutzen.

Im Falle der NOCM-Verfahren existiert ein Temperaturmaximum bei ca. 650-700 K, welches auf die bei dieser Temperatur verstärkt einsetzende Graphitbildung des sich abscheidenden Kohlenstoffs zurückzuführen ist und die Vergiftung des Katalysators zur Folge hat.

Die vorliegende Arbeit versucht mit Hilfe der mathematischen Modellierung heterogener Reaktionssysteme in Form eindimensionaler instationärer Modelle und im Vergleich mit dem Experiment zur Klärung nachfolgender Fragen beizutragen:

- Gibt es Möglichkeiten die hohen Selektivitäten der NOCM Prozesse auszunutzen und gleichzeitig die Umsätze zu steigern?
- Die Voraussetzung für eine Optimierung ist die Kenntnis des molekularen Geschehens an der Katalysatoroberfläche (in dieser Arbeit Platin) unter mindestens atmosphärischem Druck (1 bar). Welches sind unter den gegebenen Bedingungen die elementaren Abbau- und Isomerisierungsreaktionen von Alkanen und Alkenen an der Platinoberfläche?
- Wie unterscheiden sich die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche bei Anwesenheit von Sauerstoff?

Die Beantwortung dieser Fragen erforderte die Zusammenstellung eines in sich konsistenten Reaktionsmechanismus auf Platin, der mindestens C_1 - und C_2 -Spezies und deren Isomerisierungsprodukte umfaßt. Eine Modellierung, die einen universeller Reaktionsmechanismus (unabhängig von spezifischen Prozeßbedingungen und -umsetzungen) zum Ziel hat, erfordert eine Beschreibung der molekularen Vorgänge in Form von Elementarreaktionen. Die Kinetik der Gasphase und an der Oberfläche wird durch Elementarreaktionen wiedergegeben. Zur Formulierung von Elementarreaktionen wurden die Bildungsenthalpien der im Mechanismus auftretenden Oberflächenspezies unter Standardbedingungen berechnet. Die so berechneten thermodynamischen Daten bilden die Grundlage für die Modellierung der Oberflächenkinetik. Das der Modellierung zugrunde liegende physikalische Modell des Reaktors ist das Modell einer Staupunktströmung auf eine reaktive Katalysatoroberfläche. Die hierbei auftretende Strömung ist laminar. Der Stofftransport in der Gasphase sowie zwischen Gas und Oberfläche wird durch ein molekulares Transportmodell erfaßt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Erhaltungsgleichungen

Mathematisch werden reaktive Strömungen durch ein System von *Erhaltungsgleichungen* beschrieben [19, 20]. Erhaltungsgleichungen für *extensive Größen* lassen sich durch die Bilanzierung der entsprechenden physikalischen Größen ueber ein Volumengebiet herleiten und haben deshalb eine einheitliche Struktur, die im folgenden entwickelt wird.

Betrachten wir eine beliebige extensive (mengenartige) Größe F (z. B. Masse, Impuls, Energie) im Volumenelement Ω , das durch den Rand $\partial\Omega$ begrenzt wird (Abb. 2.1). Die Menge von F im Volumenelement Ω läßt sich aus der zugehörigen Dichte $f(\vec{r}, t)$ durch Integration berechnen:

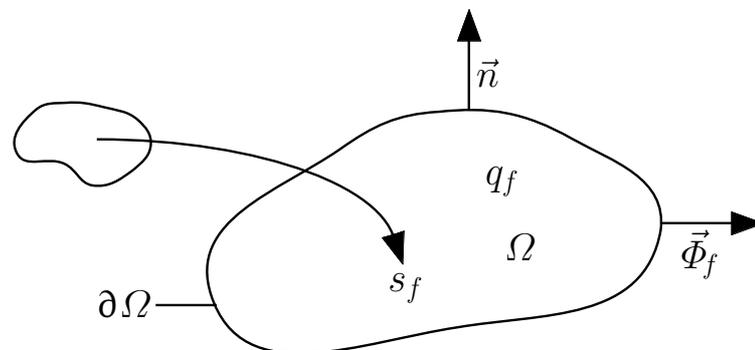


Abbildung 2.1: Änderung der extensiven Größe F im Volumenelement Ω .

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t) dV. \quad (2.1)$$

Eine Änderung von F im Volumenelement Ω kann durch drei Prozesse erfolgen:

- Änderung durch einen Fluß $\vec{\Phi}_f \vec{n} dA$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$. Dabei ist \vec{n} der Normalenvektor auf die Oberfläche des Volumenelements und dA ein differentielles Oberflächenelement,
- Änderung durch Produktion q_f im Innern des Volumenelements Ω ,
- Änderung durch Fernwirkung s_f von außerhalb des Volumenelements Ω .

Für die zeitliche Änderung von F ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV \\ &= - \int_{\Omega} \operatorname{div} \vec{\Phi}_f dV + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hierbei wurde der *Gauß'sche* Integralsatz verwendet. Die lokale Änderung von $f(r, t)$ ist dann gegeben durch:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{\Phi}_f + q_f + s_f. \quad (2.3)$$

Als Erhaltungsgrößen bezeichnet man solche Größen, bei denen keine Produktionsterme auftreten ($q_f = 0$).

2.1.1 Kontinuitätsgleichung

Die Gesamtmasse m ist eine Erhaltungsgröße und damit verschwindet der Quellterm q in Gleichung (2.3). Die Massenstromdichte $\vec{\Phi}_m = \rho \vec{v}$ ergibt sich aus dem Produkt der Massendichte ρ und der lokalen Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} . Fernwirkungsterme treten nicht auf. Man erhält damit aus Gleichung (2.3) die *Kontinuitätsgleichung*:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.4)$$

2.1.2 Bilanz für die Teilchenmassen

Im Gegensatz zu der Gesamtmasse m sind die Einzelmassen m_i der im Reaktionssystem vorhandenen Spezies i keine Erhaltungsgrößen; es tritt ein chemischer Quellterm $q_{m_i} = \dot{\omega}_i M_i$ auf. Er beschreibt die Umwandlung von Spezies aufgrund chemischer Reaktionen; $\dot{\omega}_i$ ist dabei die molare Bildungsgeschwindigkeit und M_i die molare Masse der Teilchensorte i . Die Massendichte der Teilchensorte i mit dem Massenbruch Y_i ist gegeben durch $\rho_i = \rho Y_i$.

Die lokale Strömungsgeschwindigkeit \vec{v}_i setzt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit des Massenschwerpunktes \vec{v} (Konvektion) und der Diffusionsgeschwindigkeit \vec{V}_i der Spezies i zusammen. Die Gesamtstromdichte kann damit als $\vec{\Phi}_{m_i} = \rho Y_i (\vec{v} + \vec{V}_i)$ geschrieben werden. Ein Fernwirkungsterm tritt nicht auf. Mit $\vec{j}_i = \rho_i \vec{V}_i$ als Diffusionsstromdichte folgt mit Gleichung (2.3)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i. \quad (2.5)$$

2.1.3 Impulserhaltung

Der Impuls $m\vec{v}$ mit der zugehörigen Impulsdichte $\rho\vec{v}$ ist eine Erhaltungsgröße; der Produktionsterm in Gleichung (2.3) verschwindet. Gravitation verursacht einen Fernwirkungsterm, der durch $s_{m\vec{v}} = \rho\vec{g}$ gegeben ist, mit \vec{g} als Fallbeschleunigung. Die Impulsstromdichte $\vec{\Phi}_{m\vec{v}}$ setzt sich aus Konvektion $\rho\vec{v} \otimes \vec{v}$ und aus einem Anteil $\bar{\bar{p}}$ zusammen, der durch Druck- und Reibungskräfte hervorgerufen wird [19–21]:

$$\vec{\Phi}_{m\vec{v}} = \rho\vec{v} \otimes \vec{v} + \bar{\bar{p}}. \quad (2.6)$$

Dabei ist $\vec{v} \otimes \vec{v}$ als dyadisches Produkt zweier Vektoren zu verstehen. Der Drucktensor $\bar{\bar{p}}$ läßt sich in zwei Anteile zerlegen, einen für den hydrostatischen Druck p und einen viskosen Anteil $\bar{\bar{\Pi}}$, der den Impulsfluß von einem Ort höherer zu einem Ort niedriger Geschwindigkeit aufgrund der Zähigkeit des Fluids beschreibt:

$$\bar{\bar{p}} = p\bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}} \quad (2.7)$$

mit $\bar{\bar{E}}$ als Einheitstensor. Mit Gleichung (2.3) folgt dann die Impulserhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{p}} = \rho\vec{g}. \quad (2.8)$$

2.1.4 Energieerhaltung

Die Gesamtenergie E des Systems ist eine Erhaltungsgröße, die sich aus innerer, kinetischer und potentieller Energie zusammensetzt. Damit ergibt sich die Gesamtenergiedichte zu

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2}\rho|\vec{v}|^2 + \rho G \quad (2.9)$$

mit u als spezifischer innerer Energie und G als Gravitationspotential. Die Gesamtenergiestromdichte $\vec{\Phi}_E$ besteht aus einem konvektiven Term $\rho e\vec{v}$, einem dissipativen Term $\bar{p}\vec{v}$ und der Wärmestromdichte \vec{j}_q :

$$\vec{\Phi}_E = \rho e\vec{v} + \bar{p}\vec{v} + \vec{j}_q. \quad (2.10)$$

Die Gesamtenergie des Systems stellt eine Erhaltungsgröße dar; somit treten keine Produktionsterme auf. Die Strahlung verursacht einen Fernwirkungsterm s_r . Es folgt die Erhaltungsgleichung für die innere Energie [22]:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u\vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} = s_r, \quad (2.11)$$

wobei das Symbol „:“ die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bedeutet. Mit der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ kann Gleichung (2.11) in eine Gleichung für die spezifische Enthalpie h umgeformt werden [19]:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} - \text{div}(\bar{p}\vec{v}) = s_r. \quad (2.12)$$

2.1.5 Zustandsgleichung

Die Verknüpfung von Zustandsvariablen, wie Druck, Dichte und Temperatur, erfordert eine Zustandsgleichung. Die Wahl der Zustandsgleichung richtet sich nach den Erfordernissen des betrachteten Systems. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Versuchsanordnungen simuliert, die aus unpolaren oder nahezu unpolaren Gasmischungen bei Normaldruck bestehen. Derartige Systeme können mit hinreichender Genauigkeit als *ideale Gase* betrachtet werden und erlauben die Verwendung der idealen Gasgleichung als Zustandsgleichung:

$$p = \rho \frac{R}{\bar{M}} T. \quad (2.13)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere molare Masse der Mischung ($\bar{M} = 1/\sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{M_i}$ mit N_g als Anzahl verschiedener Spezies).

2.2 Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze

Im Rahmen technisch katalytischer Umsetzungen (heterogene Katalyse) liegen mindestens Zwei-Phasen-Systeme vor, fest/flüssig oder fest/gasförmig. Häufig, so auch im Falle der Methankonversion, handelt es sich um fest-/gasförmige Systeme. In Zwei-Phasen-Systemen besitzen neben den Gasphasenvorgängen, die Oberflächenprozesse eine zentrale Bedeutung. Die erforderliche Kopplung der beiden Phasen mittels Erhaltungsgleichungen kann analog zur Gasphase hergeleitet werden [23].

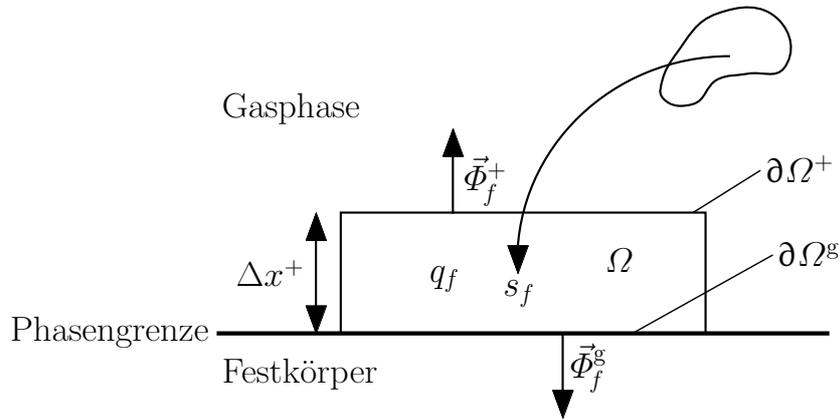


Abbildung 2.2: Änderung der extensiven Größe F im Volumenelement Ω .

Dazu wird ein kleines, an der Festkörperoberfläche anliegendes Volumenelement Ω betrachtet. Der Rand von Ω wird in zwei Teile zerlegt: die Phasengrenze Gas-Festkörper $\partial\Omega^g$ des Volumenelements und den Rand $\partial\Omega^+$ von Ω bezüglich der Gasphase. Die Bilanzgleichung (2.2) für Ω läßt sich damit schreiben als

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} \vec{\Phi}_f^+ \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{\Phi}_f^g \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV, \quad (2.14)$$

mit $\vec{\Phi}_f^+$ als Fluß durch die Oberfläche $\partial\Omega^+$ und $\vec{\Phi}_f^g$ als Fluß durch die Phasengrenze $\partial\Omega^g$.

2.2.1 Massenströme an der Phasengrenze

Die Bilanz für die Teilchenmassen der Gasphasenspezies im Volumenelement Ω ergibt sich aus Gleichung (2.14):

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega} \dot{\omega}_i M_i dV. \quad (2.15)$$

Der Term $(\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i)$ bezeichnet die Diffusions- und Konvektionsströme in der Gasphase, $\dot{s}_i M_i \vec{n}$ ist der Teilchenfluß an der Phasengrenze aufgrund von Adsorption und Desorption und $\dot{\omega}_i M_i$ ist der chemische Quellterm aufgrund von Gasphasenreaktionen. Verhält sich das System an der Phasengrenze stationär und führt man in (2.15) den Grenzübergang $\Delta x^+ \rightarrow 0$ durch, so gelangt man zu

$$(\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} = \dot{s}_i M_i. \quad (2.16)$$

Dieser Grenzübergang läßt sich auch für instationäre Prozesse durchführen, allerdings nur, wenn man voraussetzt, daß Diffusionsprozesse einerseits und Adsorptions- und Desorptionsprozesse andererseits gleiche Zeitskalen besitzen. Summiert man Gleichung (2.16) über alle N_g Gasphasenspezies, so erhält man

$$\vec{n} \vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (2.17)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Konvektionsgeschwindigkeit an festen Wänden nicht notwendigerweise verschwindet. Tritt aufgrund von Adsorption oder Desorption ein Netto-Massenstrom an der Oberfläche auf, so induziert dies eine Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} normal zur Oberfläche, die sogenannte *Stefan-Geschwindigkeit*.

2.2.2 Temperatur an der Phasengrenze

Bei den in dieser Arbeit simulierten Prozessen handelt es sich zumeist um Prozesse, die bei konstanter Gasphasen- und Oberflächentemperatur ablaufen, ausgenommen die Berechnungen zur Zündung von Methan/Luftgemischen. Die Temperatur an der Phasengrenze wird also als bekannt vorausgesetzt (stationär). Diese Temperatur geht als Randbedingung für das zu lösende partielle Differentialgleichungssystem ein, wobei Gas und Festkörper im thermischen Gleichgewicht

stehen. Der Vollständigkeit wegen soll hier die Bestimmungsgleichung für die Temperatur für den Fall angegeben werden, daß diese nicht bekannt ist [23]:

$$\vec{j}_q \vec{n} - \sum_{i=1}^{N_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} + \vec{j}_{\text{rad}} + \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \dot{s}_i M_i h_i - \dot{Q}_{\text{ext}} - \vec{j}_1 \vec{n} = 0. \quad (2.18)$$

Dabei ist \vec{j}_q der Wärmefluß in der Gasphase, \vec{j}_{rad} stellt den Wärmestrom aufgrund von thermischer Strahlung der Oberfläche dar, h_i bezeichnet die Enthalpie einer Spezies i , \dot{Q}_{ext} bezeichnet den Quellterm durch äußere Energiequellen und \vec{j}_1 ist ein weiterer Energieverlustterm, der zur Beschreibung der Wärmeleitung ins Festkörperinnere dient. Zur Berechnung der Temperatur im Falle instationärer Prozesse, bei denen die Temperatur an der Phasengrenze sich kontinuierlich ändert (Beispiel Zündungsrechnungen) sei auf die Dissertation von Deutschmann verwiesen [23].

2.2.3 Oberflächenbedeckung

Die *maximale* Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Plätze pro Fläche, die *Oberflächenplatzdichte* (Γ Einheit: $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}]$) hängt vom Material und der Strukturierung der Oberfläche ab. Sie variiert abhängig von der Orientierung (111, 110, 100 -Schnitte) und der Stufen- oder Kantenplatzdichte. An Platinoberflächen kommt beispielsweise 111-, 110- und 100 -Oberflächen eine Oberflächenplatzdichte von $2.49\cdot 10^{-5}$, $1.53\cdot 10^{-5}$ und $2.16\cdot 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ zu. Durch Adsorption können die Oberflächenplätze belegt werden, und es entstehen sogenannte *Oberflächenspezies*. Allen Oberflächenspezies, wobei auch freie Plätze als Oberflächenpezies definiert werden, läßt sich ein Bedeckungsgrad Θ_i zuordnen, der angibt welcher Anteil der Oberfläche mit der Oberflächenpezies i bedeckt ist. Berücksichtigt man ausschließlich Adsorbate die mit maximal einer Monolage adsorbieren, dann muß

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (2.19)$$

immer erfüllt sein, mit N_s als Anzahl der Oberflächenpezies. Die Bedeckungen Θ_i definieren den chemischen Zustand der reaktiven Oberfläche. In dieser Arbeit

wird die Oberfläche nulldimensional modelliert und die Bedeckungsgrade stellen Mittelwerte über die gesamte Oberfläche dar (*mean field approximation*).

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist gegeben durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies i und σ_i bezeichnet die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies i belegt. Dadurch wird berücksichtigt, daß eine Spezies auf der Oberfläche mehr als einen Platz belegen kann.

2.3 Transportprozesse

In den Erhaltungsgleichungen (2.4–2.12) treten die Transportgrößen \vec{j}_i , $\overline{\Pi}$ und \vec{j}_q auf, welche als Funktionen der abhängigen Variablen bekannt sein müssen, um das Gleichungssystem zu schließen. Diese Schließung erfolgt mit empirischen Gesetzen (*Ficksches* Diffusionsgesetz, *Newtonsches* Schubspannungsgesetz und *Fouriersches* Wärmeleitungsgesetz); die zugehörigen Transportkoeffizienten werden mittels der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten abgeleitet.

2.3.1 Diffusion

Die Diffusion der Masse m_i hervorgerufen durch einen Konzentrationsgradienten der Spezies i bezeichnet man als *Ficksche* Diffusion. Massendiffusion ist aber nicht nur an Konzentrationsgradienten gekoppelt. Auch Gradienten von Temperatur und Druck erzeugen einen Massendiffusionsstrom, der im allgemeinen klein gegenüber der *Fickschen* Diffusion ist. Die Druckdiffusion spielt für Systeme mit annähernd konstantem Druck, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, keine Rolle und wird deshalb vernachlässigt. Die Diffusionsstromdichte setzt sich somit aus zwei Anteilen zusammen:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^d + \vec{j}_i^T. \quad (2.21)$$

Ficksche Diffusion \vec{j}_i^{d} und Thermodiffusion \vec{j}_i^{T} lassen sich mit der kinetischen Theorie verdünnter Gase beschreiben [20, 24]:

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \frac{\rho M_i}{\bar{M}^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\text{P}} M_j \text{grad } X_j, \quad (2.22)$$

$$\vec{j}_i^{\text{T}} = -\frac{D_i^{\text{T}}}{T} \text{grad } T, \quad (2.23)$$

wobei $X_j = \bar{M}Y_j/M_j$ der Molenbruch der Spezies j und D_i^{T} der Thermodiffusionskoeffizient der Spezies i sind. Die polynären Diffusionskoeffizienten D_{ij}^{P} sind von den Konzentrationen der einzelnen Spezies abhängig, und die Berechnung aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} ist numerisch aufwendig. Deshalb wird eine Näherungsformel zur Berechnung von \vec{j}_i^{d} verwendet [24],

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^{\text{M}} \text{grad } X_i, \quad (2.24)$$

mit den effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^{M} von Spezies i in der Gasmischung, die sich aus der Zusammensetzung und den binären Diffusionskoeffizienten berechnen lassen [24]:

$$D_i^{\text{M}} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}}. \quad (2.25)$$

Man muß bei dieser Näherung beachten, daß sich die Diffusionsströme nicht mehr notwendigerweise zu Null addieren. Dies wird mit einem Korrekturterm $\vec{j}_{\text{corr}} = -\sum_i \vec{j}_i$ kompensiert.

Zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} wird die Theorie verdünnter Gase von *Chapman* und *Enskog* [20, 25] verwendet, die die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von intermolekularen Potentialen $\Phi(r)$ beschreibt. Als Näherung von $\Phi(r)$ wurden bisher *Lennard-Jones*-(6-12) Potentiale verwendet. Es zeigt sich aber bei einigen Spezies (z. B. H, H₂, O, O₂), die in [26] aufgeführt sind, daß die aus den *Lennard-Jones*-Potentialen berechneten Diffusionskoeffizienten bei hohen Temperaturen von den experimentellen Werten abweichen. In diesen Fällen können die bei hohen Temperaturen besser geeigneten *Born-Maier*-Potentiale verwendet werden [26, 27].

Die von *Chapman* und *Enskog* entwickelte Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Temperatur und Druck.

Der Diffusionskoeffizient einer binären Mischung aus den Spezies i und j lautet [19]

$$\mathcal{D}_{ij} = 2,662 \cdot 10^9 \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{1}{2} \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (2.26)$$

mit dem Druck p in bar, der Temperatur T in K, dem molekularen Radius σ in nm und der molaren Masse M in g. Des Weiteren sind die reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ enthalten, welche aus dem zwischenmolekularen Wechselwirkungspotential berechnet werden. Die Integrale sind eine Funktion der sogenannten reduzierten Temperatur $T_{ij}^* = T \cdot k / \epsilon_{ij}$ mit der Boltzmannkonstanten k und dem mittleren Potentialparameter $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$, welcher die Tiefe des Potentials wiedergibt.

Im Falle daß die Transportgeschwindigkeit sich in der gleichen Größenordnung bewegt wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenprozesse, oder darunter, beeinflußt sie die Gesamtgeschwindigkeit (Reaktion ist transportkontrolliert, siehe Kapitel 4.2.3) der Umsetzungen und die Produktzusammensetzung [28, 29]. Die Lebensdauer τ einer Spezies i an der Oberfläche ist umgekehrt proportional zur lokalen Strömungsgeschwindigkeit, siehe Kapitel 2.1.2,

$$\tau = \frac{z}{(\vec{v} + \vec{V}_i)} \quad (2.27)$$

mit z als differentieller Länge des Reaktors, \vec{v} als lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gases und \vec{V}_i als Diffusionsgeschwindigkeit.

Für T ergibt sich, aufgrund der Temperatur und Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten die folgende Proportionalitätsbeziehung

$$\tau \sim \frac{p}{T^{\frac{3}{2}} \cdot \vec{v}}. \quad (2.28)$$

2.3.2 Viskosität

Geschwindigkeitsgradienten in einem Gas verursachen Impulsstromdichten, die zu diesen proportional sind (*Newtonsches* Schubspannungsgesetz). Der viskose Drucktensor $\overline{\Pi}$ beschreibt diesen Impulstransport und läßt sich mit der kinetischen

Gasttheorie schreiben als [20, 21]

$$\overline{\Pi} = -\mu \left[(\text{grad } \vec{v}) + (\text{grad } \vec{v})^T - \frac{2}{3}(\text{div } \vec{v})\overline{\mathbf{E}} \right], \quad (2.29)$$

wobei μ die mittlere dynamische Viskosität der Mischung und $(\text{grad } \vec{v})^T$ die zu $(\text{grad } \vec{v})$ transponierte Matrix bezeichnet. Die Viskositätskoeffizienten μ_i der einzelnen Spezies werden wiederum mit der *Chapman-Enskog*-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet. Der mittlere Viskositätskoeffizient μ der Gasmischung ergibt sich dann aus der empirischen Näherung

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]. \quad (2.30)$$

2.3.3 Energietransport

Unter Vernachlässigung des *Dufour*-Effektes setzt sich die Wärmestromdichte \vec{j}_q aus zwei Anteilen zusammen:

$$\vec{j}_q = -\lambda \text{grad } T + \sum_i h_i \vec{j}_i, \quad (2.31)$$

wobei $(-\lambda \text{grad } T)$ die *Fouriersche* Wärmeleitung, $(\sum_i h_i \vec{j}_i)$ die Diffusion von Teilchen unterschiedlicher Enthalpie beschreibt. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches wird analog zur Viskosität mit der empirischen Formel

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (2.32)$$

bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ_i der einzelnen Spezies werden wie die binären Diffusionskoeffizienten und die Viskositätskoeffizienten mit der *Chapman-Enskog*-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet.

2.4 Thermodynamische Größen

2.4.1 Thermochemie in der Gasphase

Für ideale Gase ist die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s der Gasmischung durch

$$h = \sum_i h_i Y_i, \quad s = \sum_i s_i Y_i \quad (2.33)$$

gegeben. Die Änderungen der spezifischen Enthalpie h_i bzw. der spezifischen Enthalpie s_i des Stoffes i beschreiben die totalen Differentiale

$$dh_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.34)$$

$$ds_i = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.35)$$

Für ideale Gase ist die spezifische Enthalpie und damit auch die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_{p,i}$ unabhängig vom Druck. Es gelten die thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i}, \quad \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,i}}{T}, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{\rho_i T}. \quad (2.36)$$

Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ($T^0 = 298,15$ K, $p^0 = 10^5$ Pa) bekannt, dann lassen sich Absolutwerte dieser Größen berechnen:

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (2.37)$$

$$s_i(T, p_i) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \frac{R}{M_i} \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right). \quad (2.38)$$

Dabei bezeichnet p_i den Partialdruck der Spezies i im Gasgemisch. Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden experimentelle Daten aus den JANAF-Tabellen [30] oder abgeschätzte Werte [31] durch Polynomansätze genähert. Man muß beachten, daß die folgenden Polynomansätze nicht für die spezifischen, sondern für die entsprechenden molaren Größen $C_{p,i}$, H_i , S_i gelten:

$$C_{p,i}(T) = R \left(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^4 + a_5 T^5 \right) \quad (2.39)$$

$$H_i(T) = RT \left(a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \right) \quad (2.40)$$

$$S_i^0(T) = R \left(a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right). \quad (2.41)$$

Die Koeffizienten a_1 bis a_5 , die Standardbildungsenthalpie H_{i,T^0}^0 und die Standardentropie S_{i,T^0}^0 bestimmen die zwei restlichen Koeffizienten a_6 und a_7 :

$$a_6 = \frac{H_{i,T^0}}{R} - a_1 T^0 - \frac{a_2}{2} T^{02} - \frac{a_3}{3} T^{03} - \frac{a_4}{4} T^{04} - \frac{a_5}{5} T^{05} \quad (2.42)$$

$$a_7 = \frac{S_{i,T^0}}{R} - a_1 \ln(T^0) - a_2 T^0 - \frac{a_3}{2} T^{02} - \frac{a_4}{3} T^{03} - \frac{a_5}{4} T^{04}. \quad (2.43)$$

Größere Temperaturbereiche werden in zwei Temperaturintervalle mit jeweils unterschiedlichen Koeffizienten eingeteilt, so daß man 14 thermodynamische Koeffizienten pro Spezies benötigt.

2.4.2 Thermochemie an der Oberfläche

Thermodynamische Größen für Oberflächenspezies lassen sich mit Hilfe der experimentell zugänglichen Größen Adsorptionsenthalpie und Adsorptionsentropie definieren. Die Adsorptionsenthalpie oder isosterische Adsorptionswärme ΔH_{ads} wird definiert als Differenz der molaren Enthalpie des Gases H_g und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorbates \bar{H}_s . Falls Gas und Festkörper im chemischen Gleichgewicht stehen, gilt [32]

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Theta = \frac{H_g - \bar{H}_s}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{ads.}}}{RT^2}. \quad (2.44)$$

Damit kann man ΔH_{ads} über eine Messung des Gleichgewichtsdruckes p in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Bedeckung bestimmen. Die Entropie ist definiert als die reversibel ausgetauschte Wärme, geteilt durch die Temperatur. Also ist die partielle molare Adsorptionsentropie ΔS_{ads} gegeben durch

$$\Delta S_{\text{ads}} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{T}. \quad (2.45)$$

In der Regel ist die Adsorptionsenthalpie und damit auch die partielle molare Enthalpie und Entropie des Adsorbates bedeckungsabhängig [32]. Diese Bedeckungsabhängigkeit spiegelt die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung wieder. Allerdings sind für Oberflächen die thermodynamischen Eigenschaften nur für wenige ausgewählte Systeme untersucht worden, so daß in vielen Fällen keine experimentellen Daten vorliegen. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, die in dieser Arbeit Verwendung finden, wurden entweder experimentellen Arbeiten entnommen, in Analogie dazu abgeschätzt oder neuesten Berechnungen von Shustorovich et

al. [33] entlehnt, in denen Adsorptionseenthalpien bestimmter Oberflächenspezies in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad durchgeführt wurden.

Sämtliche in den Mechanismen der vorliegenden Arbeit verwendeten Adsorptionseenthalpien wurden den Arbeiten [34,35] entnommen. In den zitierten Artikeln wurden die Adsorptionseenthalpien mittels der BOC-MP-Methode berechnet und, soweit vorhanden, mit experimentellen Werten verglichen. In den wenigen Fällen in denen weder experimentell bestimmte noch berechnete Adsorptionseenthalpien dokumentiert sind (einige C_2 -Spezies), werden deren Adsorptionseenthalpien mit Hilfe des „Prinzips der Additivität von Bindungen“ nach Benson [31] abgeschätzt.

Prinzipiell wäre auf die thermodynamischen Eigenschaften der Oberflächenspezies (i) derselbe Formalismus anwendbar wie auf die Gasphasenspezies. Die Transition-State-Theory (TST) von Eyring, gekoppelt mit dem Formalismus der statistischen Thermodynamik, ermöglicht die Berechnung der thermodynamischen Koeffizienten auch für Oberflächenspezies. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Hin- und Rückreaktion lassen sich wie folgt aus der TS-Theorie berechnen [36]. Für die Reaktion $A + BC \rightarrow AB + C$ gilt:

$$k_f = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \left(\frac{Q_X^*}{Q_A \cdot Q_{BC}} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0}{k_B T}\right) \right), \quad (2.46)$$

wobei Q_X^* die molare Zustandssumme des Übergangszustandes minus des Freiheitsgrades der Dissoziationsschwingung repräsentiert, Q_A , Q_{BC} etc. sind die molaren Zustandssummen der Edukte und ϵ_0 die Aktivierungsenthalpie der Hinreaktion. k_B ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in Kelvin, h die Plancksche Konstante und κ stellt den Transmissionskoeffizienten dar, der die Reaktionswahrscheinlichkeit angibt und in den meisten Fällen zu eins wird.

Die molaren Zustandssummen setzen sich aus den molekularen Zustandssummen der N Teilchen, aus denen das System besteht, zusammen. Die Korrelation zwischen molarer und molekularer Zustandssumme ist von der Art des Ensembles abhängig, für den Fall unabhängiger und ununterscheidbarer Teilchen wäre dies $Q = q^N/N!$ [37]. Im genannten Fall unabhängiger Teilchen ergibt sich die Gesamtenergie eines Moleküls auf der Oberfläche als Summe der Einzelbeiträge aus Translation, Rotation, Schwingung und Elektronenanregung. Die molekulare Zustandssumme eines unabhängigen Teilchens berechnet sich deshalb aus dem Produkt der entsprechenden Zustandssummen für Translation, Rotation, Schwin-

gung und Elektronenanregung,

$$q = q^{\text{Trans}} \cdot q^{\text{Rotation}} \cdot q^{\text{Schwing}} \cdot q^{\text{Elektron}}. \quad (2.47)$$

Innerhalb des Modells unabhängiger Teilchen unterliegen die einzelnen Freiheitsgrade keiner gegenseitigen Wechselwirkung (idealisierte Zustand). Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion läßt sich nun aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion berechnen, siehe Gleichung 2.46:

$$K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{Q_{AB} \cdot Q_C}{Q_A \cdot Q_{BC}} \quad (2.48)$$

mit

$$-RT \ln K = \Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 \quad (2.49)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_R S^0}{R}\right) \quad (2.50)$$

Um die Zusammenhänge zwischen Thermodynamik und Kinetik zu verdeutlichen soll hier vorab kurz auf einen Aspekt der Kinetik (Kapitel 2.5) eingegangen werden, den präexponentiellen Faktor A , der direkt durch die Entropieänderung einer Reaktion beeinflusst wird [36]:

$$A = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_R S^0}{R}\right), \quad (2.51)$$

wobei e die Eulersche Zahl ist. Für eine Änderung der Reaktionsentropie von annähernd Null ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 500 \text{ K}$ A zu $1.04 \cdot 10^{13}$. Die Entropieänderung einer Adsorptionsreaktion hat also direkten Einfluß auf A ; eine starke Entropiezunahme führt zu einem größeren präexponentiellen Faktor verglichen mit dem Standardwert von 10^{13} , eine starke Entropieabnahme zur Verminderung verglichen mit dem Standardwert.

Ein von Coltrin/Allendorf (SANDIA National Laboratories) verfaßtes Programm basiert auf den oben skizzierten Überlegungen und ermöglicht die automatische Generierung der thermodynamischen Koeffizienten [39, 40] auf der Grundlage folgender Eingaben:

- Geometrie der Oberflächenspezies (Bindungsabstand, Bindungswinkel, Diederwinkel etc.) mittels einer sogenannten Z-Matrix, wie sie aus quantenchemischen Anwendungen bekannt ist [41],
- Standardbildungsenthalpie der Oberflächenspezies,
- gemessene oder berechnete Schwingungsfrequenzen der Spezies,
- Boxlänge für die Berechnung des Translationsbeitrags des „Teilchens im Kasten“.

Die Probleme, die sich aus der Anwendung der aus der statistischen Thermodynamik anhand einfacher Modelle hergeleiteten Formeln für Oberflächenspezies ergeben, sollen kurz skizziert werden:

- Im Unterschied zur Gasphase existieren auf Oberflächen keine definierten Standardzustände, d.h. für Berechnungen beispielsweise der Translationszustandsumme eines „Teilchens im Kasten“ kann auf keine einheitliche Boxlänge zurückgegriffen werden. Die Variation der Boxlänge führt zu Variationen bei der Entropie der Oberflächenspezies und somit zu unterschiedlich großen präexponentiellen Faktoren A . Die Wahl entsprechend großzügiger Boxlängen kann eine erhebliche Begünstigung von Chemisorptions- und Dissoziationsreaktionen an der Oberfläche zur Folge haben.
- Eine weitere Unwägbarkeit ist inwieweit die unterschiedlichen Oberflächenspezies mobil sind und inwieweit sie sich in ihrer Mobilität unterscheiden. Als Indiz für den letztgenannten Punkt könnte evtl. die Diffusionsbarriere der entsprechenden Spezies herangezogen werden.
- In dem Programm von Coltrin/Allendorf können Oberflächenspezies keine Rotationsfreiheitsgrade besitzen, denn anders als in der Gasphase kann eine ungehinderte Rotation um die Molekülachsen nicht vorausgesetzt werden; auch lägen veränderte Trägheitsmomente vor, bedingt durch die Anbindung der Fragmente an Oberflächenatome.

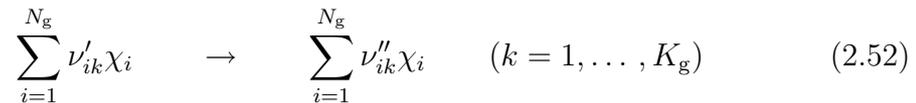
Die Erzeugung thermodynamischer Koeffizienten für die Oberflächenreaktionen der einzelnen Spezies, und damit verbunden die Möglichkeit einen Großteil des Oberflächenmechanismus in Form von Gleichgewichtsreaktionen zu formulieren, waren, außer bei den C_1 -Spezies, wenig erfolgreich.

2.5 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik in der Gasphase als auch auf der Oberfläche basiert auf *Elementarreaktionen*. Unter Elementarreaktionen versteht man Reaktionen, bei denen die Reaktionsordnung und die Molekularität identisch sind, d.h. eine Reaktion die auf molekularer Ebene genauso abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [19]. Der Vorteil eines aus Elementarreaktionen bestehenden Mechanismus ist, daß die Reaktionsordnung von Elementarreaktionen unabhängig von den Versuchsbedingungen ist und sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Globalreaktionen besitzen i. a. eine nicht ganzzahlige Reaktionsordnung und komplizierte Zeitgesetze, die von den Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung und Reaktor) abhängen können. Globalreaktionen stellen eine Art Anpassung (Fit) an die jeweils gültigen Versuchsbedingungen dar. Im ungünstigsten Falle müssen Mechanismen, die Globalreaktionen enthalten oder ausschließlich aus solchen bestehen, für jede neue Versuchsbedingung neu angepaßt (neuer Fit) werden.

2.5.1 Reaktionen in der Gasphase

Ein Reaktionsmechanismus in der Gasphase bestehend aus Elementarreaktionen läßt sich in allgemeiner Form schreiben als



mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν'_{il} und ν''_{il} des Stoffes i in der Reaktion l , den Teilchensymbolen χ_i und K_g als Gesamtzahl der Elementarreaktionen. Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies i ergibt sich dann zu

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jk}} \quad (2.53)$$

mit $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [19]:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{ak}}{RT} \right]. \quad (2.54)$$

Dabei bezeichnet A_k den präexponentiellen Faktor, β_k den Temperaturexponenten und E_{ak} die Aktivierungsenergie der Reaktion k .

Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_{rk} sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten K_{ck} berechnen läßt:

$$k_{rk}(T) = \frac{k_{fk}}{K_{ck}}. \quad (2.55)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{ck} wird bestimmt aus der molaren freien Reaktionenthalpie $\Delta_R G_k^0$ bei einem Druck von $p^0 = 1.01325 \cdot 10^5$ Pa:

$$K_{ck} = \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \exp \left[-\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right]. \quad (2.56)$$

2.5.2 Heterogene Reaktionen

Die Reaktionskinetik auf der Oberfläche wird analog zur Gasphase durch Elementarreaktionen beschrieben. Man muß allerdings beachten, daß die chemischen Symbole χ_i in Gleichung (2.52) nun auch für Oberflächenspezies, welche mit dem Zusatz (s) für „surface“ versehen sind, stehen. Oberflächenspezies sind sowohl adsorbierte Spezies aus der Gasphase, als auch unbedeckte Oberflächenplätze. Oberflächenspezies können einen oder mehrere Oberflächenplätze belegen.

Es wird angenommen, daß die Oberflächenplatzdichte Γ konstant ist, und alle Oberflächenspezies mit bis zu maximal einer Monolage adsorbiert werden; dann muß in jeder der K_s Oberflächenreaktionen die Anzahl der Plätze konstant bleiben,

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{il} \sigma_i = 0 \quad (l = 1, \dots, K_s), \quad (2.57)$$

und die Summe aller Bedeckungen 1 ergeben, siehe 2.19.

Analog zu Gleichung (2.53) ist die Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i von Spezies i durch Oberflächenreaktionen gegeben durch

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [X_j]^{\nu'_{jk}} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s). \quad (2.58)$$

Die Konzentrationen der Gasphasenspezies sind z.B. in $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ gegeben, die der Oberflächenspezies in $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}]$. K_s ist die Anzahl der Elementarreaktionen an der Oberfläche, einschließlich Adsorption und Desorption, ν_{ik} und ν'_{jk} sind die dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten, N_g und N_s sind die Anzahl der Gasphasenspezies bzw. der adsorbierten Oberflächenspezies. Die Oberflächenkonzentration einer Spezies j , $[X_j]$ berechnet sich aus der Oberflächenbedeckung der Spezies j multipliziert mit der Oberflächenplatzdichte $\Gamma_i^{\sigma_i}$, wobei σ_i angibt wieviel Oberflächenplätze von der Spezies j eingenommen werden, siehe Gleichung 2.20. Die in dieser Arbeit verwendete Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i genügt einem erweiterten Arrheniusansatz, mit einer Geschwindigkeitskonstante k_{f_k} , die einen zusätzlichen bedeckungsabhängigen Faktor enthält [32],

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[\frac{-E_{a_k}}{RT}\right] f_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) \quad (2.59)$$

wobei A_k und E_a der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenthalpie der Reaktion k sind. T^{β_k} gestattet die Formulierung einer etwas komplexeren Temperaturabhängigkeit der Reaktion und die Bedeckungsabhängigkeit der Reaktion wird durch den Term $f_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$ wiedergegeben, mit dessen Hilfe z.B. die Berücksichtigung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen möglich ist. In Gleichung 2.60 wird der bedeckungsabhängige Term näher spezifiziert:

$$f_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i_k}} \exp\left[\frac{\epsilon_{i_k} \Theta_i}{RT}\right]. \quad (2.60)$$

Hierin gibt μ_{i_k} die modifizierte Reaktionsordnung bezogen auf die Spezies i wieder und ϵ_{i_k} die entsprechende bedeckungsabhängige Aktivierungsenthalpie, beides gültig für die Reaktion k . Die vollständige Eingabe von Reaktionen in den Reaktionsmechanismus erfordert also die Angabe eines präexponentiellen Faktors, evtl. einer Temperaturabhängigkeit und einer Aktivierungsenthalpie. Für die Adsorptionsreaktionen können alternativ zur Eingabe eines präexponentiellen Faktors A auch die Anfangshaftkoeffizienten S_i^0 angegeben werden. Der Begriff Anfangshaftkoeffizient bezeichnet die Adsorptionswahrscheinlichkeit einer Spezies i auf einer völlig unbedeckten Oberfläche ($\Theta_{Pt(s)} = 1$), d.h. ohne Wechselwirkungen mit anderen Adsorbaten. Die Haftkoeffizienten sind in der Regel temperatur- und bedeckungsabhängig. Man kann die Haftkoeffizienten entsprechend der kinetischen Gastheorie in Geschwindigkeitskoeffizienten transformieren; bei soge-

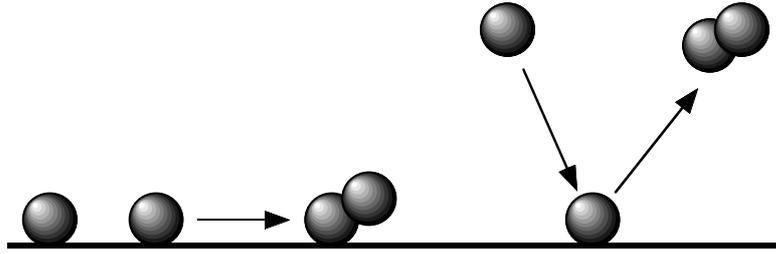


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (links) und des Eley-Rideal-Mechanismus (rechts).

nanntem *Langmuirschen* Verhalten [32] hat die Transformationsgleichung folgende Form:

$$k_{fk}^{ads} = \frac{S_i^0}{1 - S_i^0 \Theta_v^{\sigma_i} / 2} \frac{1}{\Gamma_i^{\sigma_i}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \exp\left[\frac{-E_{ak}}{RT}\right] \quad (2.61)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante, Θ_v die Bedeckung an freien Oberflächenplätzen, S_i^0 der Anfangshaftkoeffizient und $\Gamma_i^{\sigma_i}$ die Oberflächenplatzdichte potenziert mit der Anzahl der bei der Adsorptionsreaktion beanspruchten Oberflächenplätzen darstellt. Das heißt, bei molekularer Adsorption ist $\sigma_i = 1$ und bei dissoziativer Adsorption gilt $\sigma_i = 2$. Der Term $1 - \frac{S_i^0}{2} (\Theta_v)^{\sigma_i}$ ist eine Korrektur aufgrund der nicht-*Maxwellschen* Geschwindigkeitsverteilung nahe der Oberfläche [42].

2.5.3 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Zu den grundlegenden Prozessen auf Oberflächen gehören Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Bei der Adsorption spricht man von *Physisorption* oder von *Chemisorption*, je nach Art der Wechselwirkung des Gasteilchens mit der Oberfläche [32,37]. Die Physisorption kommt durch schwache *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen zustande. Die Adsorptionsenthalpie ist gering (8–30 kJ/mol), weshalb man physisorbierte Spezies meist nur bei sehr tiefen Temperaturen (< 200 K) beobachtet. Bei höheren Temperaturen überwiegt entweder die Desorption aus dem physisorbierten Zustand, oder das physisorbierte Teilchen geht in einen chemisorbierten Zustand über. Bei der Chemisorption geht das adsorbierte Molekül eine chemische Bindung mit dem Festkörper ein. Die Adsorptionsenthalpie liegt zwischen 40 und 800 kJ/mol. Sie ist groß genug, um Bindungen im adsorbierten Molekül aufzubrechen. In diesem Fall spricht man von *dissoziativer Adsorption*. Entsprechend findet man bei der Desorption die zugehörigen Rückreaktionen:

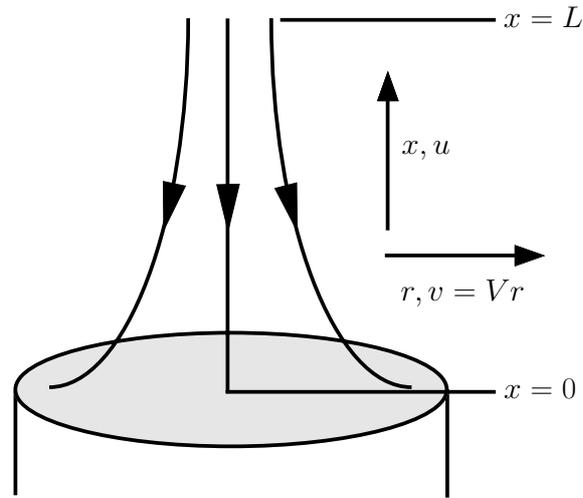


Abbildung 2.4: Staupunktströmung auf eine chemisch reaktive Platte.

die molekulare bzw. die assoziative Desorption. Die Aktivierungsenthalpie der Desorption ist für den Fall verschwindender Aktivierungsenthalpie für die Adsorption gleich der Adsorptionenthalpie. Bei den Reaktionsmechanismen an Oberflächen unterscheidet man zwischen *Langmuir-Hinshelwood*- und *Eley-Rideal*-Mechanismus (Abb. 2.5.3). Beim *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus reagieren zwei auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen miteinander. Beim *Eley-Rideal*-Mechanismus reagiert ein Teilchen aus der Gasphase mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen bei anschließender Desorption.

2.6 Staupunktströmung

Grundlage der numerischen Simulation in dieser Arbeit bildet die Staupunktströmung auf eine chemisch reaktive Platte (Abb. 2.6). Das dazugehörige Programmpaket wurde ursprünglich von Behrendt [43] zur Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen entwickelt und von Behrendt und Deutschmann [23] für die obige Konfiguration erweitert. Falls der Durchmesser der Platte und des Gaseinlasses groß (Faktor 4–6 [44]) gegenüber dem Abstand L zwischen Platte und Gaseinlaß sind, so kann man das zweidimensionale Problem auf ein eindimensionales zurückführen [45,46]. Die Gleichungen (2.62)–(2.65) sind die entsprechenden

Bilanzgleichungen für Masse:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} - 2\rho V, \quad (2.62)$$

radialen Impuls:

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \rho u \frac{\partial V}{\partial x} - \rho V^2 - \Lambda, \quad (2.63)$$

Spezies:

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} - \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + M_i \dot{\omega}_i \quad (i = 1, \dots, N_g) \quad (2.64)$$

und Energie:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} j_i \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i M_i h_i. \quad (2.65)$$

Das partielle Differentialgleichungssystem wird durch die Gleichungen für den diffusiven Massenfluß:

$$j_i = -\rho D_i^M \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial x} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.66)$$

für den radialen Druckgradienten:

$$\Lambda = \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial x} = 0 \quad (2.67)$$

und die ideale Gasgleichung:

$$p = \frac{\rho}{M} RT \quad (2.68)$$

geschlossen. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckungen ist durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (i = N_g + 1, \dots, N_g + N_s) \quad (2.69)$$

gegeben. Der Abstand zur Platte x und die Zeit t bilden die unabhängigen Variablen im obigen Gleichungssystem. Die abhängigen Variablen sind die axiale Massenstromdichte ρu , die skalierte radiale Geschwindigkeit $V = v/r$, die Temperatur T , die Massenbrüche Y_i , der radiale Druckgradient Λ und die Oberflächenbedeckungen Θ_i . Der thermodynamische Druck p wird räumlich konstant angenommen, allerdings erfordert die Impulserhaltungsgleichung einen kleinen radialen Druckgradienten Λ . Die Annahme eines annähernd konstanten thermodynamischen Druckes p gilt also für $\frac{1}{2} r^2 \Lambda \ll p$.

2.6.1 Randbedingungen

Die Gleichungen 2.63–2.65 sind zweiter Ordnung. Für diese Gleichungen müssen somit $2N_g + 4$ Randbedingungen spezifiziert werden. Die Gleichungen 2.62 und 2.67 sind erster Ordnung, was zu zwei zusätzlichen Randbedingungen führt. Mit diesen zwei Randbedingungen wird der axiale Massenfluß am Einströmrand und an der reaktiven Oberfläche festgelegt. Für den radialen Druckgradienten muß keine zusätzliche Randbedingung mehr angesetzt werden. Insgesamt sind damit $2N_g + 6$ Randbedingungen für das obige System zu spezifizieren: $N_g + 3$ am Einströmrand und $N_g + 3$ an der reaktiven Oberfläche.

Randbedingungen am Einströmrand

Für die Massenbrüche Y_i gibt es je nach physikalischer Problemstellung folgende Möglichkeiten der Randbedingungen:

- konstante Massenbrüche:

$$Y_i|_{x=L} = Y_{i,L}, \quad (2.70)$$

- konstante Speziesmassenströme:

$$Y_i|_{x=L} = Y_{i,L} - \frac{j_i|_{x=L}}{(\rho u)_L}, \quad (2.71)$$

wobei $j_i|_{x=L}$ den Diffusionsfluß von Spezies i und $(\rho u)_L$ den axialen Massenfluß am Gaseinlaß darstellt. Mit dieser Randbedingung wird berücksichtigt, daß Spezies zum Einströmrand zurückdiffundieren können.

Für die restlichen Variablen werden am Einströmrand folgende Randbedingungen gewählt:

$$(\rho u)|_{x=L} = (\rho u)_L \quad (2.72)$$

$$V|_{x=L} = 0 \quad (2.73)$$

$$T|_{x=L} = T_L. \quad (2.74)$$

Randbedingungen an der Phasengrenze

Für die Massenbrüche Y_i an der Phasengrenze werden gemäß Gleichung (2.15) N_g gewöhnliche Differentialgleichungen gelöst [23]:

$$\left(\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} \right) \Big|_{x=0} \Delta x^+ = -j_i|_{x=0} - (\rho u Y_i)|_{x=0} + \dot{s}_i M_i + \dot{\omega}_i M_i \Delta x^+. \quad (2.75)$$

Der axiale Massenfluß an der reaktiven Platte wird gleich der Stefan-Geschwindigkeit (2.17) gesetzt:

$$(\rho u)|_{x=0} = \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (2.76)$$

Die radiale Geschwindigkeit verschwindet an der Festkörperoberfläche:

$$V|_{x=0} = 0. \quad (2.77)$$

Die Temperatur an der Phasengrenze wird für die meisten Simulationen in der vorliegenden Arbeit fest vorgegeben, mit Ausnahme der Zündungsrechnungen,

$$T|_{x=0} = T_0. \quad (2.78)$$

2.6.2 Ortsdiskretisierung

Die Ortsdiskretisierung erfolgt mit der Methode der finiten Differenzen. In das Integrationsintervall $[0, L]$ werden eine Anzahl von n_g Stützstellen gelegt. Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems wird durch die Lösung des diskreten Problems genähert. Die in den Gleichungen enthaltenen Ortsableitungen werden durch eine Differenzenapproximation ersetzt. Dabei wird ein parabolischer Ansatz verwendet, d. h., bei der Berechnung der Differenzenquotienten für die Approximation an der Stützstelle l gehen nur die Werte am Punkt l selbst und an den unmittelbar benachbarten Punkten $(l - 1)$ und $(l + 1)$ ein. Nach der Diskretisierung ergibt sich ein System aus $n_g(N_g + 4) + N_s$ gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen. In dem verwendeten Programmpaket ist eine nicht äquidistante, statische Gitteranpassung implementiert [43]. Bei Bedarf, d. h. bei großen bzw. kleinen Gradienten und Krümmungen der abhängigen Variablen, wird das alte Gitter durch Hinzufügen bzw. Entfernen von Gitterpunkten modifiziert. Die Lösung des letzten Zeitschrittes wird auf das modifizierte Gitter interpoliert und die Integration neu gestartet.

2.6.3 Lösungsverfahren

Die numerische Lösung des nach der Diskretisierung erhaltenen Systems aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgt mit einem *semi-impliziten Extrapolationsverfahren*, das von Deuffhardt, Hairer, Nowak und Zugk entwickelt und im Programmpaket LIMEX realisiert wurde [49,50], siehe auch Dissertationen von Ruf und Deutschmann [23,51].

2.6.4 Sensitivitätsanalyse

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Simulation chemischer Reaktionssysteme stellt die Sensitivitätsanalyse dar [19]. Bei der Sensitivitätsanalyse wird untersucht, wie die Lösung des Differentialgleichungssystems von den Parametern des Systems abhängt. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das System Parameter beinhaltet, die nicht genau bekannt sind. Bei chemischen Reaktionsmechanismen sind dies Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen.

Oberflächenmechanismen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen können sehr leicht auf eine große Anzahl von Reaktionen anwachsen. Die Aufgabe eines Modellierers besteht nicht nur darin, alle möglichen Reaktionen in Betracht zu ziehen, sondern auch darin, anschliessend einen komplexen Mechanismus auf die wesentlichen Reaktionen zurückzuführen, d.h. die für die den jeweiligen Prozeß als unwichtig erkannten Reaktionen zu eliminieren. Die Sensitivitäts- und die Reaktionsflußanalyse stellen zwei Methoden dar, die kombiniert eingesetzt, dafür geeignet erscheinen. Während die Reaktionsflußanalyse die wichtigsten Reaktionskanäle kennzeichnet, also die Hauptumsatzwege an der Oberfläche oder in der Gasphase, charakterisiert die Sensitivitätsanalyse die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen, die die Gesamtgeschwindigkeit der Umsetzung bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird insbesondere die Sensitivität der Ethanbildung bezüglich den Geschwindigkeitskoeffizienten k_j der Oberflächenreaktionen betrachtet.

Die Geschwindigkeitsgleichungen zur Bildung einer Spezies i für einen Reaktionsmechanismus, der aus r Reaktionen und $n = N_g + N_s$ (N_g = Gasphasenspezies, N_s = Oberflächenspezies) Spezies besteht, können in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung geschrieben werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1, \dots, c_n, k_1, \dots, k_r) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_g + N_s \quad (2.79)$$

Die Zeit t ist die unabhängige Variable, die Konzentration der Spezies i , c_i , ist die abhängige Variable. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r sind die Parameter des Systems. Die Abhängigkeit der Konzentration c_i der Spezies i vom Parameter k_r heißt Sensitivität:

$$S_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad S_{i,r}^{rel} = \frac{k_r}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad (2.80)$$

Besitzt die Konzentration der Spezies i , c_i , eine große Sensitivität $S_{i,r}$ bezüglich k_r bedeutet dies, daß eine Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_r der Reaktion r eine große Änderung auf die zeitabhängige Lösung des Systems, also auf c_i , hat. Reaktionen mit großer Sensitivität bezüglich der Konzentration einer Spezies des Systems sind geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen des Systems. Die exakte Bestimmung oder Recherche ihres Geschwindigkeitskoeffizienten hat daher großen Einfluß auf das Ergebnis der Simulation.

Reaktionen mit geringer Sensitivität beeinflussen hingegen selbst bei starker Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten nicht das Ergebnis der Simulation. Eine grobe Abschätzung ihres Geschwindigkeitskoeffizienten ist ausreichend. Sofern solche Reaktionen keinen wichtigen Reaktionskanal darstellen (Reaktionsflußanalyse), sind sie im Mechanismus entbehrlich.

2.6.5 Struktur des Programmpaketes

Die zur Simulation benötigten Eingabedateien und die Verbindungen zwischen den einzelnen Programmteilen sind in Abbildung 2.6.5 schematisch wiedergegeben. Im Programmteil DIFINP werden die physikalischen Bedingungen, der Reaktionsmechanismus in der Gasphase und die thermodynamischen bzw. molekularen Daten für die Gasphasenspezies eingelesen. Die Daten werden auf Vollständigkeit und Konsistenz überprüft. Außerdem berechnet DIFINP die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen und Polynomfits für die Transportkoeffizienten. Schließlich wird eine Zwischendatei ausgegeben, die direkt als Eingabe für das eigentliche Simulationsprogramm DIFRUN dient.

Der Programmteil SURFINP ist ähnlich aufgebaut wie DIFINP. Es werden die physikalischen Bedingungen der Oberfläche, der Reaktionsmechanismus auf der

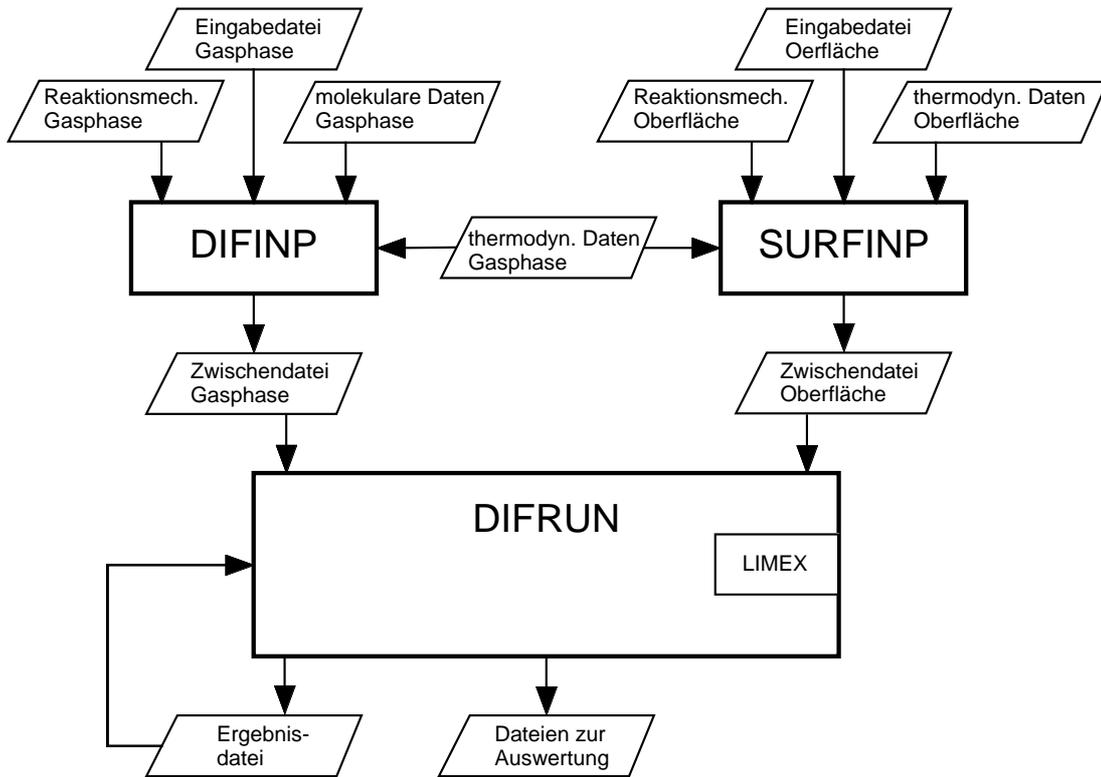


Abbildung 2.5: Struktur des Programmpakets.

Oberfläche und die thermodynamischen Daten für die Oberflächenspezies eingelesen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen werden berechnet. Dabei benötigt SURFINP auch die thermodynamischen Daten der an den Oberflächenreaktionen beteiligten Gasphasenspezies. Zum Schluß wird eine Zwischendatei angelegt, die als Eingabe für DIFRUN dient. In DIFRUN werden die Zwischendateien eingelesen, die Anfangs- und Randbedingungen festgelegt und die Erhaltungsgleichungen numerisch gelöst. In diesem Programmteil ist das Programmpaket LIMEX implementiert. Die Ergebnisse werden in Dateien geschrieben, die auch als Anfangsbedingungen für einen erneuten Programmstart dienen können. Die Pakete sind in FORTRAN77 geschrieben. Eine typische Berechnung der sauerstofffreien Methankonversion mit 13 Oberflächenspezies und 39 Oberflächenreaktionen ohne Sensitivitätsanalyse dauert auf einer SGI Workstation ca. 60 CPU Minuten, das komplexere Problem der partiellen Methanoxidation mit 28 Oberflächenspezies und 110 Oberflächenreaktionen ca. 180 CPU Minuten.

Kapitel 3

C₁–, C₂–Chemie an der Platinoberfläche

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Zur Erstellung eines Oberflächenmechanismus aus Elementarreaktionen benötigt man thermodynamische Daten in Form von Reaktionsenthalpien oder, um jene zu berechnen, die Bildungsenthalpien der einzelnen an der Reaktion teilnehmenden Spezies. Im Unterschied zur Gasphase findet man für Oberflächenspezies nur wenige Daten dokumentiert, oftmals unvollständig. Die Bildungsenthalpien von Spezies an der Oberfläche lassen sich mit Hilfe der jeweiligen Adsorptionenthalpien berechnen. Da die Adsorptionenthalpie einer definierten Oberflächenspezies mit dem verwendeten Metall- bzw. Metalloxid variiert, müssen die Bildungsenthalpien der einzelnen Spezies für jeden verwendeten Katalysatortyp neu berechnet und ihre jeweiligen Adsorptionenthalpien recherchiert [52, 53] werden. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche, die sich auf die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen und Fermi-Niveaus der jeweiligen Metalle bzw. Metalloxide zurückführen lassen. Die Vielfalt der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Metalloberfläche zeigt sich im unterschiedlichen katalytischen Verhalten des verwendeten Katalysators im Hinblick auf ein und dieselbe Umsetzung. Während beispielsweise Platin ein sehr guter Katalysator für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen darstellt, sind dieselben Reaktionen auf Cu- und Ag- Katalysatoren nahezu unmöglich, d.h. gehemmt.

Ein Katalysator kann zwar die Thermodynamik einer Reaktion nicht verändern, d.h. eine Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH herbeiführen, er ist aber in der Lage, mittels Bindung der Spezies an der Oberfläche Edukte und Produkte bzw. den Übergangszustand einer Reaktion zu stabilisieren bzw. zu destabilisieren und somit aktivierend bzw. inhibierend in den Reaktionsverlauf einzugreifen. Ein Katalysator ist definiert als eine Verbindung, die chemische Reaktionen beschleunigt, ohne selbst dabei permanent verändert oder verbraucht zu werden. Dabei hängt die Beschleunigung einer Reaktion, siehe Kapitel 2.5.3, unter thermodynamischen Gesichtspunkten wesentlich von der Adsorptionsenthalpie der Zwischenprodukte ab, also der Stabilisierung von Edukt und/oder Produkt. Ist die Adsorptionsenthalpie auf der Katalysatoroberfläche klein, d.h. die Adsorbat-Oberflächenbindung schwach, kann sich kein prädissoziierter aktivierter Komplex bilden, so daß die Gesamtreaktion langsam ist. Ist andererseits die Adsorptionsenthalpie auf der Oberfläche groß, d.h. die Adsorbat-Oberflächenbindung stark, wird eine Weiterreaktion gehemmt, da hierfür der Bruch der starken Adsorbat-Oberflächenbindung Voraussetzung ist.

Daher zeichnen sich die bzgl. einer zu katalysierenden Reaktion „am besten geeigneten“ Katalysatoren durch mittelstarke Bindungen (mittlere Adsorptionsenthalpien) zu den anfallenden Zwischenprodukten aus, was sich anhand der sogenannten Vulkankurven (engl.: volcano-plots) zeigen läßt [54,55]. Die vorangegangene Überlegung gibt Katalyse lediglich unter thermodynamischen Gesichtspunkten wieder, nicht jedoch unter kinetischen Aspekten. Ein Katalysator, der die anfallenden Zwischenprodukte mittelstark bindet, ist nicht notwendigerweise ein guter Katalysator für die Reaktion. Die Stabilisierung des Übergangszustandes durch den Katalysator entscheidet über die Höhe der Aktivierungsenthalpie der Hin- bzw. Rückreaktion. Mögliche interne Reaktionsbarrieren, die die Enthalpie des Übergangszustandes erhöhen, wären z.B. Symmetriedisparitäten der miteinander wechselwirkenden Orbitale oder sterische Abstoßungen der Reaktanten. Um die Qualität eines Katalysators bzgl. einer bestimmten Umsetzung beurteilen zu können, ist ein begünstigter thermodynamischer Verlauf nur ein hinreichendes Kriterium, die Kenntnis der kinetischen Daten, also der Aktivierungsenthalpien, aber ein notwendiges.

Die Differenz der Aktivierungsenthalpien von Hin- und Rückreaktion entspricht dabei exakt der Reaktionsenthalpie der Umsetzung, was zum Ausgangs-

punkt, der Suche nach thermodynamischen Daten, zurückführt. Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(\text{surf})$ von Oberflächenspezies aus den entsprechenden Adsorptionseenthalpien erfolgt nach

$$\Delta H_{f,i}^0(\text{surf}) = \Delta H_{f,i}^0(\text{gas}) + \Delta H_{\text{ads},i}^0 \quad (3.1)$$

mit den Standardbildungsenthalpien für die Oberfläche $\Delta H_{f,i}^0(\text{surf})$ und die Gasphase $\Delta H_{f,i}^0(\text{gas})$, sowie der Adsorptionseenthalpie der Spezies i auf der betrachteten Oberfläche $\Delta H_{\text{ads},i}^0$ (abhängig vom Metall und der Oberflächenorientierung); die Bildungsenthalpien sind bezogen auf den Standardzustand. Als Standardzustände wurden für die Gasphase der Zustand des idealen Gases unter Normaldruck ($p = 1 \text{ atm}$ und $T = 298,15 \text{ K}$) und für die Oberfläche der Zustand der „reinen gelösten Substanz in unendlicher Verdünnung“ [37] ($\Theta_{Pt} = 1$, also unbedeckte Oberfläche) gewählt, so daß zunächst Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt sind.

Die Standardbildungsenthalpien der Gasphasenspezies H-, H₂-, C₁- und zahlreicher C₂-Spezies findet man u.a. in den JANAF Tables [31, 37, 56] tabelliert. Die Adsorptionseenthalpien, die in der vorliegenden Arbeit in die Berechnungen eingingen, wurden allesamt den Berechnungen von Shustorovich [33–35] entnommen, denen das BOC-MP (Bond Order Conservation Morse Potential)-Modell zu Grunde liegt; über die Zuverlässigkeit der damit erzielten Ergebnisse siehe nächstes Kapitel.

Berechnungen anderer Arbeitsgruppen kommen zu ähnlichen Ergebnissen, die auch mit experimentell bestimmten Werten verglichen wurden [57–59]. Im Anhang A sind die Oberflächenspezies, die in den hier vorgestellten Mechanismen Verwendung finden, mit ihren Adsorptions- und Standardbildungsenthalpien an der Platinoberfläche aufgeführt. Aus den bei Shustorovich/Bell [34] aufgeführten Oberflächenreaktionen der C₁- und C₂-Spezies an der Platinoberfläche wurden zahlreiche Reaktionen übernommen, andere wurden aufgrund eigener Überlegungen hinzugefügt. Aus der Tabelle im Anhang.A 5.1 ist erkennbar, daß die Standardbildungsenthalpie der C₁-Spezies mit zunehmendem Dehydrierungsgrad steigt, eine Tatsache, die nicht anders zu erwarten ist; auffallend ist jedoch der hohe Wert für CH(s), der auch den entsprechenden Wert für C(s) übertrifft. Die hohe Standardbildungsenthalpie für CH(s) führt dazu, daß die Dehydrierung von Methylen gemäß $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$ nur sehr langsam

abläuft, der darauf folgende Schritt, die Dehydrierung von $CH(s)$ zu $C(s)$, hingegen sehr schnell. Im Rahmen des hier verwendeten Mechanismus ist $C(s)$, im Vergleich zu $CH(s)$, die stabilere Spezies, weshalb Methylspezies an der Oberfläche bereits bei tiefen Temperaturen vollständig zu $C(s)$ abgebaut werden. In zahlreichen Veröffentlichungen [60–65] wird dem widersprochen, indem von experimentellen Nachweisen der $CH(s)$ -Spezies bis 500 K berichtet wird. Abweichend dazu gibt es jedoch auch experimentelle Untersuchungen, die von einem raschen und vollständigen Abbau von Methylspezies an der Platinoberfläche berichten, so daß bereits bei Temperaturen oberhalb 260 K nur noch $C(s)$ vorliegt [17, 66–68].

3.2 Kinetische Grundlagen

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, ist die Kenntnis der Aktivierungsenthalpien für die verschiedenen Reaktionen bzw. Reaktionskanäle ein notwendiges Kriterium, um Aussagen darüber machen zu können, welche Reaktionen an der Oberfläche bevorzugt ablaufen und welche nicht. Letztendlich geht es also darum, Aussagen über die Produktselektivität eines Prozesses treffen zu können. Die Arbeiten von Shustorovich [34, 35] enthalten auch Berechnungen für die Aktivierungsenthalpien von Kohlenwasserstoffumsetzungen (v.a. von C_1 - und C_2 -Verbindungen) auf Platin. Stellt man einen Mechanismus von Oberflächenreaktionen zusammen, so muß dieser eine „innere Konsistenz“ besitzen, d.h. für eine Spezies i , die über verschiedene Reaktionskanäle gebildet oder abgebaut werden kann, muß dennoch die Summe der Bildungsenthalpien aller an einer Reaktion beteiligten Spezies gleich der Reaktionsenthalpie der entsprechenden Reaktion sein. Die Reaktionsenthalpie ist wiederum identisch mit der Differenz der Aktivierungsenthalpien aus Hin- (f : forward) und Rückreaktion (b : backward). Für eine Reaktion $\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B + \dots \rightleftharpoons \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D + \dots$, allgemein $\sum \nu_i \cdot X_i = 0$, gilt:

$$\sum \nu_{i,m} \cdot H_{f,i}^0(s) = \Delta_R H_m^0 = E_{a,f}^m - E_{a,b}^m \quad (3.2)$$

wobei $\nu_{i,m}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion m sind, $H_{f,i}^0(s)$ die Standardbildungsenthalpien der Spezies i auf der Oberfläche, $\Delta_R H_m^0$ die Standardreaktionsenthalpie und E_a^m die Aktivierungsenthalpie der Reaktion m . Die Bildungsenthalpie einer Spezies i , $H_{f,i}^0(s)$, ist eine Zustandsgröße

und daher wegunabhängig, d.h. unabhängig davon, durch welche Reaktion i gebildet wird. Beim Aufstellen eines Oberflächenmechanismus mit den aus [34, 35] berechneten Aktivierungsenthalpien traten einige Wegabhängigkeiten auf. Dieser Umstand ist Grund genug, sich einerseits näher mit der von Shustorovich verwendeten Methode, BOC-MP, zu beschäftigen und andererseits die von ihnen berechneten Aktivierungsenthalpien, je nach Reaktion, eher als Richtgröße denn als Absolutwert zu betrachten und den thermodynamischen Größen, wie der Reaktionsenthalpie, Vorrang einzuräumen. Deshalb wurden im Falle auftretender Unstimmigkeiten (Wegabhängigkeiten) die berechneten Aktivierungsenthalpien der jeweiligen Reaktionsenthalpie angepaßt.

3.2.1 Grenzen des BOC-MP Verfahrens

Die BOC-MP (Bond-Order-Conservation Morse-Potential)-Methode beruht auf theoretischen Betrachtungen von Polyani und Marcus [54]. Ausgehend von der Überlegung, daß bei einer chemischen Reaktion Bindungen gelöst und neue gebildet werden, wurde der Ablauf einer chemischen Reaktion reduziert auf die Dehnung bzw. Verkürzung von Atomabständen. Die Bindungswechselwirkung zweier Atome bei Änderung der Bindungslänge läßt sich mit Hilfe von beispielsweise Morse- oder Lennard-Jones-Potentialen beschreiben. Im weiteren Verlauf der Reaktion $AB + C \rightarrow A + BC$ wird ausschließlich die Wechselwirkung der Potentiale der dissoziierenden und der neu zu knüpfenden Bindung, bei Änderung der Abstände von AB und BC zueinander, betrachtet. Der Schnittpunkt der Morse-Potentiale der Bindungen AB und BC markiert den sogenannten Übergangszustand. Anhand solcher Betrachtungen leitet Polyani eine Beziehung ab zwischen Aktivierungsenthalpie und Reaktionsenthalpie einer Reaktion:

$$E_a = \gamma_p(\Delta_R G_m) + E_{a,m}^0. \quad (3.3)$$

In dieser sogenannten Polyani Gleichung ist $\Delta_R G_m$ die freie Reaktionsenthalpie und $E_{a,m}^0$ die spezifische intrinsische Reaktionsbarriere einer Reaktion m . Solche intrinsischen Reaktionsbarrieren werden beispielsweise durch den Bruch bzw. die Verdrehung von Bindungen, sterische oder symmetrische Veränderungen während der Reaktion hervorgerufen; $\gamma_{p,m}$ stellt den Transferkoeffizienten der Reaktion m dar, der zwischen 0 und 1 liegt und bei annähernd energiegleichen Edukten und Produkten ca. 0.5 beträgt. $\gamma_{p,m}$ sagt daher auch etwas über

die Lage des Übergangszustandes, ob früher ($\gamma_{p,m} \simeq 0$) oder später ($\gamma_{p,m} \simeq 1$) Übergangszustand [54, 69], und über die Sensitivität der Aktivierungsenthalpie bzgl. der Reaktionsenthalpie aus. Änderungen der Reaktionsenthalpie bewirken somit immer auch mehr oder weniger große Änderungen der Aktivierungsenthalpie. Der Grund hierfür ist in der Tatsache zu sehen, daß der Übergangszustand einer Reaktion immer Eigenschaften sowohl des Edukts als auch des Produkts in sich vereinigt. Angewandt auf Oberflächenreaktionen bedeutet dies, daß alles, was die Stabilität der Edukte bzw. Produkte verändert, z.B. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, Strukturänderungen der Oberfläche (Stufen, Kanten), Zusammensetzung der Oberfläche (bimetallisch) etc., auch die Reaktionsenthalpie und damit schließlich die Aktivierungsenthalpie verändert.

Sowohl die Polyani-Gleichung 3.3 als auch die von Marcus modifizierte Gleichung, siehe Masel [54], lassen sich zum einen mittels energetischer Betrachtungen, der Wechselwirkung der Zwei-Körper-Potentiale nach Morse, als auch durch Betrachtungen, die die Veränderungen der Bindungsordnung in den stoßenden Teilchen während der Reaktion verfolgen, herleiten. Die Marcus- bzw. Polyani-Gleichung läßt sich deshalb auf Systeme anwenden, die von einem Erhalt der Bindungsordnung (Bond-Order-Conservation) im Verlauf der Reaktion ausgehen. Für eine Reaktion an der Oberfläche (S) mit



ergibt sich die Bindungsordnung BO zu:

$$BO = \exp(-\alpha_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^0)) + \exp(-\alpha_{AS}(r_{AS} - r_{AS}^0)) \quad (3.5)$$

mit r als dem Bindungsabstand zwischen den Atomen und r^0 als dem jeweiligen Gleichgewichtsbindungsabstand. α ist ein Faktor, der sich aus der jeweiligen Bindungsstärke herleitet.

Die BOC-MP-Methode ist keine auf ersten Prinzipien beruhende Methode, auch wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade darauf zurückführen läßt [54]; sie konkurriert daher nicht mit den exakteren, aber aufwendigeren, ab initio-Methoden, sie ergänzt sie lediglich. Die Begründer selbst, Shustorovich/Bell, bezeichnen die Methode als phänomenologisch [33], weil sie sich empirischer Eingabedaten bedient. Erforderliche Eingaben sind die atomaren Adsorptionseenthalpien Q_A , Q_B auf verschiedenen Metallen sowie die Bindungsenthalpien der

Gasmoleküle D_{AB}^0 , mit deren Hilfe molekulare Adsorptionsenthalpien und Aktivierungsenthalpien der einzelnen Oberflächenreaktionen berechnet werden. Für die Berechnungen nach der BOC-MP-Methode gilt, was vom konzeptionell methodischen Standpunkt auch für andere quantenchemischen Berechnungen gilt, unabhängig von der Rechnerleistung, daß es bei der Berechnung von Energiehyperflächen grundsätzlich leichter ist, die Energieminima (Täler) zu bestimmen als die Maxima (Sattelpunkte). Angewandt auf Oberflächen entspricht die Berechnung der Minima den Adsorptionsenthalpien, die Berechnung der Maxima (Sattelpunkte) den Aktivierungsenthalpien. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Sattelpunkte an einer hochdimensionalen Energiehyperfläche [41,71] besteht darin, unter einer Vielzahl von dicht beieinander liegenden lokalen Maxima das absolute Maximum, den Sattelpunkt, zu finden. Um die Zuverlässigkeit solcher Rechnungen zu erhöhen und gleichzeitig die Rechenzeit nicht ins Unermeßliche steigen zu lassen, behilft man sich normalerweise mit einer ersten strukturellen Annahme des Übergangszustandes, einem „initial guess“. Um zu sinnvollen Lösungen in einem vernünftigen zeitlichen Rahmen zu kommen, ist es also unerlässlich, eine erste grobe Vorstellung von der geometrischen Struktur des Übergangszustandes zu haben, ohne daß darüber verbindliche experimentelle oder berechnete Daten vorliegen. Die erste Abschätzung der Struktur des Übergangszustandes stellt somit für alle quantenchemischen Verfahren den schwächsten Punkt dar.

Die BOC-MP Methode basiert darüber hinaus auf folgenden Annahmen:

- In Vielkörpersystemen werden alle erfaßten Wechselwirkungen als sphärisch betrachtet, d.h. ihre Wirkung ist ausschließlich vom Abstand der Körper (Atome) zueinander abhängig, nicht vom Winkel. Die hierzu verwendeten Wellenfunktionen entsprechen s-Orbitalen.
- Jede Zwei-Körper-Wechselwirkung wird mittels eines Morse-Potentials beschrieben [33].
- In einem Vielkörper-System bleibt die Gesamtbindungsordnung X aller miteinander in Wechselwirkung tretender Zwei-Zentren Bindungen x_i erhalten:

$$X = \sum_i x_i = 1. \quad (3.6)$$

- Die Gesamtbildungsenthalpie setzt sich additiv aus den Zwei-Körper-Beiträgen zusammen, unter Erhalt der Bindungsordnung.

Die Folgen der gemachten Annahmen können für die Berechnung von Aktivierungsenthalpien erheblich sein.

Am gravierendsten wirkt sich die Verwendung von ausschließlich sphärischen Wellenfunktionen (s-Orbitalen) aus, weshalb die berechneten Aktivierungsenthalpien besonders dann von experimentellen Werten abweichen, wenn statt sphärischer gerichtete Bindungen (hybridisierte Orbitale sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d ,...etc.) im Verlauf der Reaktion eine Rolle spielen. Gerichtete Bindungen unterliegen im Verlauf der Reaktion Symmetrierfordernissen; so führen symmetrieverbotene Reaktionen beispielsweise zu einem starken Anstieg von intrinsischen Reaktionsbarrieren, also großen Aktivierungsenthalpien, was in der BOC-MP-Methode unberücksichtigt bleibt.

Des Weiteren sind Abweichungen von experimentell bestimmten Werten zu erwarten, wenn nicht-sphärische Orbitale die Reaktion unterstützen. d-Orbitale, d-Bänder stabilisieren die Übergangszustände vieler Dissoziationsreaktionen und senken somit intrinsische Barrieren ab. Metalle mit partiell gefüllten d-Bändern sind katalytisch wesentlich aktiver [54,55] als Metalle mit unbesetzten oder vollbesetzten d-Bändern. Da d-Orbitale mit der BOC-MP-Methode nicht erfaßt werden, ist es nicht sinnvoll, Vergleichsrechnungen zwischen Übergangsmetallen unterschiedlicher Elektronenkonfiguration anzustellen. Da Übergangsmetalle mit leeren bzw. vollen d-Orbitalen ebenfalls eine sphärische Elektronenverteilung besitzen, im Gegensatz zu Metallen mit partiell gefüllten d-Orbitalen, machen Vergleiche zwischen verschiedenen Metalloberflächen nur dann Sinn, wenn die verwendeten Metalle die gleiche oder eine ähnliche Elektronenkonfiguration aufweisen.

Die besten Ergebnisse im Vergleich zum Experiment erzielt die BOC-MP-Methode, wenn Reaktionen beschrieben werden, die tatsächlich mittels sphärischer Wechselwirkungen zustande kommen, z.B. Transfer von H-Atomen: Deshalb wird bei den O-H-, C-H-Bindungsspaltungen ein hohes Maß an Übereinstimmung mit experimentellen Werten erzielt. Die Beschreibung von C-C-, C=C- und N=O-Bindungsspaltungen bzw. Isomersierungsreaktionen, die über gerichtete Bindungen ablaufen, erreichen zumeist schlechte Übereinstimmungen mit dem Experiment. Zumeist fallen die berechneten Aktivierungsenthalpien zu klein aus, neigen also dazu, die existierenden intrinsischen Barrieren zu unterschätzen. Für

die in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismen ergaben sich somit die im Schema 3.1 aufgeführten Aktivierungsenthalpien.

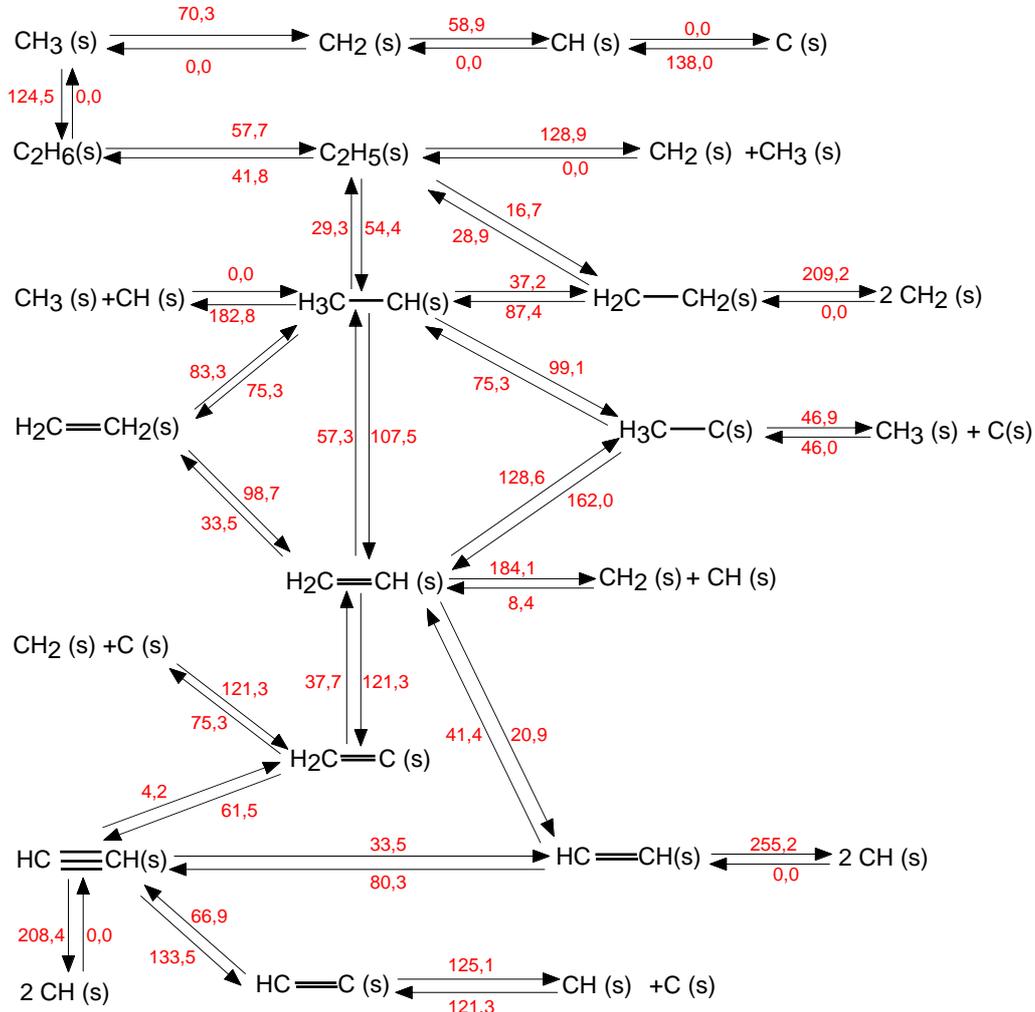


Abbildung 3.1: C_1 - und C_2 -Umsetzungen an der Platinoberfläche. Die Aktivierungsenthalpien sind in kJ/mol angegeben und basieren mit Abweichungen (siehe Text in Kapitel 3.2) auf Werten von Shustorovich/Bell [34, 35].

3.3 Experimentelle Grundlagen

Experimentelle Gegebenheiten und Modellannahmen bzgl. der sauerstofffreien Methankonversion an Platin, die in einem aufzustellenden Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden müssen, lassen sich wie folgt skizzieren:

- Die Aktivierung der C–H-Bindung im Methan, die Chemisorption, ist der langsamste Reaktionsschritt, d.h. die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion [72].
- Die Methanadsorption kann mittels eines Modells der direkten Chemisorption (Luntz et al. [73]) beschrieben werden, d.h. ohne vorheriges Durchlaufen eines „Precursor-Zustandes“. Das Modell der Physisorption von Methan erweist sich nur bei sehr niedrigen Temperaturen als notwendig.
- Binnen kurzer Zeit scheidet sich eine heterogen zusammengesetzte Kohlenstoffschicht ab, die eine Verminderung der katalytischen Aktivität bewirkt und mit zunehmender Reaktionsdauer und bei entsprechend hohen Temperaturen zur Vergiftung des Katalysators führen kann. Folgt man den in der Literatur beschriebenen Modellen und Überlegungen, daß die Chemisorption von Methan ausschließlich auf freien Oberflächenplätzen der Übergangsmetalle (hier: Platin) stattfindet, so erwartet man für die Bildung der Hauptprodukte der Umsetzung, H_2 und C_2H_6 , eine mit zunehmender Reaktionsdauer kleiner werdende Bildungsgeschwindigkeit. Ursache hierfür ist die mit der Reaktionsdauer zunehmende Abscheidung einer Kohlenstoffschicht, die die katalytisch aktiven Platinoberflächenplätze blockiert (siehe Unterkapitel „Kohlenstoffschicht“).
- Die in der Literatur angegebenen Haftkoeffizienten für CH_4 auf Platin, die mittels Molekularstrahlverfahren bestimmt wurden, liegen im Bereich von ca. 10^{-2} bis 10^{-7} , je nachdem, ob die Chemisorption aktiviert oder unaktiviert verläuft. [72–74].

Die Verwendung von Haftkoeffizienten für CH_4 , die sich in der genannten Größenordnung bewegen, hat sich in Testsimulationen mit anschließendem Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Belgued et al. nicht bewährt. Die simulierten Bildungsgeschwindigkeiten für C_2H_6 und H_2 waren jeweils um ein Vielfaches größer als die gemessenen. Den Grund liefert das Verfahren selbst; die Bestimmung von Haftkoeffizienten mittels Molekularstrahlverfahren führt zu überhöhten Werten, siehe Zaera et al. [75]. Im Molekularstrahl besitzen die Moleküle, verglichen mit Molekülen in Gasströmungen, anormal hohe Energien bzgl. einer Vorzugsrichtung und befinden sich daher nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung

(Teilchen sind nicht thermalisiert), so daß sich weder eine Boltzmannsche Energieverteilung zwischen den Gasteilchen selbst, noch eine gleichmäßige Verteilung der inneren Energie eines Moleküls auf die ihm zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade einstellen kann. Die hohen Energien der Teilchen im Molekularstrahl, ≥ 0.3 eV, ergeben sich durch die Schwierigkeiten Teilchenstrahlen mit niedrigeren kinetischen Energien zu erzeugen. Ein Mol Methangas in einer sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Gasströmung besitzt bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von $T = 500$ K, vorausgesetzt, die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade sind voll angeregt, eine Energie von $3 RT = 0.129$ eV. Für den eher als unwahrscheinlich geltenden Fall, daß bei $T = 500$ K alle 15 Freiheitsgrade des Methanmoleküls voll angeregt sind, besitzt 1 mol Methan die Energie von $12 RT = 0.517$ eV, was zugleich eine obere Grenze vorgibt. Bei Zaera [75] wird dieser Umstand erläutert und auf sogenannte „high pressure“-Experimente zur Bestimmung von Haftkoeffizienten verwiesen. Die Größenordnung der in „high pressure“-Experimenten gemessenen anfänglichen Haftkoeffizienten S_i^0 für Methan auf unterschiedlichen Übergangsmetalloberflächen liegt zwischen 10^{-10} und 10^{-12} . Zur Berücksichtigung von „aktivierten“ Chemisorptionsreaktionen ($E_a \neq 0$) gilt

$$S_{\text{akt}}^0 = S^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.7)$$

für den unaktivierten Fall ($E_a = 0$) gilt $S_{\text{akt}}^0 = S^0$.

3.3.1 Kohlenstoffschicht

Zur Aufstellung eines Oberflächenmechanismus sind Informationen über die Art und Stabilität der Oberflächenspezies im jeweiligen Temperaturbereich essentiell.

Nachdem bereits aus Tabelle 5.1 in Anhang A ersichtlich wurde, daß sich C_1 -Spezies schnell zu elementarem Kohlenstoff abbauen, muß diesbezüglich folgendes ergänzt werden. Zu den Eigenheiten sauerstofffreier Methanumsetzungen an Platin unter atmosphärischem Druck gehört es, daß bereits wenige Minuten nach Beginn der Umsetzung beinahe die gesamte Katalysatoroberfläche von einer bis zu einer Monolage anwachsenden Kohlenstoffschicht (engl. carbonlayer bzw. carbonaceous species) bedeckt wird [62]. In zahlreichen Veröffentlichungen wird häufig vorschnell und undifferenziert von einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche gesprochen, obwohl experimentelle Messungen gezeigt haben, daß

sich die katalytische Aktivität zwar im Verlauf von Minuten oder Stunden vermindert, grundsätzlich aber, je nach Bedingungen, über Tage hinweg erhalten bleibt [61]. Die Bedeutung der heterogen zusammengesetzten Kohlenstoffschicht, siehe Tabelle 3.1, im katalytischen Prozeß sauerstofffreier Kohlenwasserstoffumwandlungen an Metalloberflächen im Allgemeinen und der Methankonversion an Platin im Besonderen wurde in den vergangenen 20 Jahren häufig diskutiert, eine allseits akzeptierte Erklärung steht hingegen bis heute aus. Als gesichert kann jedoch gelten, daß die Ausbildung einer Kohlenstoffschicht nicht gleichbedeutend mit der Vergiftung des Katalysators ist. Ob eine Vergiftung de facto auftritt, hängt u.a. von der Prozeßtemperatur und der Prozeßdauer ab.

Viele Arbeitsgruppen haben sich in der Vergangenheit bemüht, die Zusammensetzung und die Funktion der Kohlenstoffschicht im katalytischen Prozeß aufzuklären. Ergebnisse aus Arbeiten [15, 76, 77] verschiedener Gruppen zur Zusammensetzung und Charaktisierung der Kohlenstoffschicht sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Es sind, abgesehen von der Benennung der verschiedenen Spezies, Übereinstimmungen erkennbar.

Hervorzuheben gilt, daß alle drei Gruppen der temperaturlabilsten Spezies (bis max. 400 - 450 K stabil), von van Santen und Mitarbeitern [15] als α -Kohlenstoff bezeichnet, die größte Bedeutung in Bezug auf die C_2 -Bildung beimessen. Ebenfalls übereinstimmend wird die Bildung von Graphit mit der Inaktivierung bzw. Vergiftung des Katalysators gleichgesetzt. Die grobe Dreifachgliederung der Kohlenstoffschicht, wie sie in Tabelle 3.1 beschrieben wird, findet sich bis hinein in die jüngste Literatur [78]. Der vage Konsens, der bzgl. der Zusammensetzung der Kohlenstoffschicht besteht, wird hinsichtlich ihrer Funktion [79] nicht geteilt. Da das Modell von Somorjai et al. [77] in Bezug auf Dynamik und Funktion der Kohlenstoffschicht im Kohlenwasserstoffmechanismus II der vorliegenden Arbeit von großer Bedeutung ist, soll es hier beschrieben werden.

Verkürzt ausgedrückt, könnte man die Ergebnisse aus Tabelle 3.1 folgendermaßen zusammenfassen: Die Kohlenstoffschicht besteht aus C_xH_y -Spezies, deren Wasserstoffgehalt von Temperatur und Reaktionsdauer abhängen. Mit steigender Temperatur sinkt der Wasserstoffgehalt der Kohlenstoffschicht und mit ihr die Reversibilität der Kohlenstoffabscheidung, die Hydrierbarkeit. Somorjai's Modell versucht eine Erklärung dafür zu geben, warum trotz hoher Kohlenstoffbelegung der Katalysatoroberfläche die katalytische Aktivität erhalten bleibt. Mit

Modell von Somorjai [77]	Modell von van Santen [15]	Modell von Bonzel, Krebs [76]
$C_nH_{1.5n}$, stabil bis $T < 450$ K, für $T > 450$ K leicht hydrierbar geht in $C_{2n}H_n$ über	C_α -Carbide Carbon für $T < 400$ K, leicht hydrierbar, reaktivste Modifikation bzgl. C_2 -Bildung	CH_x -Phase teilweise hydrierte C-Modifikation reaktiv gegenüber H_2
$C_{2n}H_n$, eine irreversibel adsorbierte Modifikation kein Katalysatorgift	C_β -Carbide Carbon, wird bei bis zu 500 K hydriert und produziert nur noch C_2 -Spuren	Carbide Carbon reaktiv gegenüber H_2
Graphit, über 750 K wandeln sich alle C-Modifikationen zunehmend in Graphit um (Katalysatorgift)	Graphit, reagiert für $T > 650$ K mit H_2 ausschließlich unter Bildung von CH_4	Graphit, läßt sich nicht mehr durch Hydrierung beseitigen kann aber viel H_2 absorbieren

Tabelle 3.1: Unterschiedliche Modelle zur Zusammensetzung und Reaktivität der Kohlenstoffschicht (engl. Carbonlayer).

Bedeckungen von 80 - 95 % Kohlenstoff [62], der zumeist in der irreversibel adsorbierten Modifikation vorliegt, sind Katalysatoren fast ungemindert aktiv. Es gibt immer freie Flecken an der Platinoberfläche, die nicht mit Kohlenstoff belegt sind, die weiter ungehindert Gasmoleküle adsorbieren können. Die chemisorbierten Fragmente und Spezies können nun mittels Diffusion die Kohlenstoffschicht zusammenpressen (komprimieren), so daß weitere freie Platinplätze entstehen, die wiederum für Adsorptionsreaktionen zur Verfügung stehen. Umgekehrt kann sich die Kohlenstoffschicht nach erfolgter assoziativer Desorption von Molekülen (Adsorbaten) wieder ausdehnen (expandieren) und Platinplätze erneut bedecken. Die Adsorption weiterer Gasmoleküle führt zur Wiederholung dieses Prozesses aus Kompression der Kohlenstoffschicht, Oberflächenreaktionen an den freien Platinplätzen und Desorption von Produkten mit anschließender Expansion der Kohlenstoffschicht. Der Vorgang der Kompression bzw. Expansion der Kohlenstoffschicht wird in Somorjais Modell gleichgesetzt mit der Existenz zweier phy-

sikalischer Modifikationen der irreversibel adsorbierten Kohlenstoffschicht, siehe Tabelle 3.1: Einer zweidimensionalen und einer dreidimensionalen Modifikation der Kohlenstoffschicht; letztere kann als reversible dreidimensionale Stappellung des Kohlenstoffs aufgefaßt werden, siehe Abbildung 4.12 im Rahmen von Modell II. Während bei tiefen Temperaturen, bis ca 550 K, die zweidimensionale Modifikation dominiert, wird bei höheren Temperaturen 550 - 600 K zunehmend die dreidimensionale Variante gebildet.

Das strukturdynamische Verhalten der Kohlenstoffschicht in Somorjais Modell liefert eine mögliche Erklärung für den Erhalt der katalytischen Aktivität bei beinahe vollständiger Kohlenstoffbedeckung der Metalloberfläche; eine Eigenschaft durch die sich sein Modell bis heute von anderen abhebt. Alternativ dazu wäre ein Modell der Kohlenstoffschicht, in dem dieser bzgl. der Chemsorption von Kohlenwasserstoffen eine katalytische Aktivität zugewiesen wird [79]. Die Funktion der Kohlenstoffschicht im katalytischen Prozeß ist bis heute umstritten und bedarf weiterer Aufklärung. Auch im Modell von Somorjai wird der Kohlenstoffschicht eine Teilnahme an bestimmten Reaktionen eingeräumt, beispielsweise reversibler Wasserstoffaustausch mit anderen Oberflächenspezies [62, 77].

3.3.2 Messungen zum Methanumsatz an Platin

Die Vergleichsmessungen zur sauerstofffreien Methankonversion (NOCM), auf die in dieser Arbeit immer wieder Bezug genommen wird, wurden von der Gruppe um Belgued et al. [16] in Nancy gemacht. Belgued et al. haben, im Unterschied zu dem von uns verwendeten Reaktormodell (Staupunktströmung), einen definierten trägerunterstützten Katalysator im U-Rohr (Durchmesser: 4 mm) verwendet, der unter dem Namen EUROPT I [80] vertrieben und verwendet wird. Der Platin/Silikatkatalysator, Europt I, enthält 6,3 Gewichtsprozent Platin; die Partikelgrößen variieren zwischen 0,9 und 3,5 nm. Der Katalysator erreicht einen Dispersionsgrad von 65 %, d.h. 75 % der Platinpartikel besitzen einen Durchmesser kleiner als 2 nm, nachzulesen bei Foger et al. [81]. Der größte Teil der Oberfläche liegt somit nicht in Form der stabilsten niedrig indizierten Oberflächenorientierungen (111, 110, 100) vor, sondern in Form von Stufen und Kanten. Oberflächenatome, die Stufen oder Kanten bilden, sind aufgrund nicht abgesättigter freier Valenzen energiereicher [82], d.h. sie besitzen eine größere Bildungsenthalpie als entsprechende Oberflächenatome in niedrig indizierten Ebenen mit weitge-

hend abgesättigten Valenzen. Die somit verminderte Austrittsarbeit an diesen exponierten Stellen der Oberfläche läßt eine erhöhte Aktivität gegenüber der Adsorption von Gasmolekülen erwarten, d.h. Oberflächen mit hoher Stufen- und Kantendichte sollten gegenüber niedrig indizierten Oberflächen eine höhere Aktivität zeigen.

Kleinere Partikel sind gekennzeichnet durch einen hohen Dispersionsgrad und besitzen deshalb eine etwas größere spezifische Oberfläche [83] als größere Partikel, an deren Oberfläche die niedrig indizierten Orientierungen dominieren. Diese Feststellungen führen zu der Frage, ob trägerunterstützte Katalysatoren wie EUROPT I eine bzgl. der Methankonversion höhere Reaktivität besitzen als (111)-Einkristalloberflächen, die die Basis für die berechneten thermodynamischen Daten von Shustorovich et al. bilden. Es stellt sich somit die Frage nach der Vergleichbarkeit zwischen Experiment und Simulation.

Stufen erleichtern zwar grundsätzlich die C–H-Bindungsspaltung [77], das Ausmaß der Steigerung differiert aber beispielsweise mit der Stufenbreite (Anzahl atomarer Reihen auf einer Stufe), so daß allgemeine Aussagen über Aktivitätssteigerungen durch Stufen nicht ohne Messungen gemacht werden können. Die experimentell dokumentierten Aktivitätsunterschiede zeigen einen maximal um den Faktor Zehn höheren Umsatz (Turn-Over-Frequency, TOF), je nach Reaktion, für höher indizierte Oberflächen.

Zahlreiche Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen auf Platin [62] haben sich hingegen als strukturinsensitiv erwiesen, wie beispielsweise die Hydrierung von Benzol oder Ethylene und die Dehydrierung von Cyclohexan. Entscheidend dafür, ob ein Prozeß struktursensitiv oder -insensitiv verläuft, ist das Verhalten seines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gegenüber Oberflächenstrukturen. Hierin dürften sich allerdings die Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen von der Methankonversion unterscheiden, bei der die CH_4 -Adsorption der langsamste und daher bestimmende Schritt ist.

Dieser Eindruck wird von Valden et al. [72] bestätigt, der eine Struktursensitivität der CH_4 -Chemisorption explizit verneint, was eine uneingeschränkte Vergleichbarkeit beider Katalysatormodelle erlaubt.

Belgued et al. haben die Bildungsgeschwindigkeiten für die beiden Hauptprodukte der sauerstofffreien Methankonversion an Platin-EUROPT I (Details zu Aufbau und Versuchsdurchführung siehe [16]), Ethan und Wasserstoff, bei

verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Volumenstromgeschwindigkeiten gemessen. Des Weiteren wurden Kohlenstoffbedeckungen der Katalysatoroberfläche nach einminütigem Gasdurchsatz in einer hundertprozentigen CH_4 -Atmosphäre als Funktion der Temperatur bestimmt.

Da die Reaktorgeometrie und der Transport die Produktselektivität beeinflussen, war es wichtig, Vergleiche zwischen Experiment und Simulation nur bei hohen Volumenstrom- bzw. Strömungsgeschwindigkeiten vorzunehmen. Deshalb wurde die größte experimentell verwendete Volumenstromgeschwindigkeit von $v = 400 \text{ cm}^3/\text{min}$ für Vergleiche herangezogen. Im experimentell betrachteten Bereich von $400 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$ und der Volumenstromgeschwindigkeit von $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ ist die Methanchemisorption der langsamste Schritt, der Prozeß somit kinetisch kontrolliert und nicht durch Transportprozesse limitiert bzw. beeinflusst. Die gemessenen Bildungsgeschwindigkeiten (angegeben in mol/min)

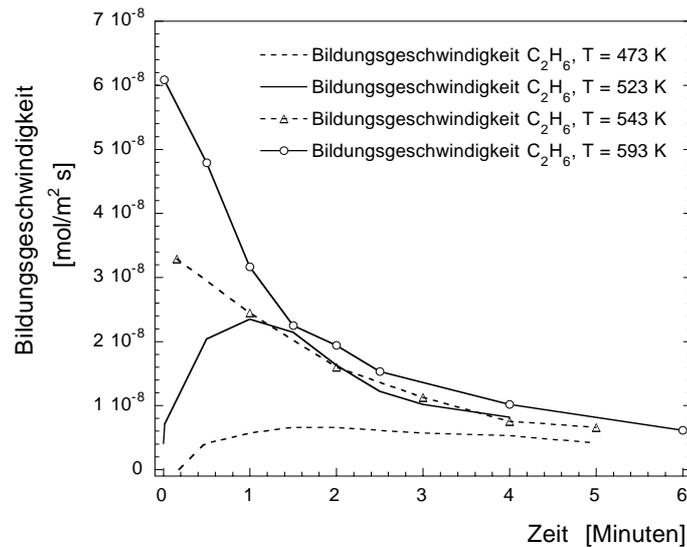


Abbildung 3.2: C_2H_6 -Bildungsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen, gemessen von Belgued et al. [16] ($p = 1 \text{ bar}$, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3$, Gaszusammensetzung: 100 % CH_4).

wurden zunächst in Turn-Over-Frequencies (s^{-1}) umgerechnet und anschließend mit der maximalen Oberflächenplatzdichte einer Platin (111)-Oberfläche ($2.49 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2$) multipliziert um sie leichter mit den simulierten Bildungsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, die in $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ausgegeben werden. Die

Volumenstromgeschwindigkeit v in cm^3/min wurde für die Simulationen in eine Strömungsgeschwindigkeit u in cm/s umgerechnet (Durchmesser des experimentell verwendeten U-Rohrs ist 4 mm). Wie bereits erwähnt, sollte man mit zunehmender Reaktionsdauer eine, aufgrund der Kohlenstoffabscheidung, abnehmende Bildungsgeschwindigkeit für die Produkte H_2 und C_2H_6 erwarten. Während dies für die Wasserstoffbildung bei allen gemessenen Temperaturen erfüllt ist, gilt dies im Falle von Ethan nur für Temperaturen ≥ 543 K. Bei einer Temperatur von 523 K erhält man für die Ethanbildungsgeschwindigkeit nach ungefähr einer Minute Reaktionszeit ein Maximum, siehe Abbildung 3.2. Dieser Verlauf erscheint weder aus den bisher in der Literatur diskutierten Modellen schlüssig noch wird er von der Gruppe Belgued et al., die die Messungen vorgenommen hat, gedeutet.

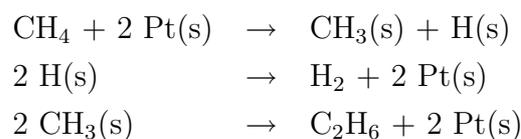
Kapitel 4

Ergebnisse

Die im vorangegangenen Kapitel erläuterten experimentellen Befunde, insbesondere das Auftreten einer maximalen Ethanbildungsgeschwindigkeit nach ca. einer Minute Laufzeit bei 523 K, haben zu Modellüberlegungen über das molekulare Geschehen an der Platinoberfläche geführt mit dem Ziel, das experimentelle Verhalten mittels Simulation reproduzieren zu können. Im folgenden werden zwei kinetische Modelle diskutiert, die, auf verschiedenen Grundannahmen basierend, die experimentell erhaltenen Ergebnisse erfolgreich wiedergeben.

4.1 Kohlenwasserstoffmodell I

Die Rolle der Kohlenstoffschicht (engl.: carbonlayer) und das Auftreten eines Maximums der Ethanbildungsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 523 K sind experimentell ermittelte Charakteristika, an denen sich kinetische Modelle messen lassen müssen und die sich in allen Simulationen als Gütekriterium des Modells erwiesen haben. Das Abfallen der Bildungsgeschwindigkeiten, sowohl für Ethan als auch für Wasserstoff, ist zu erwarten, wenn man bedenkt, daß sowohl die Ethan- als auch die Wasserstoffbildung rekombinative Folgereaktionen der CH_4 -Chemisorption sind:



Die Ethanbildungsgeschwindigkeit hängt von der intermediären $\text{CH}_3(\text{s})$ -Konzentration ab, und diese wiederum von

$$\frac{d\text{CH}_3}{dt} = k_{\text{CH}_4\text{ads}} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{Pt}(\text{s})]^2 \quad (4.1)$$

$$\equiv \frac{d\text{CH}_3}{dt} = k_{\text{CH}_4\text{ads}} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [1 - \Theta_{\text{C}(\text{s})}]^2 \quad (4.2)$$

mit $\Theta_{\text{C}(\text{s})}$ als Kohlenstoffbedeckung der Platinoberfläche. Die Näherung gilt, wenn, wie in diesem Fall, Kohlenstoff die einzige akkumulierende Oberflächenspezies darstellt. Mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung nimmt die Zahl der freien Platinplätze ab und damit die Chemisorptionsgeschwindigkeit des Methans.

Katalytische Aktivität bzgl. des sensitivsten (langsamsten) Schrittes im Rahmen der Methankonversion, der Chemisorption von Methan, wird in den in der Literatur diskutierten Modellen ausschließlich den freien Platinplätzen zugeschrieben. Das Auftreten eines Maximums für die Ethanbildungsgeschwindigkeit bei 523 K nach ungefähr einer Minute Reaktionszeit ist nicht konsistent mit diesen Modellen, die die Anwesenheit einer Kohlenstoffschicht gleichsetzen mit einer bloßen Minderung der katalytischen Aktivität und ihr allenfalls eine Funktion als Wasserstoffüberträger oder Platzhalter zugestehen [62, 77]. Gleichzeitig gibt es Hinweise dafür, daß die Kohlenstoffschicht (bzw. Teile davon) eine aktive Rolle bzgl. der C_{2+} -Bildung spielt [11, 84]. Als aktive Spezies der Kohlenstoffschicht wird in den meisten Arbeiten die α -carbidge Spezies genannt, bei der es sich um isolierte Kohlenstoffatome an der Katalysatoroberfläche handelt. Im Verlauf der Reaktion bildet sich, als Folge der CH_4 -Chemisorption, eine zunehmende $\text{C}(\text{s})$ -Bedeckung aus, je nach Höhe der Temperatur unterschiedlich schnell.

Der Erhalt der katalytischen Aktivität bei nahezu vollständiger Kohlenstoffbedeckung der Oberfläche einerseits, und das Auftreten eines Maximums der Ethanbildungsgeschwindigkeit andererseits, wären jedoch konsistent mit der Annahme einer katalytisch aktiven Spezies $\text{C}(\text{s})$, die als Folge einer vollständigen Dehydrierung von Methylspezies entsteht. Diese Annahme entspräche einem autokatalytischen Prozeßverlauf der Methankonversion. Ein vereinfachter autokatalytischer Ansatz für die Bildungsgeschwindigkeit der zu Ethan rekombinierenden $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies könnte wie folgt aussehen:

$$\frac{d\text{CH}_3}{dt} = k_{\text{CH}_4\text{ads}} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{Pt}(\text{s})]^2 \cdot [\text{C}(\text{s})] \quad (4.3)$$

4.1.1 Isolobalprinzip

Das Isolobalprinzip versucht eine Brücke zu schlagen zwischen der organischen und der anorganischen Chemie. In dieser Arbeit dient es dazu, die potentielle katalytische Aktivität der α -carbidischen Spezies, C(s), bzgl. der C–H-Aktivierung im Methan zu erläutern. Die Definition der Isolobalität [85–87] beschreibt isolobale Fragmente als Fragmente, deren Grenzorbitale sich in Symmetrie, Elektronenkonfiguration, Gestalt und Energie ähnlich sind, jedoch nicht identisch, siehe Abbildung 4.1. Da es sich bei der C–H-Aktivierung an Metallen um eine homo-

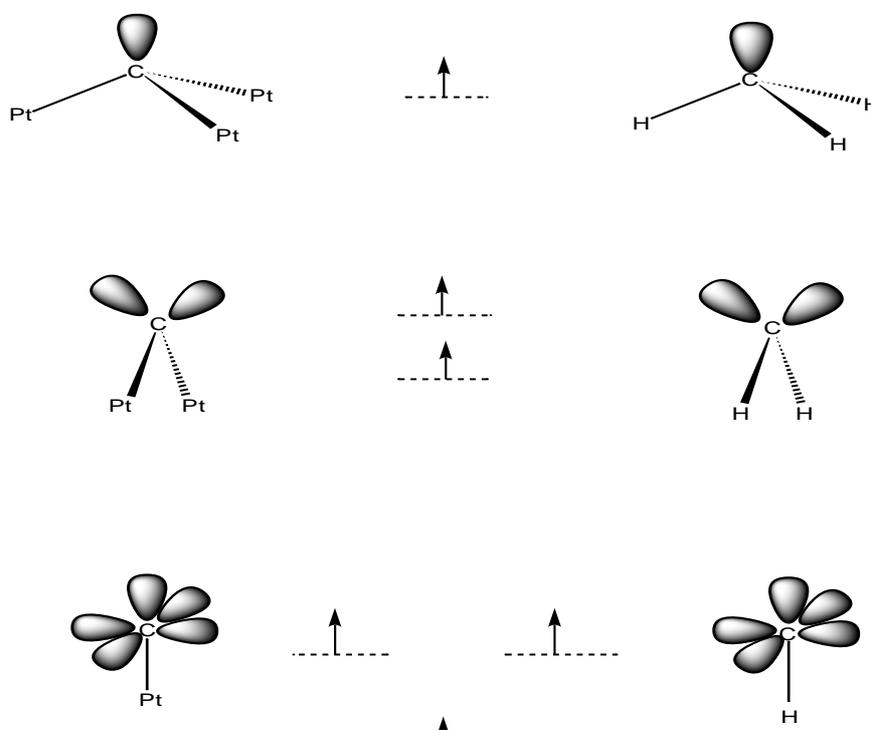


Abbildung 4.1: Das Isolobalitätsprinzip nach Hoffman [85] stellt einen Zusammenhang her zwischen organischen und anorganischen Fragmenten.

lytische Bindungsspaltung handelt, im Gegensatz zur heterolytischen Spaltung an Metalloxiden, sollten C(s)-Oberflächenradikale die C–H-Spaltung begünstigen [88]. Wie man in Abbildung 4.1 sehen kann, weist atomarer Kohlenstoff an der Platinoberfläche mindestens einen radikalischen Zustand auf (das von der Oberfläche wegweisende sp -Hybridorbital). Die unterschiedliche Koordination des ato-

maren Kohlenstoffs an die Platinoberfläche kann entweder bedeckungsabhängig (bei hoher C(s)-Bedeckung nur einfach gebunden, Methylidin isolobal) oder durch Oberflächenstrukturen (Stufen oder Kanten) verursacht sein. Im Falle von π -Bindungen mit Platin, das über eine d^9s^1 -Grundkonfiguration [89] verfügt, treten zusätzliche energetisch angehobene einfach besetzte (radikalische) Zustände (π^* , siehe Abbildung 4.2) hinzu. Da einerseits die elektronischen Zustände an

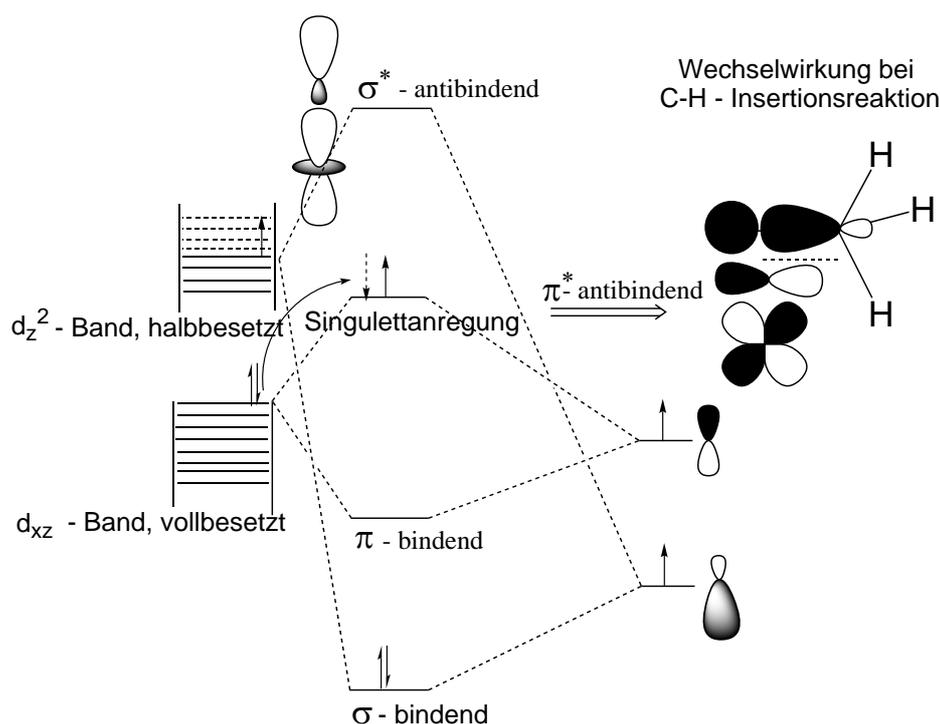


Abbildung 4.2: σ - und π -Wechselwirkungen der einfach besetzten C(s)-Atomorbitale mit den entsprechenden d-Bändern in der elektronischen Grundkonfiguration des Platins d^9s^1 . In der rechten Bildseite ist zusätzlich die mögliche Wechselwirkung zwischen dem π^* -antibindenden Molekülorbital von C(s) mit der C-H-Bindung im Methan skizziert; nähere Erläuterung dazu im Text unter „Modellannahme“.

der Metalloberfläche dicht beieinander liegen, andererseits katalytische Prozesse meist bei höheren Temperaturen (≥ 500 K) ablaufen (berücksichtigt man zudem die Energie, die bei Stößen zwischen Gasmolekülen und der Oberfläche freigesetzt wird), sind elektronische Übergänge zwischen Oberflächenzuständen

(z.B. von der Grundkonfiguration des Platins in angeregte Zustände) als wahrscheinlich zu betrachten. Hierzu zählt auch der Übergang von einem Triplett in einen Singulettzustand, wie er in Abbildung 4.2 beschrieben ist, und wie er für das Zustandekommen symmetrieerlaubter konzertierter Reaktionen erforderlich ist. Symmetrieerlaubte konzertierte Reaktionen, z.B. bei der C–H - oder H–H -Insertionsreaktion sind im Mechanismus von Bedeutung, siehe R2 und R81 im Anhang B I.

Der Sinn des Reaktivitätsvergleichs zwischen organischen und anorganischen Fragmenten liegt darin, daß isolobale Fragmente miteinander reagieren können und ähnliches Reaktionsverhalten zeigen. Das bedeutet im Falle einer „bridge“-gebundenen C(s)-Spezies, siehe Abbildung 4.1, daß sie sich ähnlich wie ein Carben bzw. ein Methylen verhält, einschließlich der damit verbundenen Insertionsreaktionen.

4.1.2 Modellannahmen

Mit der Annahme einer katalytisch aktiven α -carbidgeischen Spezies C(s) bzgl. der Methanchemisorption und den vorhergehenden Überlegungen ergeben sich folgende mögliche Adsorptionsreaktionen:

Reaktion	E_a	S^0
R1 $\text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)}$	72.2 kJ/mol	$5.0 \cdot 10^{-4}$
R2 $\text{CH}_4 + \text{C(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH(s)}$	50.2 kJ/mol - $\Theta_{\text{C(s)}} \cdot 30$ kJ/mol	$2.0 \cdot 10^{-7}$
R3.1 $\text{CH}_4 + \text{C(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(s)} + \text{H(s)}$	71.5 kJ/mol	$1.6 \cdot 10^{-3}$
R3.2 $\text{CH}_4 + \text{C(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{CH}_3\text{(s)}$	160.25 kJ/mol	$1.6 \cdot 10^{-3}$
R4 $\text{CH}_4 + 2 \text{C(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{CH}_3\text{(s)}$	159.4 kJ/mol - $\Theta_{\text{C(s)}} \cdot 60$ kJ/mol	0.04

Tabelle 4.1: Aufzählung möglicher Methanadsorptionsreaktionen unter Beteiligung von C(s).

Die Aktivierungsenthalpien ergeben sich einerseits aus den Reaktionsenthalpien, berechnet nach Bildungsenthalpien aus Shustorovich et al. [34, 35], siehe ther-

modynamische Grundlagen Kapitel 3.1, und der aus experimentellen Untersuchungen zur CH_4 -Chemisorption auf Ni [90] stammenden intrinsischen Reaktionsbarriere für die C–H-Spaltung von 12 kcal/mol oder 50,2 kJ/mol. Die oben angeführte Aktivierungsenthalpie von 72,2 kJ/mol wird für Platin annähernd bestätigt durch Arbeiten von Au et al. [91] bzw. Guzzi et al. [11], die Werte auf Platin von 80 bzw. 67 kJ/mol angeben. Aufgrund der sich daraus ergebenden Aktivierungsenthalpien erscheint Reaktion R3.2 eher unwahrscheinlich. Die sehr hohe Aktivierungsenthalpie in R3.2 wird durch die hohen Bildungsenthalpien für die CH(s) -Spezies verursacht. Die Minderung der Aktivierungsenthalpie um 30 kJ für jedes an Adsorptionsreaktionen beteiligte mol C(s) , gemäß dem autokatalytischen Ansatz, wurde gemäß Literatur abgeschätzt. Hintergrund einer mit steigender Kohlenstoffbedeckung sinkenden Aktivierungsenthalpie ist der Elektronegativitätsunterschied zwischen C(s) und Platin, der zur negativen Polarisierung des Kohlenstoff führt und bei steigender C(s) -Bedeckung zu lateral abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den C(s) -Spezies. Abstoßende Wechselwirkungen erhöhen die Standardbildungsenthalpie von C(s) an der Oberfläche und erleichtern dadurch deren Weiterreaktion. Der abgeschätzte Wert von 30 kJ/mol basiert auf gemessenen Änderungen der Austrittsarbeit an Platin von 0,1 eV (entspricht ca. 10 kJ/mol) bei sehr kleinen C(s) -Bedeckungen [92, 93]. Messungen an Ni erbrachten Veränderungen der Austrittsarbeit zwischen 0,1-0,2 eV [11, 94]. Die genannten Werte wurden als Richtgröße verwendet.

Die Haftkoeffizienten für die verbleibenden vier Adsorptionsreaktionen wurden wie folgt bestimmt:

Der Wert für die Reaktion R1 wurde durch Simulationsrechnungen bei verschiedenen Temperaturen an die von Belgued et al. gemessenen Werte der Ethan- und Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten angefitet. Nachdem die Größenordnung der simulierten Bildungsgeschwindigkeiten mit den gemessenen übereinstimmte, wurde versucht, den exakten zeitlichen Verlauf der gemessenen Kurven zu reproduzieren unter den Annahmen, daß es sich bei den Adsorptionsreaktionen im Falle der Methankonversion um die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen handelt und daß die C(s) -Spezies den Prozeß autokatalytisch beschleunigt. Der Haftkoeffizient von Reaktion R3.1 wurde daher größer gewählt als der von Reaktion R1 auf reiner Platinoberfläche, siehe Tabelle 4.1.2. Dementsprechend ist der Haftkoeffizient von Reaktion R4 bei alleiniger Beteiligung von C(s) -Atomen

an der Oberfläche noch größer, was sich auch mit dem „Kompensationseffekt“ deckt [31,62]. Für Reaktion R2 wurde ein kleinerer Haftkoeffizient gewählt, da es sich hierbei um eine symmetrieerlaubte C–H-Insertionsreaktion handelt, die nur unter Mitwirkung von Singulettcarbenen möglich ist. In Abbildung 4.1 wurde gezeigt, daß α -carbidge Kohlenstoff (C(s)) an der Platinoberfläche als Carbenisolobales Fragment aufgefaßt werden kann und in Abbildung 4.2 ist dann eine mögliche Wechselwirkung mit der C–H-Bindung des Methans angedeutet. Die skizzierte Wechselwirkung entspricht der Theorie konzertiert verlaufender Reaktionen nach Dewar [69], basierend auf Basisorbitalen, die äquivalent zur HOMO/LUMO Theorie von Woodward und Hoffmann [69,70] ist:

Reaktionen sind symmetrieerlaubt und können konzertiert, d.h. in einem Schritt (Elementarreaktion) ablaufen, wenn die Summe aus den beteiligten Elektronenpaaren und den auftretenden Phasenumkehrungen ungerade ist.

Für den Fall, daß das π^* -Molekülorbital (Elektronenanregung) im Singulettzustand vorliegt, tritt bei Wechselwirkung mit CH_4 eine Phasenumkehr auf, siehe Abbildung 4.2, und die Reaktion R2 in Tabelle 4.1.2 ist thermisch erlaubt. Da der Singulettzustand eine Voraussetzung für die Reaktion ist, wurde der Haftkoeffizient entsprechend niedrig gewählt. Eine Reaktion gleichen Typs stellt die ebenfalls im Mechanismus vorkommende Reaktion der direkten Hydrierung von C(s) dar.

	Reaktion	E_a	S^0
$\text{H}_2 + \text{C(s)}$	$\rightarrow \text{CH}_2(\text{s})$	29.7 kJ/mol	0.04
$\text{CH}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{H}_2 + \text{C(s)}$	25.1 kJ/mol	

Die Haftwahrscheinlichkeit wurde genauso groß wie für die H_2 -Adsorption auf Platin angenommen und deshalb derselbe Haftkoeffizient gewählt; der tatsächliche Haftkoeffizient, siehe Gleichung 3.7, von H_2 auf C(s) ist allerdings unter Berücksichtigung der Aktivierungsenthalpie kleiner als auf Platin. Hinweise für eine solche Reaktion mit einer entsprechenden Haftwahrscheinlichkeit von 0.004 finden sich bei Agnelli et al. [95]. Die restlichen Reaktionen, die im Mechanismus Verwendung gefunden haben, sind im Anhang unter B I aufgeführt.

4.1.3 Resultate

Die Simulationsergebnisse, die mittels des oben beschriebenen autokatalytischen Modellmechanismus berechnet wurden, geben die experimentell gemessenen Werte qualitativ gut und quantitativ zufriedenstellend wieder, siehe Abbildungen 4.3 und 4.5. Abbildung 4.4 veranschaulicht die erfolgreiche Reproduktion des zeitli-

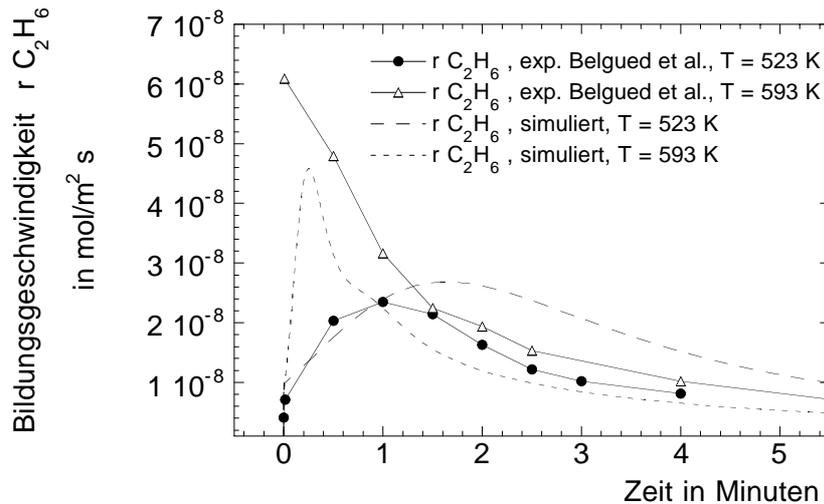


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen experimentell gemessenen (Kurven mit Symbolen, Belgued et al.) und simulierten (Kurven ohne Symbole) Bildungsgeschwindigkeiten für C_2H_6 ($p = 1 \text{ bar}$, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

chen Verlaufs der gemessenen C_2H_6 -Bildungsgeschwindigkeit bei 523 K durch das autokatalytische Modell im Vergleich zum Modell der Methanadsorption, bei dem die CH_4 -Chemisorption ausschließlich auf freien Platinplätzen möglich ist und das zu keinem Maximum führt. In der Abbildung ist gut zu erkennen, daß ein Maximum der Ethanbildungsgeschwindigkeit ein Maximum der CH_3 -Konzentration an der Platinoberfläche voraussetzt, da Ethan durch Rekombination von $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies entsteht.

Bei höheren Temperaturen ($T = 593 \text{ K}$) wird eine zeitlich abfallenden Bildungsgeschwindigkeit für C_2H_6 erhalten, wie man sie gemäß dem konventionellen Modell auch für niedrigere Temperaturen erwarten würde. Keinesfalls würde man jedoch ein Maximum der Ethanbildungsgeschwindigkeit erwarten, ginge man lediglich von einer bloßen Minderung der katalytischen Aktivität, bedingt durch

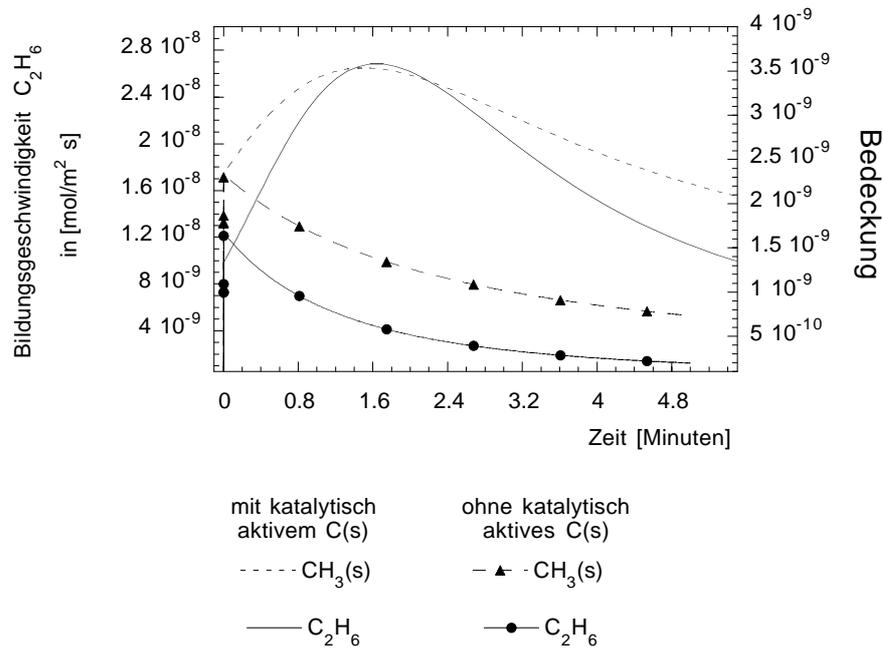


Abbildung 4.4: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der C₂H₆-Bildungsgeschwindigkeit, einmal mit Annahmen einer katalytisch aktiven α -carbidischen Spezies C(s) und einmal ohne. Um den Zusammenhang zu verdeutlichen, sind zusätzlich noch die CH₃(s)-Bedeckungen beider Modelle angegeben. Die Linien ohne Symbole geben die Simulation mit einer katalytisch aktiven Oberflächenspezies C(s) wieder, die Linien mit Symbolen beschreiben die Simulation, die ausschließlich Platinplätze als katalytisch aktiv gegenüber der Methanchemisorption annimmt. ($T = 523$ K, $p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400$ cm³ · min⁻¹)

eine Verringerung der Platinoberflächenplätze, aus. Das autokatalytische Modell (katalytisch aktive C(s)-Spezies) vermag nicht nur die von Belgued et al. experimentell bestimmten H₂- und C₂H₆-Bildungsgeschwindigkeiten zu reproduzieren, sondern auch die CH_x-Bedeckungen bei verschiedenen Katalysatortemperaturen, siehe Abbildung 4.5. Abbildung 4.6 verdeutlicht die Korrelation zwischen dem zeitlichen Auftreten des Maximums für die Ethanbildungsgeschwindigkeit ($T = 523$ K) und der abgeschiedenen Menge an carbidischem Kohlenstoff C(s) auf der Platinoberfläche (C(s) wird durch den raschen Abbau von CH₃(s)-Spezies an der Platinoberfläche gebildet [66–68]). Die Ethanbildungsgeschwindigkeit erreicht ihren maximalen Wert genau dann, wenn die Bedeckung mit C(s) und der Anteil an freien Platinplätzen jeweils 0,5 erreicht, was durch die Stöchiometrie von Re-

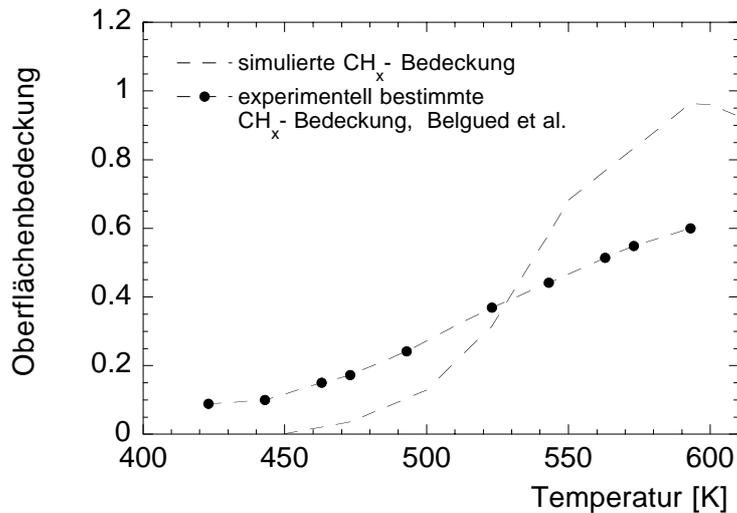


Abbildung 4.5: Vergleich experimentell bestimmter (Linie mit Symbolen, Belgued et al.) und simulierter (gestrichelte Linie) C(s)-, bzw. CH_x-Bedeckung, nachdem die Platinoberfläche eine Minute lang einer hundertprozentigen CH₄-Gasströmung ausgesetzt war, bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

aktion R3.1, siehe Tabelle 4.1.2, vorgegeben ist. Bei höheren Temperaturen ($T = 593 \text{ K}$) kommt es zu einer beschleunigten Kohlenstoffabscheidung, eine fünfzigprozentige Bedeckung der Oberfläche mit C(s) wird schneller erreicht als bei $T = 523 \text{ K}$, was ein entsprechend früheres Erreichen der maximalen Ethanbildungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Temperaturerhöhung verursacht somit eine Verschiebung des Maximums der Ethanbildungsgeschwindigkeit zu kürzeren Reaktionszeiten.

Als Konsequenz unseres Modells würde sich für alle Temperaturen ein Maximum der Ethanbildungsgeschwindigkeit einstellen, das mit steigender Temperatur zu immer kürzeren Reaktionszeiten verschoben wird und evtl. experimentell nicht mehr zeitlich aufgelöst werden kann.

Die Sensitivitäts- (Abb.4.7) und die Flußanalyse (Abb.4.8 und 4.9), angefertigt zu unterschiedlichen Reaktionszeiten bei $T = 523 \text{ K}$, zeigen interessante Details des verwendeten Mechanismus. Die CH₄-Chemisorption bleibt auch in dem hier diskutierten Modell I der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS, engl.: Rate Determining Step), allerdings verfügt der Mechanismus nun über vier verschiedene Chemisorptionskanäle (R1, R2, R3.1, R4 in Tabelle 4.1.2) ge-

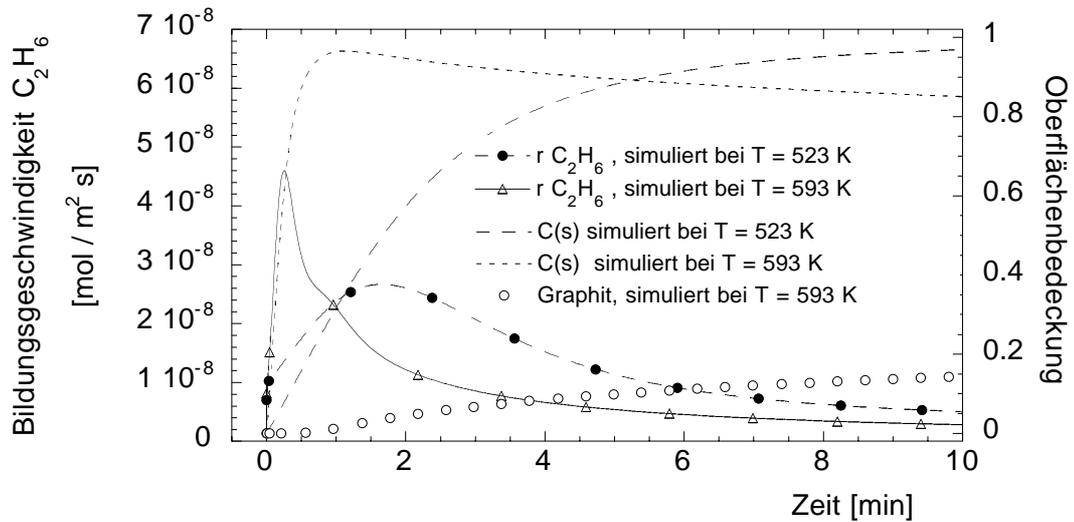


Abbildung 4.6: Simulierte C₂H₆-Bildungsgeschwindigkeiten bei $T = 523$ K und $T = 593$ K (Linien mit Symbolen) und simulierte C(s)-Bedeckungen bei beiden Temperaturen ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400$ cm³ · min⁻¹).

genüber nur einem (R1). Im Verlauf des Prozesses kommt es zum Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Nach 30 s Reaktionszeit stellt die CH₄-Chemosorptionsreaktion auf reinem Platin den sensitivsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Hinblick auf die Ethanbildung dar, was mit der zu diesem Zeitpunkt nur geringfügig abgeschiedenen Menge an Oberflächenkohlenstoff C(s) zusammenhängt. Gemäß der Flußanalyse (Abbildungen 4.8 und 4.9) variieren parallel dazu auch die Hauptreaktionskanäle.

Die CH₄-Chemosorption via Platin (R1) ist nach 2 s Reaktionszeit mit ca 95 % der Hauptadsorptionsweg, während dieser Anteil nach 30 s auf ca 56 % fällt und R3.1 mit 41.5 % zunehmend an Bedeutung gewinnt; R2 besitzt einen Anteil von 2.5 %. Eine vergleichbar hohe Sensitivität bzw. eine noch größere als die CH₄-Chemosorption via Platin besitzt die Reaktion R18, der Abbau von CH₃(s)-Spezies an der Oberfläche. Der CH₃(s)-Abbau kann die Ethanbildung entscheidend verlangsamen, weil er die CH₃(s)-Konzentration an der Oberfläche vermindert und so die Rekombination zu Ethan (R28) hemmt.

Im zeitlichen Verlauf nimmt die Sensitivität von R18 ab, und zwar in dem Maße, wie die Sensitivitäten der Reaktionen R42 und R43 (Ethylidingleichgewicht) zunehmen. In der Verminderung der CH₃-Konzentration an der Platinoberfläche

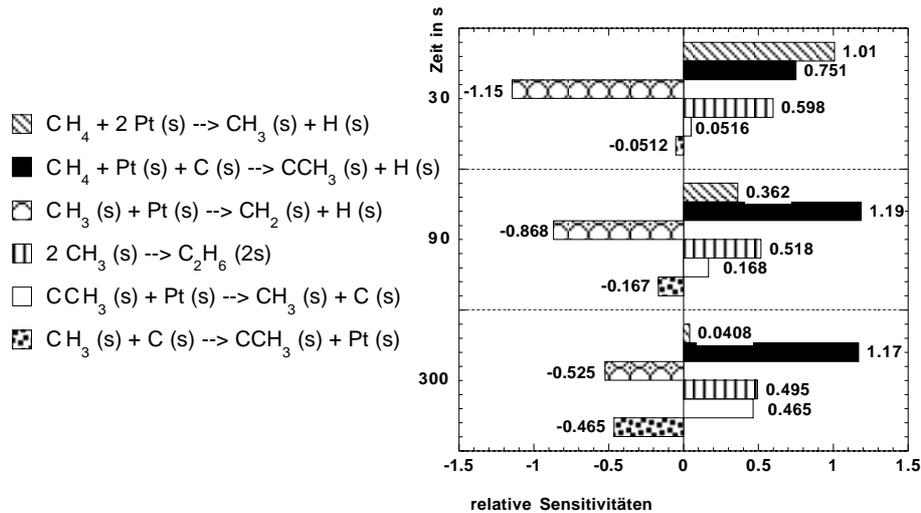


Abbildung 4.7: Entwicklung der sensitivsten Reaktionen hinsichtlich der Reaktionszeit (in s). Gezeigt sind die relativen Sensitivitäten bezogen auf die Ethan-konzentration. Die aufgeführten Reaktionen sind auch im Anhang B I, Kohlenwasserstoffmechanismus I, mitsamt ihren präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenthalpien zu finden. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523 \text{ K}$).

konkurriert R43 ($\text{C(s)} + \text{CH}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CCH}_3\text{(s)} + \text{Pt(s)}$) dann mit R18. Nach ca. 90 s wird das Maximum für die Ethanbildungsgeschwindigkeit erreicht und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hat von R1 auf R3.1 gewechselt, begleitet von einer C(s) - Belegung von nahezu 50 %. Parallel dazu ergibt die Flußanalyse, daß ca. 49 % des Methans via R3.1 und nur noch 15 % via Platin (R1) chemisorbiert werden. 36 % werden über R2 adsorbiert (sigmatrope Insertionsreaktion), was sich mit zunehmender Reaktionszeit auf 98 % steigert. Nach 300 s werden nur noch 1.6 % über R3.1 und 0.1 % über R4 adsorbiert.

Der vermeintliche Bedeutungszuwachs von R2 bleibt allerdings folgenlos innerhalb des Mechanismus, nicht nur hinsichtlich der Sensitivität und demzufolge der Ausbeute an C_2H_6 , sondern auch im Hinblick auf die Selektivität bzgl. C_2H_6 . Bereits kurze Zeit nach dem Start der Methankonversion erreichen die Reaktion R2 und ihre Rückreaktion R12, die Methanfreisetzung aus $\text{H}_3\text{CCH(s)}$, ein partielles Gleichgewicht, so daß fast 100 % des in R2 gebildeten Produkts wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Die Konzentration von $\text{H}_3\text{CCH(s)}$ bleibt klein. Ein Entfernen von Reaktion R2 und dazugehöriger Rückreaktion bleibt für die

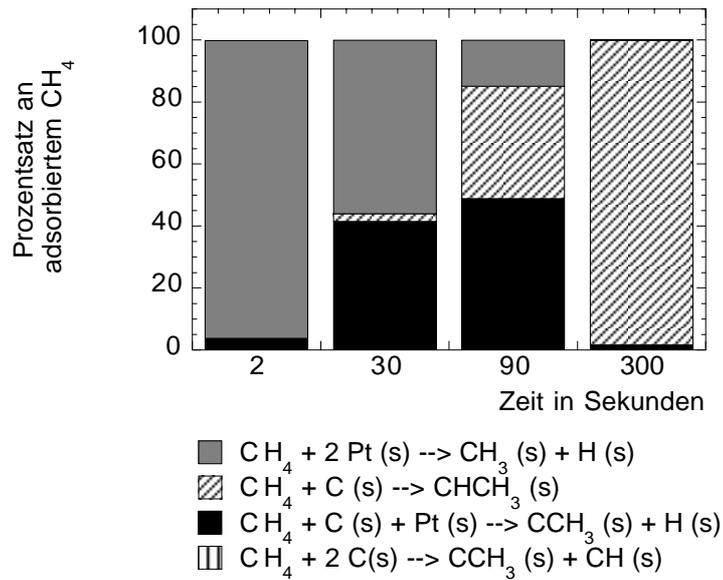


Abbildung 4.8: Reaktionsflußanalyse des CH_4 -Verbrauchs bzgl. der vier Adsorptionsreaktionen zu verschiedenen Reaktionszeiten ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523 \text{ K}$).

Ergebnisse der Simulation folgenlos. Im Gegensatz dazu kommt der Ethylidin-spezies, Produkt aus R3.1, eine zentrale Rolle im Oberflächenmechanismus zu. Die Bedeutung der Reaktionen R42 und R43 (Ethylidin-Gleichgewicht) nehmen im zeitlichen Verlauf des Prozesses stetig zu. Die Flußanalyse zeigt, daß sich bereits nach 60 - 90 s ein partielles Gleichgewicht zwischen Ethylidin und seinen Dissoziationsprodukten ($\text{C}(\text{s}) + \text{CH}_3(\text{s})$) etabliert. Das sich einstellende partielle Ethylidingleichgewicht versorgt den Prozeß kontinuierlich mit einer geringen Oberflächenkonzentration an $\text{CH}_3(\text{s})$, das u.a. zu Ethan rekombinieren kann. Mit zunehmender Reaktionszeit und ansteigender Kohlenstoffbedeckung werden gemäß Flußanalyse R42 und R43 (Ethylidingleichgewicht) zu den Hauptkanälen für die Bildung und den Verbrauch von $\text{CH}_3(\text{s})$. Während zu Beginn des Prozesses (nach 2 s Reaktionszeit) 23 % der $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies durch CH_4 -Chemisorption an Platin (R1) gebildet werden, sind es nach 90 s nur noch 0.15 %. Der Anteil der $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies, die zu Ethan rekombinieren, sinkt von anfänglich 4.2 % auf 0.07 % nach 5 Minuten Reaktionszeit ab, womit sich die abnehmende Ethanbildungsgeschwindigkeit erklären läßt.

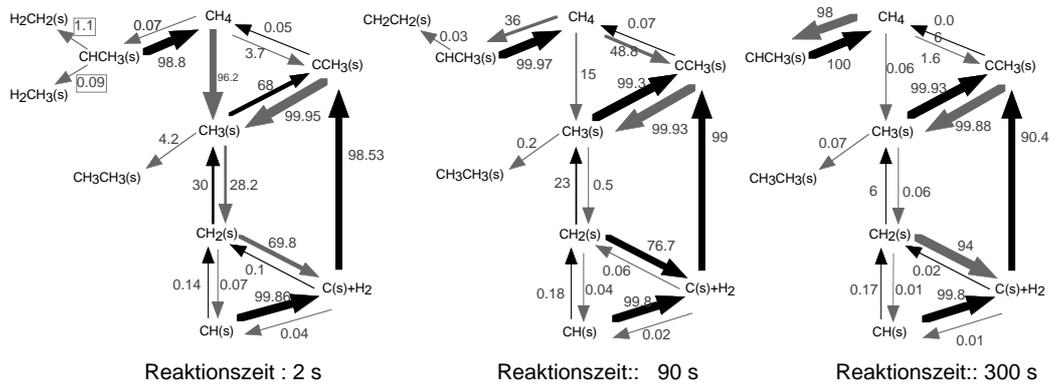


Abbildung 4.9: Erweiterte Reaktionsflußanalyse, die sich auf den Gesamtmechanismus bezieht und unterschiedliche Reaktionszeiten wiedergibt ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523 \text{ K}$).

4.1.4 Diskussion

Eine mit zunehmender Reaktionszeit fortschreitende Bedeckung der Platinoberfläche mit Kohlenstoff und eine damit einhergehende Reduzierung der aktiven Oberflächenplätze, wie in der Literatur diskutiert, müßte zu einem mehr oder weniger raschen Abfall der Bildungsgeschwindigkeiten sowohl beim Wasserstoff als auch beim Ethan führen. Zu keiner Reaktionszeit und bei keiner Temperatur würde man für die Bildungsgeschwindigkeit des Ethans bzw. des Wasserstoff, noch bei der Oberflächenkonzentration an $\text{CH}_3(\text{s})$, ein Maximum erwarten, was in Abbildung 4.4 nochmals verdeutlicht ist. Die Verwendung des oben diskutierten Modells mit einer katalytisch aktiven carbidischen Spezies ermöglicht die Reproduktion des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Ethanbildungsgeschwindigkeiten und bietet auch eine Erklärung für die andauernde katalytische Aktivität auf Katalysatoroberflächen, die beinahe vollständig mit Kohlenstoff bedeckt sind.

Zu Beginn der Methankonversion wird der Prozeß eindeutig durch die Chemisorption des Methans auf reinem Platin (R1) bestimmt. Die dabei entstehenden Methylspezies können zu Ethan rekombinieren. Diese erste Phase wird von einer, je nach Temperatur unterschiedlich schnell verlaufenden, Akkumulation an Kohlenstoff $\text{C}(\text{s})$ begleitet, so daß im weiteren Verlauf andere Adsorptionsreaktionen, unter Beteiligung der α -carbidischen Spezies $\text{C}(\text{s})$, an Bedeutung gewinnen und schließlich nach ca. 5 Minuten Reaktionszeit die CH_4 -Adsorption an Platin keine

Rolle mehr spielt. Die für die Rekombination zu Ethan wichtigen Methylspezies werden nun nicht mehr direkt durch CH_4 -Adsorption gebildet, sondern entstehen indirekt durch den Abbau (R42) aus Ethylidin ($\text{CCH}_3(\text{s})$). Das sich schnell einstellende partielle Gleichgewicht zwischen Ethylidin und seinen Dissoziationsprodukten ($\text{C}(\text{s}) + \text{CCH}_3(\text{s})$) sichert kontinuierlich eine kleine Oberflächenkonzentration an Methylspezies, trotz Kohlenstoff-besetzter Platinoberfläche, und kann daher als Grund für die fortgesetzte katalytische Aktivität gelten. Eine Konsequenz des hier verwendeten Modells I ist das Auftreten eines Maximums der Ethanbildungsgeschwindigkeit bei jeder Temperatur; bei höheren Temperaturen ist das Maximum zu kleinen, bei sehr hohen Temperaturen zu extrem kurzen Reaktionszeiten verschoben.

Bei Temperaturen $> 600 - 650$ K tritt eine beschleunigte Graphitbildung R80 ein, die zur irreversiblen Desaktivierung der Oberfläche führt und daher im Mechanismus ausschließlich mit einer Hinreaktion berücksichtigt wird. Die Angaben zur Graphitbildung, z.B. Aktivierungsenthalpie, beruhen lediglich auf Annahmen, die eine einigermaßen zuverlässige Reproduktion des Temperaturverhaltens erlauben, siehe Abbildung 4.6. Die Graphitbildung vermindert nicht nur die Zahl an Platinplätzen, sie vermindert auch die Konzentration an aktivem Kohlenstoff $\text{C}(\text{s})$ (Kohlenstoff, der am Reaktionsgeschehen aktiv teilnimmt), der sich in Graphit verwandelt. Daraus resultiert eine Verlangsamung der CH_4 -Adsorptionsreaktionen (R2, R3.1 und R4), was zu verminderten Ethylidinkonzentrationen und mithin Methylkonzentrationen an der Katalysatoroberfläche führt. Vergiftung des Katalysators ist die Folge und ein starkes Abfallen der Wasserstoff- bzw. Ethanbildung.

4.2 Kohlenwasserstoffmodell II

Das Kohlenwasserstoffmodell I erzielt Ergebnisse, die die experimentell gemessenen qualitativ gut wiedergibt, insbesondere läßt sich der charakteristische zeitliche Verlauf der Ethanbildungsgeschwindigkeit bei 523 K gut reproduzieren. Bei quantitativer Betrachtung lassen sich die simulierten Ergebnisse im Vergleich zum Experiment als eher befriedigend, in manchen Punkten gar als nur ausreichend, bezeichnen, so z.B. die CH_x -Bedeckungen bei höheren Temperaturen ($T > 550$ K), siehe Abbildung 4.5. Schwerer als das vorher genannte

wiegt allerdings, daß die simulierten Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten einen im Vergleich zum Experiment unterschiedlichen Verlauf zeigen, siehe Abbildung 4.10. Die Annahme eines autokatalytischen Verlaufs, also einer beschleunigten

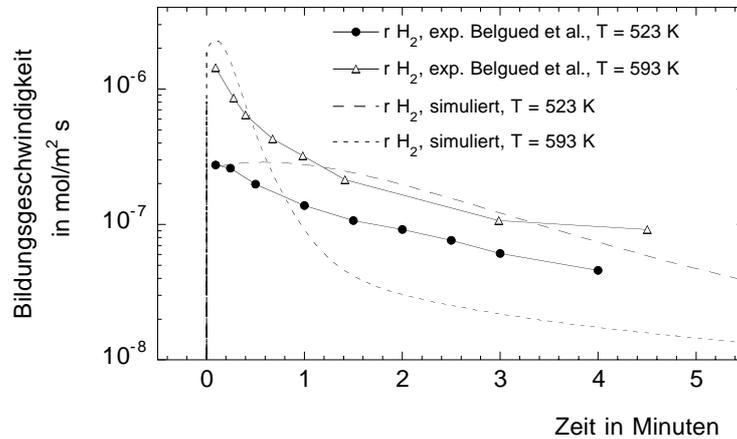


Abbildung 4.10: Vergleich der von Belgued et al. gemessenen (durchgezogene Linie mit Symbolen) mit den nach Kohlenwasserstoffmodell I berechneten (gestrichelte Linien ohne Symbole) Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten bei $T = 523$ K und $T = 593$ K ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

CH₄-Adsorption mit wachsender C(s)-Bedeckung, bewirkt auch ein Maximum bei den berechneten H₂-Bildungsgeschwindigkeiten, das bei keiner Temperatur gemessen wurde. Dieser Umstand und die Zahl der notwendigen Annahmen im Kohlenwasserstoffmodell I haben zu weitergehenden Modellüberlegungen geführt.

4.2.1 Modellannahmen

Die Abbau-, Aufbau- und Isomerisierungsreaktionen an der Platinoberfläche aus dem Kohlenwasserstoffmodell I wurden weitgehend beibehalten, ihre Anzahl lediglich, im Rahmen der verwendeten Reaktionsbedingungen und unter Berücksichtigung von Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalyse, auf ein notwendiges Minimum reduziert. Die präexponentiellen Faktoren der Elementarreaktionen wurden, wenn möglich, standardisiert (monomolekulare Reaktionen: $1 \cdot 10^{13}$, bei bimolekularen Reaktionen: $3,7 \cdot 10^{21}$; es wird durch die maximale Oberflächenplatzdichte Γ des Platins (111) dividiert). Die CH₄-Adsorption findet im Gegensatz zum vorhergehenden Modell ausschließlich auf Platin statt. Dies hat weniger mit der Erkenntnis zu tun, die Annahme einer aktiv im Adsorptionsprozeß teilnehmenden

C(s)-Spezies sei falsch bzw. unwahrscheinlich, als vielmehr mit der Verringerung der aufgrund mangelhafter Datenlage a priori gemachten Modellannahmen: Vier Haftkoeffizienten für vier die Methanadsorption beschreibende Reaktionen, siehe Anhang B I. Tatsächlich kann eine katalytische Aktivität der α -carbidgehen Spezies weiterhin als wahrscheinlich gelten, auch wenn keine beschleunigte CH_4 -Adsorption durch sich abscheidenden Kohlenstoff, also kein autokatalytischer Verlauf, mehr angenommen wird.

Für die Wiedergabe des zeitlich gemessenen Verlaufs der H_2 - und C_2H_6 -Bildungsgeschwindigkeiten ohne Annahme einer autokatalytisch aktiven C(s)-Spezies konzentrieren wir uns in Modell II auf die Oberflächenreaktionen. Eine katalytische Umsetzung besteht normalerweise aus einer Folge von Einzelschritten, wie beispielsweise der Chemisorption der Edukte, Oberflächendiffusion, Reaktion der Adsorbate an der Oberfläche (Folgereaktionen, Parallelreaktionen) und der Desorption der Produkte. Der langsamste Einzelschritt (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses. Wenn es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt um die Chemisorption der Edukte handelt, wie im Falle der Methankonversion, dann bildet die an der Metalloberfläche verfügbare Elektronendichte ein wichtiges Indiz für die Reaktivität der Oberfläche. Eine hohe Elektronendichte begünstigt die Chemisorption von Gasmolekülen, eine niedrige Elektronendichte erschwert sie hingegen. Ein Maßstab (Indikator) für die Elektronendichte an der Metalloberfläche ist die \mathbf{E}_F -LDOS (engl.: *Local Density Of States at the Fermi Energy*, Dt: lokale Zustandsdichte am Fermienergielevel) bzw. das Fermienergielevel selbst [96–98]. Adsorbate an der Metalloberfläche, die die Zustandsdichte am Fermienergielevel (\mathbf{E}_F -LDOS) erhöhen, also die Austrittsarbeit ϕ vermindern, wirken als Promotoren, d.h. sie vergrößern die Verfügbarkeit an oberflächennahen Elektronen und steigern somit die Chemsorptionswahrscheinlichkeit. Wasserstoff beispielsweise senkt die \mathbf{E}_F -LDOS ab, d.h. erhöht die Austrittsarbeit ϕ , was die Adsorption weiterer Gasmoleküle an der Oberfläche erschwert [98]. Carbidgeher Kohlenstoff vergrößert nun ebenfalls die Austrittsarbeit ϕ , während graphitischer Kohlenstoff einen gegenläufigen Effekt besitzt [92, 93]. Die durch carbidgehen Kohlenstoff gesteigerte Austrittsarbeit ϕ geht einher mit der Ausbildung einer negativen Partialladung am carbidgehen Kohlenstoff. Die Ausbildung von Partialladung am carbidgehen Kohlenstoff führt bei wachsender Bedeckung der Oberfläche

zu einer zunehmenden lateralen Abstoßung zwischen den C(s)-Atomen, zu sogenannten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Das Ausmaß dieser abstoßenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen hängt von der Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff ab [93] und führt zu einer Zunahme der C(s)-Bildungsenthalpie an der Platinoberfläche und beeinflusst somit natürlich die Oberflächenkinetik. Tontegode et al. [93] hat eine Erhöhung der C(s)-Bildungsenthalpie auf Iridium von 0.6 eV (ca. 58 kJ/mol), abhängig von $\Theta_{C(s)}$, gemessen. Leider konnten in der Literatur keine entsprechenden Messungen, d.h. über eine Bedeckung zwischen 0 - 1 mit carbidischem Kohlenstoff, an Platin gefunden werden; es liegt lediglich Literatur vor [92, 99], die von Messungen an carbidischem Kohlenstoff bei minimalen Bedeckungen oder an Graphit berichten. Aufgrund der dürftigen Datenlage für Kohlenstoff auf Platin bzgl. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen und unter Berücksichtigung zahlreicher Übereinstimmungen zwischen Platin und Iridium, wie beispielsweise der Elektronegativität, der Ionisierungsenergie (Fermi-niveau), des Atomradius etc., wurde eine ähnliche Bedeckungsabhängigkeit für carbidischen Kohlenstoff auf Platin angenommen, wie sie auf Iridium gemessen wurde. Jede Reaktion, die zur Bildung von C(s) an der Platinoberfläche führt (R8, R13, R33, R39, siehe Tabelle im Anhang B II) wurde mit einer zusätzlichen, von der C(s)-Bedeckung abhängigen, Aktivierungsenthalpie in Höhe von 50 kJ/mol versehen.

Der Analogieschluß zwischen Ir und Pt und die direkte Übernahme der auf Ir gemessenen Änderung der C(s) - Bildungsenthalpie, in Abhängigkeit von der Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff, ist die *erste* gemachte Annahme im Kohlenwasserstoffmodell II. Um zu einer brauchbaren Einschätzung der Rolle des carbidischen Kohlenstoffs im Oberflächenmechanismus zu gelangen, ist es notwendig, sich mit den potentiellen Bindungsmöglichkeiten des Kohlenstoffs an der Platinoberfläche vertraut zu machen. Grundsätzlich kann man Bindungswechselwirkungen zwischen Adsorbaten und Oberflächen mit Hilfe zweier unterschiedlicher Modelle, die zu identischen Ergebnissen führen, beschreiben. Einerseits kann man die Bindungssituation der Adsorbate lokal, einzelne Bindungen an eines oder mehrere Oberflächenatome (Molekülorbitaltheorie), beschreiben, siehe Abbildung 4.2. Andererseits besteht die Möglichkeit die Adsorption als eine Störung der Bänder in Festkörpern zu betrachten. Beide Modelle sind äquivalent und können gleichwertig zur Betrachtung herangezogen werden [100, 101]. Der

carbidische Kohlenstoff kann, wie bereits in Abbildung 4.2 angedeutet, σ - und π -Bindungen zu Metallatomen der Oberfläche ausbilden. Seitens der Platinatome kommen die σ -Wechselwirkungen über die einfach besetzten s- und d_{z^2} -Orbitale, die π -Wechselwirkungen über die voll besetzten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zustande. Die Polarisierung des carbidischen Kohlenstoffs hängt davon ab, ob seine einfach besetzten sp^* -Orbitale oberhalb oder unterhalb des metallischen Fermi-niveaus liegen, siehe Abbildung 4.11; davon hängt auch die Wirkung des Adsorbats auf den weiteren Adsorptionsprozeß ab. Für den Fall, daß die einfach besetzten Ato-

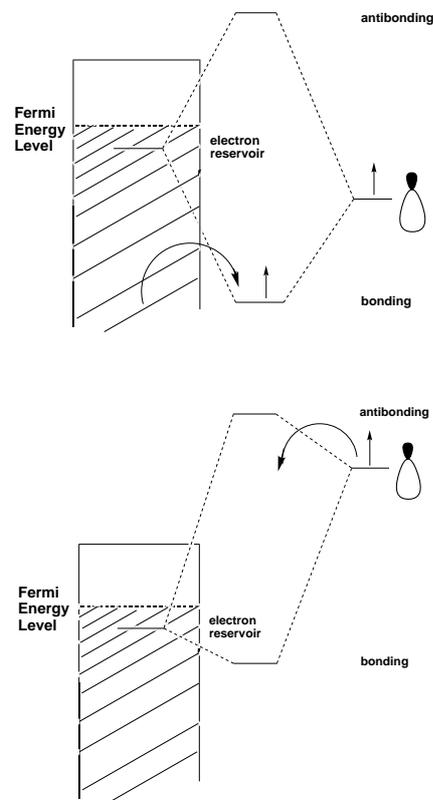


Abbildung 4.11: Mögliche Σ -Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Adsorbat. Die Polarität des Adsorbats und damit einhergehend seine Eigenschaft als Promotor oder Inhibitor des katalytischen Prozesses hängen von der energetischen Lage seines Grenzorbitals relativ zum Fermi-niveau des Metalls ab [96].

morbitale des Kohlenstoffs oberhalb des Fermi-niveaus liegen, fließen Elektronen vom Adsorbat zum Metall (ϕ sinkt), das Adsorbat wird positiv polarisiert und hat eine reaktionsbeschleunigende Wirkung (Promotor). Im umgekehrten Fall, die Adsorbatorbitale liegen unterhalb des Fermi-niveaus, liegt ein umgekehrter Elektronentransfer vor; das Fermi-niveau verarmt an Elektronen (ϕ steigt), das Adsorbat wird negativ polarisiert und man spricht von zunehmender Vergiftung des Katalysators (Inhibitor). In beiden Fällen kommt es zu partiell geladenen C(s)-Spezies, deren lateral abstoßende Wirkung mit wachsender Bedeckung steigt.

Die Folge dieser im Kohlenwasserstoffmodell II berücksichtigten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ist eine modifizierte Dehydrierungsaktivität des Platin-katalysators in Abhängigkeit von der Kohlenstoffbedeckung (R13, R39, siehe Tabelle im Anhang B II). Für die Adsorptionsreaktion von CH₄ auf Platin (R2) wurde im Kohlenwasserstoffmodell II zunächst kein modifiziertes Verhalten, also keine veränderte Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Kohlenstoffbedeckung berücksichtigt, oder angenommen. Diese Möglichkeit ist jedoch, aufgrund der vergrößerten Austrittsarbeit ϕ an Platin, nicht auszuschließen. Die Reaktion R3 ist ebenfalls aus dem Kohlenwasserstoffmodell I entliehen. Sie beinhaltet eine direkte Beteiligung des α -carbidge Kohlenstoffs an der Adsorption von Methan; die Reaktion stellt eine sigmatrope C-H-Insertionsreaktion dar, deren Haftkoeffizient im Unterschied zum Modell I niedriger gewählt wurde, niedriger als für die Reaktion R2 auf Platin. R3 wurde lediglich unter dem Aspekt der Mikroreversibilität nochmals in den Mechanismus aufgenommen, da die Rückreaktion R8 als notwendiger Bestandteil des Mechanismus betrachtet wird. Die Reaktionen im Kohlenwasserstoffmodell II (R8, R13, R33, R39, siehe Tabelle im Anhang B II), deren Aktivierungsenthalpie um einen von der carbidge Oberflächenbedeckung abhängigen Term erweitert wurden, siehe Gleichung 2.60, wurden in Abhängigkeit von der Dummyspezies CSUM mit $\Theta_{\text{CSUM}} = \Theta_{\text{C(s)}} + \Theta_{\text{C}_2(\text{s})}$ formuliert. Die Dummyspezies CSUM faßt die beiden im Modell II auftretenden carbidge Kohlenstoffspezies (C(s) und C₂(s)) zusammen, die dieselben Auswirkungen auf die Platinoberfläche besitzen, nämlich eine Senkung der Elektronendichte am Fermi-niveau. Im Gegensatz dazu bewirkt die graphitische Modifikation eine Erhöhung der Elektronendichte am Fermi-niveau des Metalls.

Die Formulierung mittels der Dummyspezies CSUM verweist auf die *zweite* Annahme im Kohlenwasserstoffmodell II, nämlich die vereinfachte Formulierung

und Integration des Somorjaischen Modells (R35, R36, R37) über das Verhalten der Kohlenstoffschicht im Verlauf des katalytischen Prozesses in den Oberflächenmechanismus. Dabei ist $C(s)$ die α -carbidische atomare Spezies, die mittels Diffusion eine zweidimensionale Mobilität an der Oberfläche besitzt, während $C_2(s)$ zwar eine polyatomare Spezies, nämlich die dreidimensionale Kohlenstoffmodifikation, symbolisiert, im Mechanismus aber unter Vereinfachung des Somorjaischen Ansatzes lediglich als diatomare Spezies behandelt wird. Die vereinfachte Umsetzung des Somorjaischen Modells erfordert die grobe Abschätzung einiger kinetischer Größen, etwa für die Aktivierungsenthalpien der Transformation von der zweidimensionalen in die dreidimensionale Kohlenstoffmodifikation und umgekehrt. Die Abschätzung orientiert sich dabei an den experimentellen Beobachtungen und den Modellvorgaben von Somorjai, siehe Kapitel 3.3.1 „Kohlenstoffschicht“. Es soll nochmals kurz skizziert werden, welchen Kriterien die Umwandlung der zweidimensionalen in die dreidimensionale Modifikation [$2 C(s) \rightleftharpoons C_2(s) + Pt(s)$] genügen soll:

- Zum einen soll ein sich schnell einstellendes partielles Gleichgewicht gewährleistet werden, d.h. die Transformation soll einen schnellen, dynamischen Wechsel zwischen den Modifikationen sicherstellen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Aktivierungsenthalpien für Hin- (R36) und Rückreaktion (R37) sich nicht deutlich unterscheiden.
- Zum anderen tritt die dreidimensionale Modifikation erst bei höheren Temperaturen auf, vorwiegend ab 550 K, was eine entsprechende Mindesthöhe der Aktivierungsentahlpie erfordert.
- Die Transformation in die dreidimensionale Modifikation muß mit der Bildung eines freien Platinoberflächenplatzes einhergehen, was im Modell von Somorjai der Kompression der Kohlenstoffschicht entspricht, siehe Kapitel 3.3.1 „Kohlenstoffschicht“.

Die Bildungsenthalpie der $C_2(s)$ -Spezies an der Platinoberfläche wurde aus den angeführten Gründen willkürlich einem Wert ungefähr doppelt so groß wie dem der $C(s)$ -Bildungsenthalpie gleichgesetzt. Alle Versuche, die „symbolische“ $C_2(s)$ -Spezies mit einer realen C_2 -Oberflächenspezies an Platin zu korrelieren, um von definierten thermodynamische Daten ausgehen zu können, scheiterten. Eine er-

folgreiche Korrelation wäre nur um den Preis zusätzlicher Annahmen bzgl. der C_2 -Abbauwege an der Platinoberfläche möglich gewesen, die allerdings nicht durch experimentelle Befunde gesichert sind. Aus diesem Grunde wurde im Kohlenwasserstoff II auf eine konkrete Korrelation der $C_2(s)$ -Spezies verzichtet. Der Grundkonzeption für Modell II, so wenig Grundannahmen wie möglich zur Aufstellung des Mechanismus zu formulieren, wurde daher konsequent Rechnung getragen. In Abbildung 4.12 sind diese zwei Grundannahmen auf denen das Modell II basiert und die wichtigsten Reaktionen des Mechanismus nochmals graphisch aufbereitet.

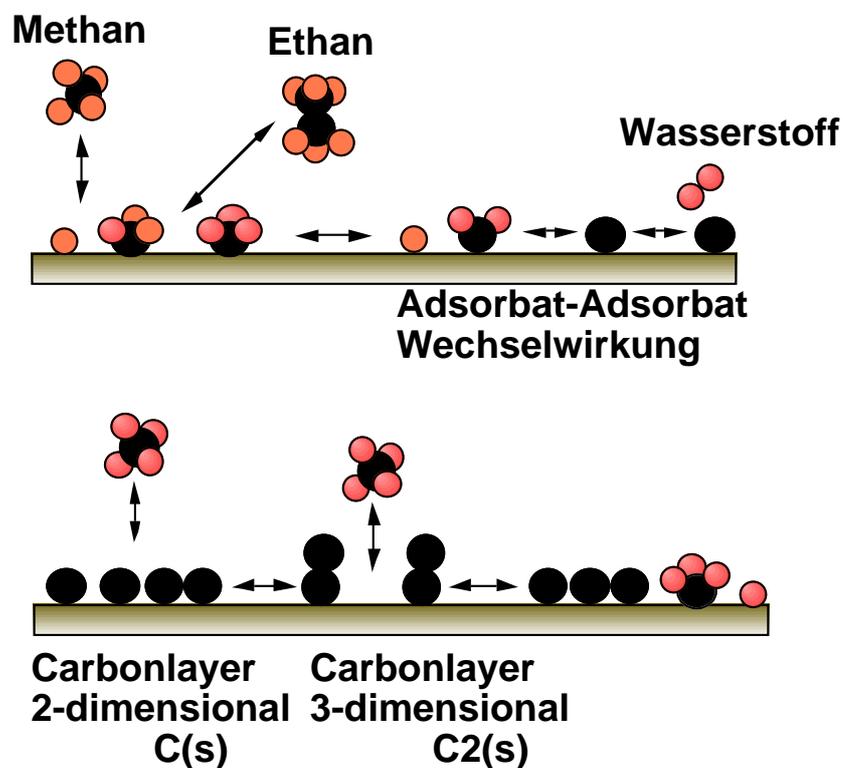


Abbildung 4.12: Bildliche Darstellung der *zwei* Grundannahmen im Kohlenwasserstoffmodell II: 1.) Modifizierte Aktivierungsenthalpien für die Methylenhydrierung, abhängig von der $C(s)$ - Bedeckung. 2.) Vereinfachte Modellierung des dynamischen Verhaltens der Kohlenstoffschicht nach Somorjai et al. [77]

4.2.2 Resultate und Diskussion

Während der carbidische Kohlenstoff im Modell I aktiv in den CH_4 -Adsorptionsvorgang eingreift, kommt ihm im Modell II eine die Dehydrierungsaktivität des Platins modulierende Eigenschaft zu. Modell II zeigt im Vergleich mit dem Experiment eine größere Übereinstimmung. Die zeitlichen Verläufe der Bildungsgeschwindigkeiten für Ethan und Wasserstoff werden qualitativ und quantitativ in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [16] wiedergeben, siehe Abbildungen 4.13 und 4.14.

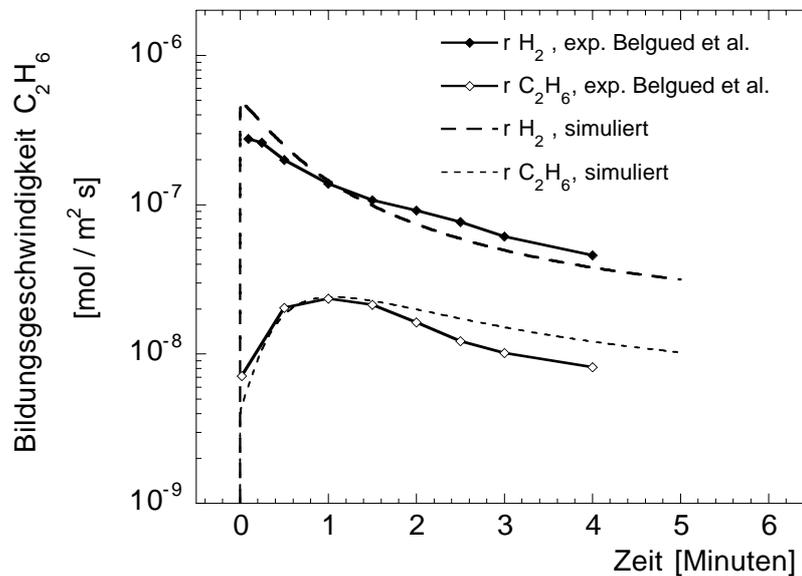


Abbildung 4.13: Vergleich von experimentell gemessenen (durchgezogene Linien mit Symbolen, Belgued et al. [16]) mit den entsprechenden simulierten (gestrichelte Linien ohne Symbole) Bildungsgeschwindigkeiten für Ethan und Wasserstoff. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit = $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523$ K).

Gleiches gilt für den Vergleich der CH_x -Bedeckung in Abhängigkeit von der Temperatur, wie in Abbildung 4.15 ersichtlich.

Das Maximum der Ethanbildungsgeschwindigkeit wird durch Modell II gut reproduziert, ohne ein entsprechendes Maximum bei der Wasserstoffbildung zu provozieren, wie im Fall von Modell I. Bei $T = 593$ K erhält man ein sehr frühes Maximum der Ethanbildungsgeschwindigkeit mit einem anschließend abfallenden Verlauf, wie man ihn auch im Experiment sieht und wie man ihn bzgl. der herkömmlichen Modelle zur Methanumsetzung auf Platin für alle Temperaturen

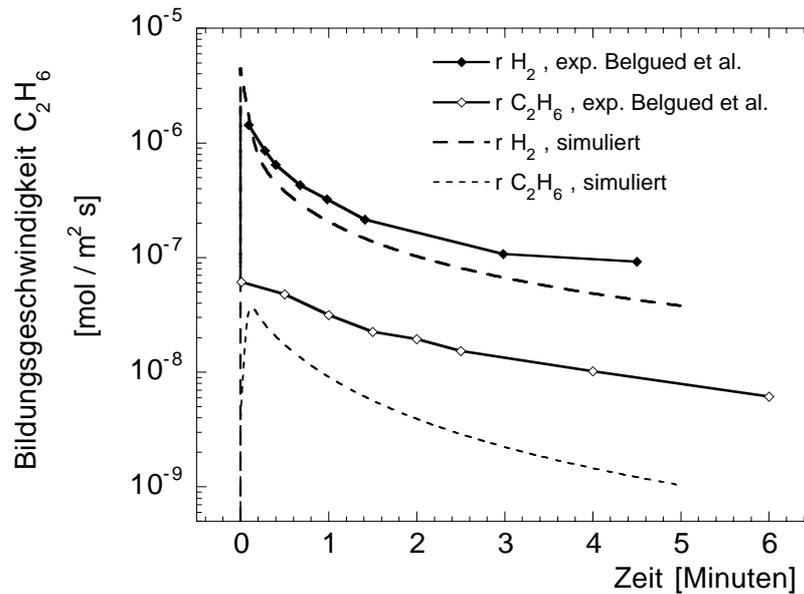


Abbildung 4.14: Vergleich von experimentell gemessenen (durchgezogene Linien mit Symbolen, Belgued et al. [16]) mit den entsprechenden simulierten (gestrichelte Linien ohne Symbole) Bildungsgeschwindigkeiten für Ethan und Wasserstoff. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit = $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 593 \text{ K}$).

erwarten würde. Wie bereits bei Modell I angesprochen, lassen unsere Modelle für alle Temperaturen ein Maximum der Ethanbildung erwarten, das abhängig von der Temperatur zu unterschiedlichen Reaktionszeiten auftritt. Im Falle hoher Temperaturen bedeutet dies ein sehr frühes Maximum, das evtl. experimentell nicht aufgelöst werden konnte.

Die Wasserstoffentwicklung ist direkt mit der Umsetzung von CH_4 an der Oberfläche verknüpft und eine Voraussetzung für die Bildung von CH_x -Spezies an der Oberfläche, welche unter C-C-Bindungsbildung zu C_2 -Produkten rekombinieren können. Das gemessene Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff zu Ethan liegt bei ungefähr zehn und wurde auch in der Simulation erhalten.

Eine detaillierte Betrachtung der Oberflächenprozesse zeigt viele Übereinstimmungen zum Modell I, aber auch wesentliche Unterschiede. Beiden Modellen gemeinsam ist der schnelle Abbau der $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies an der Oberfläche, wie er auch in von Zhou et al., Solymosi et al. u.a. [68, 102] beobachtet wurde. Eine Anhäufung von $\text{CH}_3(\text{s})$ -Spezies erhält man in unserem Mechanismus nur bei

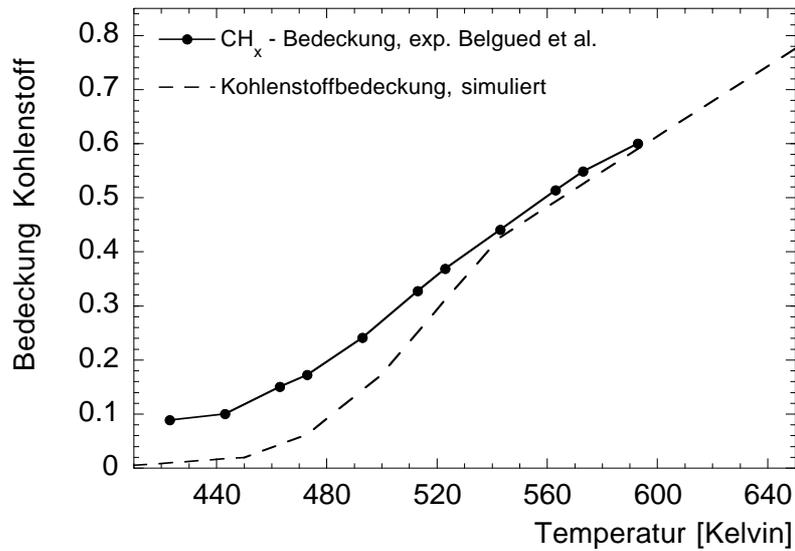


Abbildung 4.15: Vergleich experimentell bestimmter (gestrichelte Linie mit Symbolen, Belgued et al. [16]) und simulierter (gestrichelte Linie ohne Symbole) C(s)- bzw. CH_x-Bedeckung, nachdem die Platinoberfläche eine Minute lang einer hundertprozentigen CH₄-Gasströmung ausgesetzt war, bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit = $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

sehr tiefen Temperaturen (200 K). Bereits oberhalb von 250 K findet man ausschließlich C(s)- und H(s)-Spezies vor. Die sich abscheidenden C(s)-Spezies sind partiell geladen und bilden kleine Dipole an der Oberfläche aus, die bei steigender Bedeckung eine gegenseitige Abstoßung zur Folge haben. Die zunehmende Abstoßung verursacht eine wachsende, bedeckungsabhängige, Bildungsenthalpie von C(s) auf Platin und damit verbunden eine steigende Aktivierungsenthalpie für die weitere C(s)-Abscheidung. Die Sensitivitäts- und die Flußanalyse, siehe Abbildungen 4.16 und 4.17, bzgl. der Ethanbildung bei 523 K, wiedergegeben zu unterschiedlichen Reaktionszeiten, legen weitere Details offen.

Zu Beginn der Umsetzung steht die Rekombination von CH₃(s)-Spezies zu Ethan in starker Konkurrenz zum Methylabbau auf Platin, Reaktionen R11 und R39, siehe Tabelle in B II bzw. Abbildung 4.17. Nach einer Sekunde werden ca. 23 % der Methylspezies zu Methylen abgebaut, davon werden weitere 38 % sofort zu C(s) und Wasserstoff dehydriert. Bei fortschreitender Reaktion kommt es zu z.T. erheblichen Veränderungen in der Nutzung der verschiedenen Reaktionskanäle. Nach 60 s ist ca. ein Drittel der Platinoberfläche bereits mit Kohlenstoff

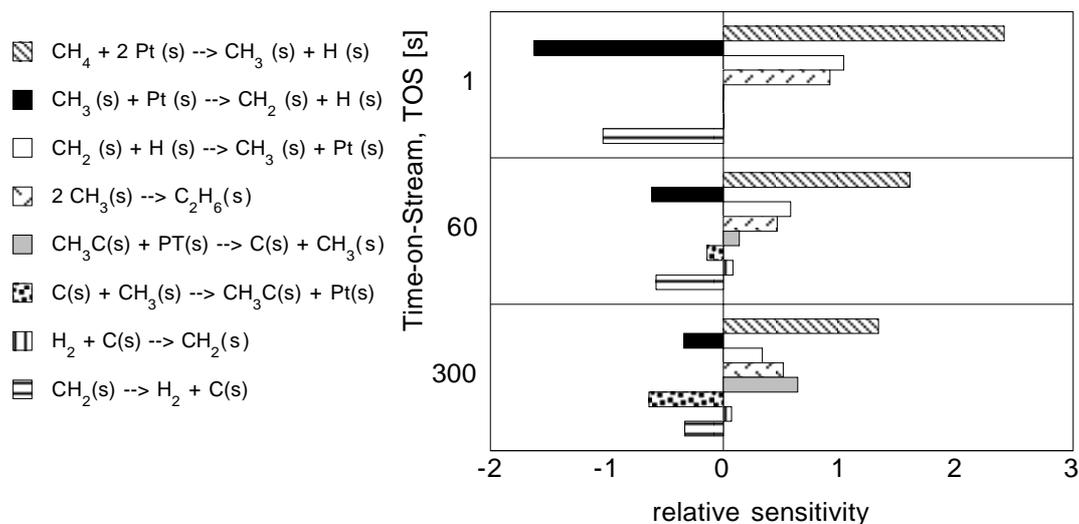


Abbildung 4.16: .Entwicklung der sensitivsten Reaktionen hinsichtlich der Reaktionszeit (in s). Gezeigt sind die relativen Sensitivitäten. Die aufgeführten Reaktionen sind auch im Anhang B II, Kohlenwasserstoffmechanismus II, mitsamt ihren präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenthalpien zu finden. ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523 \text{ K}$).

bedeckt und die Dehydrierung von $\text{CH}_2(\text{s})$ -Spezies erfordert nun eine zunehmend höhere Aktivierungsenthalpien, wodurch nur noch 7% der Methylenpezies unter Freisetzung von Wasserstoff in $\text{C}(\text{s})$ zerfallen, aber umgekehrt nahezu 93 % der Methylenpezies zu Methyl hydriert werden. Das bei 523 K nach ca 1 Minute Reaktionszeit auftretende Maximum der Ethanbildung hängt zum Einen mit der zeitlichen Veränderung des Methyl/Methylengleichgewichts zusammen als auch mit dem an Bedeutung gewinnenden Ethylidengleichgewicht, R33 und R34. Nach einer Minute zerfällt noch immer mehr Ethylidin in $\text{CH}_3(\text{s})$ und $\text{C}(\text{s})$ als umgekehrt gebildet wird. Das Gleichgewicht verschiebt sich aber im Laufe der Reaktion mehr und mehr zu Gunsten des Ethylidins, wie man nach einer Reaktionszeit von 300 s sehen kann. Ethylidin kommt in dem hier beschriebenen Mechanismus, wie schon in Modell I, eine Schlüsselrolle zu. Die Flußanalyse, Abbildung 4.17, zeigt das schnelle Erreichen eines partiellen Gleichgewichts zwischen Ethylidin und seinen Dissoziationsprodukten, das kontinuierlich für eine kleine Konzentration an $\text{CH}_3(\text{s})$ an der Platinoberfläche sorgt. Da mit zunehmender $\text{C}(\text{s})$ -Bedeckung die Dissoziation des Ethylidins erschwert wird, nimmt auch die Methylkonzentration

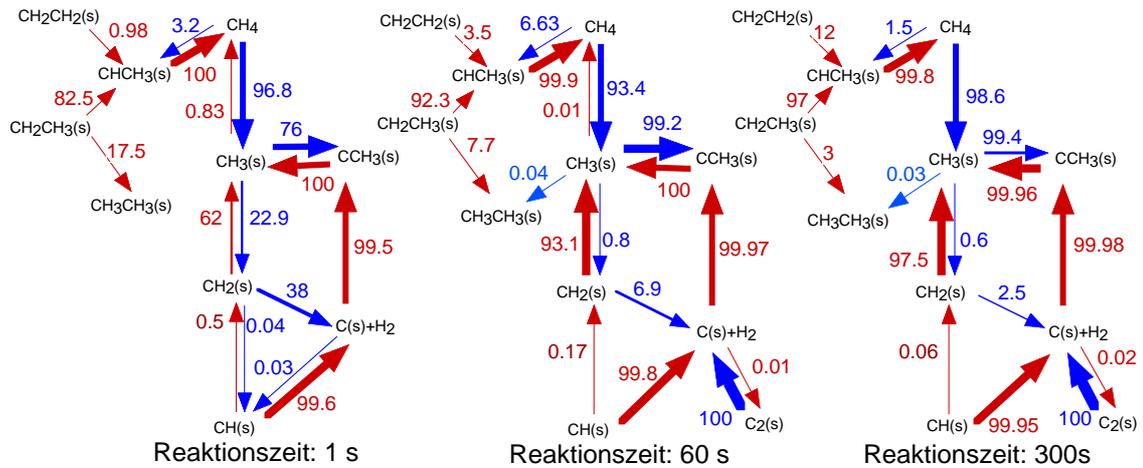


Abbildung 4.17: Reaktionsflußanalyse bei unterschiedlichen Reaktionszeiten ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 523 \text{ K}$).

an der Oberfläche ab und mit ihr die Ethanbildung. Die Ethanbildung zeigt folgerichtig eine mit fortschreitender Reaktionzeit größer werdende Sensitivität bzgl. des Ethylidengleichgewichts, das einen gesteigerten Einfluß auf die Ethanausbeute erkennen läßt. Am Ende der Simulation, nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten, werden nahezu 100 % der Methylspezies in Ethylidin überführt, während es zu Beginn des Prozesses lediglich 76 % sind. Parallel zur Verschiebung der Reaktionskanäle im zeitlichen Verlauf der Reaktion ändern sich die Sensitivitäten bzgl. der Ethanbildung, jeweils ausgelöst durch eine wachsende Kohlenstoffschicht an der Platinoberfläche, die die weitere C(s)-Abscheidung behindert. Zu Beginn des Prozesses gehören die Hydrierung des Methylens bzw. die Dehydrierung des Methyls zu den, neben der CH_4 -Chemisorption, sensitivsten Reaktionen. Im weiteren Verlauf werden sie durch das Ethylidengleichgewicht abgelöst. Da der Wechsel der Reaktionskanäle und der Sensitivitäten durch die Kohlenstoffabscheidung bewirkt wird, welche stark temperaturabhängig ist, tritt der beschriebene Wechsel im Prozeßgeschehen bei hohen Temperaturen viel früher auf, bei niedrigeren Temperaturen hingegen erst später. Ebenfalls stark temperaturabhängig, womit es die im Modell gewünschte Wirkung zeigt, ist das Gleichgewicht zwischen den beiden carbidischen Spezies, der zweidimensionalen Kohlenstoffmodifikation C(s) und der dreidimensionalen Modifikation $\text{C}_2(\text{s})$, siehe hierzu auch Abbildung 4.18. Es ist deutlich erkennbar, daß die C(s)-Bedeckung nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten ihr Maximum bei 520 - 540 K erreicht und die dreidimensionale Mo-

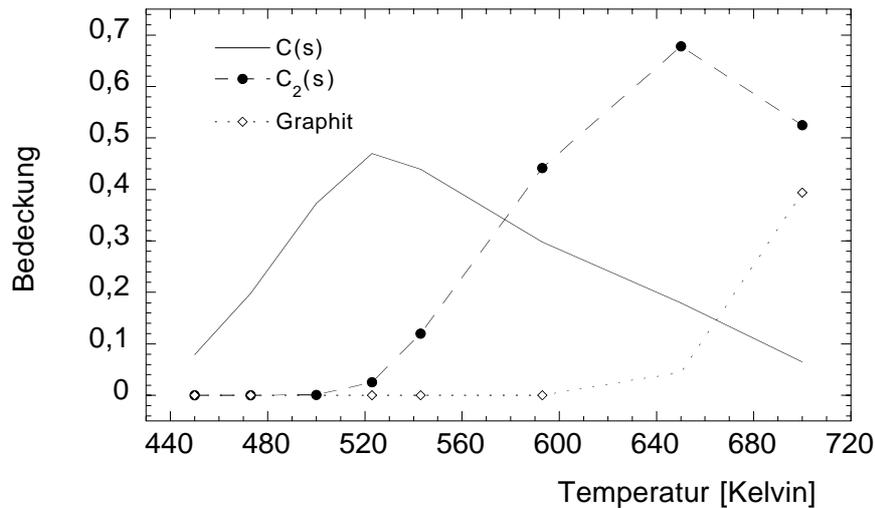


Abbildung 4.18: In Abhängigkeit von der Temperatur berechnete Oberflächenbedeckungen unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen auf Platin ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

difikation $\text{C}_2(\text{s})$ bei Temperaturen oberhalb von 550 K deutlich ansteigt. Graphit wird erst bei Temperaturen von über 650 K in nennenswertem Umfang gebildet.

Mit dem unseren Simulationen zu Grunde liegende physikalischen Modell der eindimensionalen Staupunktströmung können keine Angaben zu den erfolgten Absolutumsätzen gemacht werden, wohl aber kann man etwas über die relativen Mengen aussagen, z.B. die Selektivitäten der im Prozeß gebildeten Produkte. Die Integration der berechneten Bildungsgeschwindigkeiten über die Reaktionszeit (in unseren Simulationen, analog zum Experiment, 5 Minuten) stellt ein quantitatives Maß für die Menge an gebildetem Ethan, Wasserstoff oder verbrauchtem Methan dar. Bei Belgued et al. [16] sind die Mengen an gebildetem C_2 und verbrauchtem CH_4 als Funktion der Temperatur aufgetragen, wobei die maximale Ausbeute an C_2 -Kohlenwasserstoffen bei ca. 503 K, die größte Menge an umgesetztem Methan bei 523 K gemessen wurde. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch Zi-Feng et al. [18]. Die von Belgued et al. gemachten Messungen wurden als Zwei-Schrittverfahren durchgeführt, detaillierte Angaben hierüber in [16]. Die Simulationen wurden, gegenüber dem Experiment von Belgued et al., unter leicht veränderten Bedingungen durchgeführt, was eine vertretbare Vereinfachung darstellt, denn die Ergebnisse unterscheiden sich, wie wir feststellten, nur in der Menge der produzierten Produkte, nicht aber im temperaturabhängigen Auftre-

ten ihrer Maxima. In der Simulation wurde daher lediglich der erste Schritt (100 % CH_4 für eine Reaktionszeit von 5 Minuten gegenüber 1 Minute im Experiment) simuliert und anschließend mit den im Experiment beobachteten Charakteristika verglichen, siehe Abbildung 4.19. Für die berechneten Ergebnisse bestätigt sich ein Maximum an gebildetem C_2 bei Temperaturen zwischen 520 - 530 K, wenn man anstatt der absoluten Mengen an produziertem C_2 oder verbrauchtem CH_4 die über die Reaktionszeit (5 Minuten) integrierten Bildungsgeschwindigkeiten gegen die Temperatur aufträgt. Der temperaturabhängige Methanverbrauch wird hingegen nur von Modell I in etwa korrekt wiedergegeben; Modell II zeigt einen ungleichförmigen Anstieg und ein Maximum bei sehr viel höheren Temperaturen, als experimentell gemessen wurde [16]. Es ist aber aus Abbildung 4.18

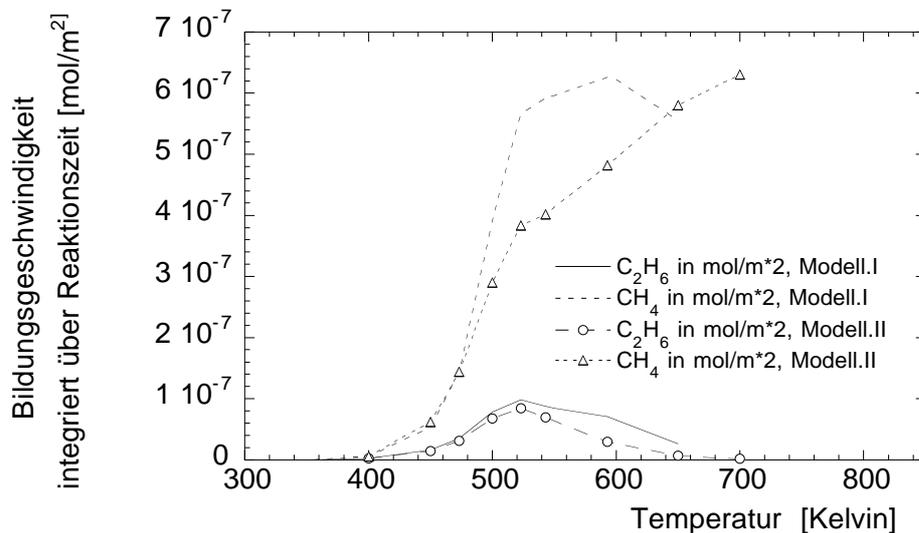


Abbildung 4.19: Die Bildungsgeschwindigkeit integriert über die Reaktionszeit stellt ein Maß dar für die Menge an gebildetem Ethan bzw. verbrauchtem Methan. Vergleich der in Modell I und Modell II gebildeten Mengen an Ethan bzw. an verbrauchtem Methan in Abhängigkeit von der Temperatur. Experimentelle Ergebnisse dazu liegen vor bei Belgued et al. [16] und Zi-Feng et al. [18] ($p = 1$ bar, Volumenstromgeschwindigkeit = $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Gaszusammensetzung: 100% CH_4 , Reaktionszeit: 5 Minuten) .

und Abbildung 4.19 klar erkennbar, daß die Temperatur, bei der die Ethanbildung maximal wird, dieselbe ist, bei der im berechneten Fall ein Maximum an α -carbidischem Kohlenstoff auftritt.

Unsere Simulationen bestätigen in ihren Übereinstimmungen und Abweichungen zum Experiment die von Zi-Feng et al. [18] gemachten Aussagen, daß die α -carbidische Kohlenstoffspezies eine wichtige Rolle bei der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe spielt, wenngleich sie nur eine von wahrscheinlich mehreren involvierten Spezies ist. Die bei gleicher Temperatur auftretenden berechneten Maxima der Ethanbildung und der C(s)-Bedeckung unterstreichen zwar die Bedeutung der α -carbidischen Spezies für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe, das vom experimentellen Verlauf abweichende Verhalten des mit Modell II berechneten Methanverbrauchs läßt allerdings den Schluß zu, daß Modell II den tatsächlichen Ablauf noch unvollständig beschreibt. Die möglichen Gründe hierfür werden im Kapitel 4.3.3 „Zusammenfassung und Ausblick“ näher erörtert. Allerdings verlangt die Berücksichtigung weiterer den Prozeß kontrollierenden Spezies weitere experimentelle Aufklärung hinsichtlich Identifizierung und Quantifizierung solcher potentieller Spezies.

4.2.3 Simulation für hohe Drücke

Zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse bzw. Oberflächenkinetik werden bei Ultra- bzw. Hochvakuum, d.h. bei Drücken von maximal ca. 10^{-7} bar, durchgeführt. Technisch interessante Reaktionsbedingungen umfassen allerdings wesentlich höhere Drücke, oftmals bis zu 100 bar. Im Rahmen unserer Arbeiten haben wir Vergleiche zu experimentellen Arbeiten unter Normaldruck vorgenommen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bietet die sauerstofffreie Methankonversion eine hohe Produktselektivität bzgl. der begehrten höheren Kohlenwasserstoffe, verfügt aber zugleich über den großen Nachteil zu kleiner Methankonversionsraten, weshalb das Verfahren bislang von geringem ökonomischen Interesse war.

Das Ziel unserer Arbeiten war es, mittels eines aus detaillierten Elementarreaktionen bestehenden C_1/C_2 -Oberflächenmechanismus die Methankonversion auf Platin anhand experimenteller Daten zu reproduzieren, um einerseits die Grundlagen zur numerischen Umsatzoptimierung des Prozesses zu liefern und um andererseits mit dem so evaluierten Modell zu weitergehenden Aussagen zu gelangen. Dieser Intention folgend haben wir den unter atmosphärischem Druck entwickelten Mechanismus auf die Methankonversion an Platin bei höheren Drücken ($>$

1 bar) und/oder kleinen Strömungsgeschwindigkeiten angewendet. Unter diesen Bedingungen ist der Prozeß der Methankonversion nicht mehr, wie bisher ausschließlich, kinetisch kontrolliert, sondern erfährt eine zunehmend vom Transport beeinflusste Steuerung. Da unter transportkontrollierten Bedingungen die Produktselektivität von der Reaktorgeometrie abhängt, siehe Kapitel 2.3.1, bedingt die experimentelle Überprüfung der nachfolgend aufgeführten berechneten Ergebnisse die Verwendung desselben Reaktormodells, wie es in den Computersimulationen verwendet wurde (Modell der Staupunktströmung).

Die Ergebnisse in den Abbildungen 4.21 und 4.22 zeigen, daß es Prozeßbedingungen gibt, bei denen das Wechselspiel aus Kinetik und Transport zu höheren CH_4 -Umsätzen bei hoher C_{2+} -Selektivität führt. Der entscheidende Bereich, in dem sich dieses Wechselspiel aus Kinetik und Transport vollzieht, ist die Phasengrenzschicht zwischen Katalysatoroberfläche und Gasphase.

Bei der Wahl hoher Drücke (der Diffusionskoeffizient ist umgekehrt proportional zum Druck) wirkt sich der gleichzeitige Gebrauch kleiner Strömungsgeschwindigkeiten (Konvektion klein) selbstverstärkend aus, d.h. die geringere Konvektion wird durch die kleineren Diffusionskoeffizienten in ihrer den Transport verlangsamenden Wirkung unterstützt. Es bildet sich eine breite Phasendiffusionsgrenzschicht (mit flachen Konzentrationsgradienten) an der Katalysatoroberfläche aus.

Im Ergebnis führt ein verlangsamter Transport einerseits zu einem unzureichenden Nachführen der Edukte an die Katalysatoroberfläche und andererseits zu einem verzögerten Abtransport der Produkte. Das zuletzt genannte läßt sich deutlich in den stark gestiegenen Molenbrüchen der Produkte, H_2 und C_2H_6 , nahe der Katalysatoroberfläche erkennen. Die gestiegene Gasphasenkonzentration des im Prozeß gebildeten Wasserstoffs an der Katalysatoroberfläche bewirkt eine starke Geschwindigkeitszunahme der Hydrierungsreaktionen R38 und R12. Die beschleunigte Hydrierung verlangsamt die C(s)-Abscheidung umso mehr, je höher die H_2 -Konzentration an der Katalysatoroberfläche bzw. je langsamer der Transport ist. Die geringere C(s)-Abscheidung bedeutet eine auf längere Zeit frei bleibende Platinoberfläche und infolgedessen eine größere Menge adsorbierten Methans.

In Abbildung 4.20 kann man erkennen, daß bereits bei einem Druck von 1 bar die Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit $u = 53 \text{ cm/s}$ (entspricht im Experiment von Belgued et al. einer Volumenstromgeschwindigkeit von $v =$

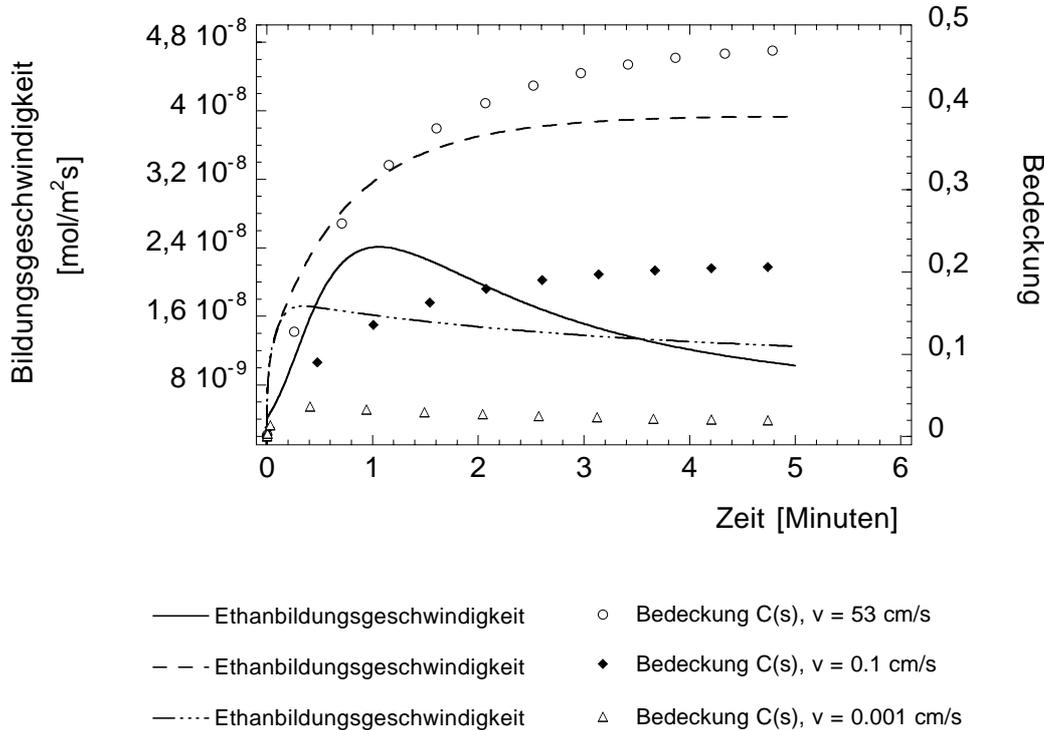


Abbildung 4.20: Die Abbildung zeigt den Einfluß von Transporteffekten auf die NOCM. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Ethanbildungsgeschwindigkeit und der Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff C(s) auf Platin bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten u (es werden die eindimensionalen Strömungsgeschwindigkeiten u verwendet; $v = 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ entspricht $u = 53 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 523 \text{ K}$, Gaszusammensetzung: 100% CH_4 , Reaktionszeit: 5 Minuten) .

400 cm^3/min) auf $u = 0.1 \text{ cm/s}$ (im Experiment: ca. $v = 0.75 \text{ cm}^3/\text{min}$) zu einer höheren und über die Reaktionszeit konstanteren Ethanbildungsgeschwindigkeit führt. Integriert man die so für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten, Temperaturen und Drücke erhaltenen Ethanbildungsgeschwindigkeiten über die Reaktionszeit (5 Minuten), wie in Abbildung 4.21 wiedergegeben, so ist deutlich erkennbar, daß es optimale Bedingungen für die Ethanbildung bzw. den Methanumsatz gibt, abhängig von den spezifischen Reaktionsbedingungen. Gibt man zwei der drei Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit vor, so läßt sich durch Variation des dritten Parameters ein maximaler Methanumsatz finden, vergleiche Gleichung 2.28. Wie bereits oben erwähnt,

bewirkt der verlangsamte Abtransport des gebildeten Wasserstoffs eine schnelle Hydrierung des intermediär gebildeten Kohlenstoffs an der Oberfläche, was einen konstant höheren Methanumsatz ermöglicht. Vermindert man jedoch die Strömungsgeschwindigkeit zu sehr, kommt der Einfluß des verzögerten Transports des Edukts an die Oberfläche zum Tragen, was zur Abnahme des Methanumsatzes an der Platinoberfläche und somit zu einem Rückgang der Ethanbildung führt. Die Abbildungen 4.21 und 4.22 zeigen, daß im Prozeß der sauerstofffreien Methan-

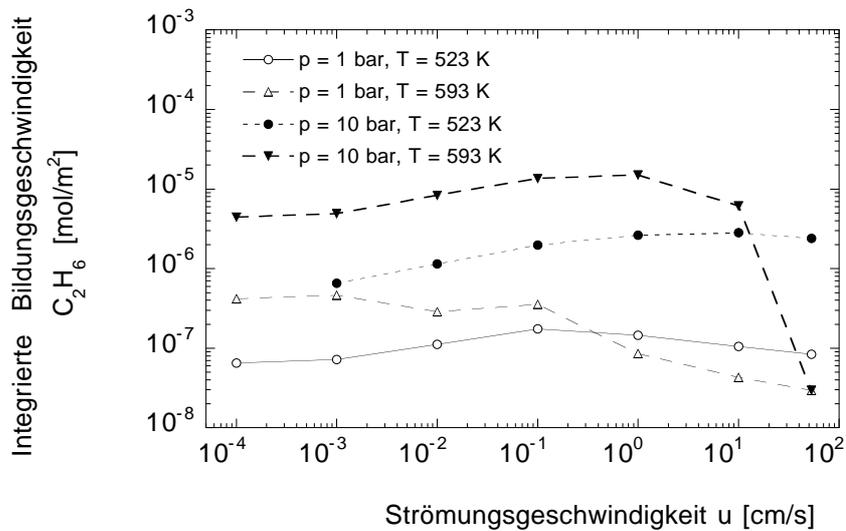


Abbildung 4.21: Integrierte Ethanbildungsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Drücke und Temperaturen gegen die Strömungsgeschwindigkeit (cm/s) aufgetragen (Gaszusammensetzung: 100% CH₄, Reaktionszeit: 5 Minuten).

konversion (NOCM) noch Möglichkeiten zur Umsatzsteigerung vorhanden sind, und daß eine optimale Prozeßführung ein optimiertes Verhältnis im Wechselspiel zwischen Kinetik und Transport voraussetzt.

Nimmt man die von Belgued et al. gewählten Reaktionsbedingungen ($p = 1$ bar, $T = 523$ K, Volumenstromgeschwindigkeit $v = 400$ cm³/min, Reaktionszeit: 5 Minuten) als Vergleichsstandard für die Menge an gebildetem Ethan und setzt sie ins Verhältnis zu den unter anderen Bedingungen erzielten integrierten Ethanbildungsgeschwindigkeiten, siehe Abbildung 4.22, dann werden die durch Änderung der Reaktionsbedingungen möglichen Umsatzsteigerungen deutlicher. Der Unterschied zwischen der unter den Reaktionsbedingungen von Belgued et al. gebildeten Menge an Ethan und den unter verändertem Druck und/oder Strömungsge-

schwindigkeit gebildeten Mengen an Ethan dürfte bei längeren Reaktionszeiten, als den bisher in der Simulation (5 Minuten) verwendeten, noch wesentlich deutlicher ausfallen. Der Grund hierfür ist der unter den Bedingungen von Belgued et al. auftretende relativ schnelle Abfall der Ethanbildungsgeschwindigkeit innerhalb der ersten drei Minuten (C(s)-Abscheidung). Im Gegensatz dazu bleibt die Ethanbildungsgeschwindigkeit bei höherem Druck und/oder kleinerer Strömungsgeschwindigkeit auf einem höheren Niveau zeitlich konstant erhalten.

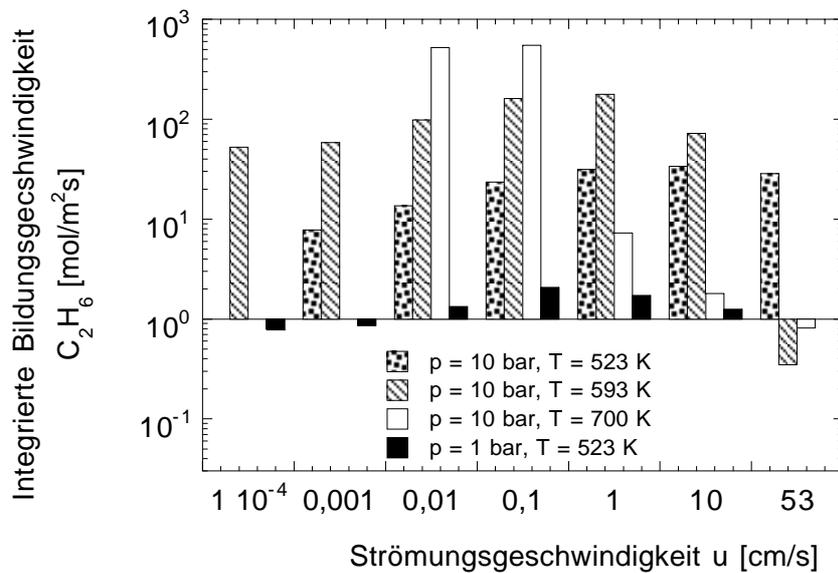


Abbildung 4.22: Die bei den von Belgued et al. [16] gewählten Reaktionsbedingungen ($p = 1$ bar, $T = 523$ K, Volumenstromgeschwindigkeit = 400 cm³/min, Reaktionszeit: 5 Minuten) gebildete Menge an Ethan wurde als *Standard* herangezogen und zu den bei anderen Reaktionsbedingungen berechneten integrierten Bildungsgeschwindigkeiten ins Verhältnis gesetzt. Die Abbildung soll die Größenunterschiede besser hervorheben, u.a. im Hinblick auf längere Reaktionszeiten; siehe Text.

4.3 Sauerstoffhaltige Methankonversion

Bei Beschäftigung mit dem Thema „Methankonversion“ steht eindeutig die sauerstoffhaltige Methankonversion (OCM) im Mittelpunkt des Interesses, was sich aus überwiegend ökonomischen Gesichtspunkten ableitet. Die Methanumsätze

der OCM-Verfahren liegen erheblich über denen der sauerstofffreien Konversion, d.h. sie liegen in einer betriebswirtschaftlich rentablen Größenordnung von über 50 %. Hinsichtlich der C_{2+} -Selektivität müssen allerdings Abstriche hingenommen werden. Die Produktselektivitäten bzgl. höherer Kohlenwasserstoffe (C_{2+}) sind kleiner als bei NOCM-Verfahren, sie liegen zwischen 10 % und 20 % für sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten [104], können aber auch marginal ($< 0.05\%$) [103], ausfallen. Die OCM-Verfahren werden jedoch vorwiegend als Alternative zu den Steam-Reforming-Prozessen zur Bildung von Synthesegas untersucht und weiterentwickelt. Die OCM-Verfahren bieten somit keinen direkten Zugang zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Methan, sondern auf Umwegen via Synthesegas und anschließender Fischer-Tropsch-Reaktion.

Die Probleme der detaillierten Modellierung der sauerstoffhaltigen Konversion sind für die OCM noch größer als für die sauerstofffreie Konversion, wo die empirisch nicht eindeutig bestimmte Funktion der Kohlenstoffschicht zu grundlegenden Annahmen in der Modellierung zwingt. Im Fall der OCM-Verfahren wird die Konzeption eines kinetischen Modells durch die potentielle Existenz unterschiedlicher Sauerstoffspezies und deren Einfluß auf das Prozeßgeschehen erschwert. Nachfolgend soll die uneinheitliche Datenlage kurz umrissen werden.

Die höheren Methanumsätze bei der sauerstoffhaltigen Konversion (OCM) haben zu Modellansätzen, zumeist basierend auf Globalreaktionen, mit relativ großen Methanhaftkoeffizienten (Größenordnung von 10^{-2} [72, 105]) auf Platin geführt, die sich in der Reproduktion experimenteller Ergebnisse unter spezifischen Reaktionsbedingungen (definierter Temperaturbereich, Druck, Reaktor etc.) bewährt haben. Die Transformation derart bewährter Methanhaftkoeffizienten auf den Fall der sauerstofffreien Konversion führte zu Produktbildungsgeschwindigkeiten, die die experimentell gemessenen, siehe Kapitel 3.3 um ein Vielfaches übertrafen, sich somit als zu groß erwiesen. Angesichts der Tatsache, daß die kinetische Modellierung von Prozessen unter Nutzung von Elementarreaktionen weniger eine Fall zu Fall, als vielmehr eine prozeßübergreifende Beschreibung sein soll, ist dies eine eher unbefriedigende Situation.

Es ist ein im Rahmen der OCM-Prozesse ein weithin akzeptiertes Ergebnis, daß Sauerstoff die Haftwahrscheinlichkeit des Methans verringert; eine Sauerstoffbelegte Platinoberfläche ist bzgl. weiterer Umsetzungen vergiftet [72]. Arbeiten, die ein, abhängig von der Sauerstoffbedeckung, Absenken des Ferminiveaus an

Platin messen bzw. eine Vergrößerung der Austrittsarbeit, weisen in diese Richtung [106–108]. Umso fragwürdiger erscheint zunächst ein Methanhaftkoeffizient, der im Fall der sauerstoffhaltigen Konversion größer gewählt wird als im Fall der sauerstofffreien Konversion.

Der Widerspruch zwischen der einerseits reaktivitätsmindernden Wirkung des Sauerstoffs an der Platinoberfläche und den gleichzeitig erfolgreich durchgeführten Simulationen sauerstoffhaltiger Konversion mit großen Methanhaftkoeffizienten erscheint ein wenig plausibler, wenn man weitere Arbeiten berücksichtigt, in denen mindestens eine, z.T. auch zwei, weitere Sauerstoffspezies [109,110] als am Prozeßgeschehen beteiligt beschrieben werden.

Häufig wird, so auch beim Platin, von der Existenz eines Suboxids berichtet, das vorwiegend bei höheren Temperaturen und bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO entsteht und eine dem adsorbierten Sauerstoff entgegengesetzte Wirkung auf das Fermi-niveau des Übergangsmetalls hat [106,107]. Die gemessene Verminderung der Austrittsarbeit bei Anwesenheit des Suboxids sollte zu einer beschleunigten Adsorption des Methans an der Metalloberfläche führen und somit zur Erklärung des erhöhten Umsatz beitragen. Rotermund et al. und Ertl et al. [106,107] beschreiben die Suboxidbildung auf Pt(100) und Pt(110) sowohl experimentell als auch theoretisch. Als Voraussetzung für die Suboxidbildung wird die Anwesenheit von Kohlenmonoxid auf der Platinoberfläche betrachtet. Auf Pt(111) wird von keiner Suboxidbildung berichtet [108]. Im Gegensatz dazu berichten Tong et al. [98] von Pt¹⁹⁵-NMR Messungen bei unterschiedlichen Bedeckungen mit Sauerstoff (bei Abwesenheit von CO) über eine, abhängig von der Sauerstoffbedeckung, verminderte Austrittsarbeit am Platin. Während Rotermund und Ertl die verminderte Austrittsarbeit der Existenz eines Suboxids zuschreiben, sprechen Tong et al. ausschließlich von oxidischen Zuständen. Die scheinbar paradoxe Datenlage wird auch bei Burch et al. [111] beschrieben.

Bereits einfache Fragen im Rahmen der Modellierung, nämlich wieviel Suboxid überhaupt gebildet werden kann und unter welchen Bedingungen oder ob die Anwesenheit von CO Voraussetzung für die Suboxidbildung ist oder nicht, sind noch nicht eindeutig geklärt. Während man bei Palladium von einer Suboxidbildung ausgeht, die sich über mehrere Palladiumatomlagen im Festkörper erstreckt, soll sie im Falle des Platins auf die erste Atomlage unter der Oberfläche beschränkt sein.

In einigen Arbeiten wird, wie bereits erwähnt, anstelle eines Suboxids von einem Platinoxid (Pt^{2+}) [111, 112] berichtet, wieder andere berichten von allen drei Spezies [109], Adsorbat, Oxid und Suboxid, wobei sich letzteres langsam aus dem Oxid bildet.

Die geschilderten Fakten machen deutlich, daß die Erstellung eines kinetischen Modells, basierend auf Elementarreaktionen, noch schwerer ist als im Fall der sauerstofffreien Konversion. Ein Modell, das sich anhand der geschilderten Datenlage daran versucht, die Umwandlung von adsorbiertem Sauerstoff in ein Oberflächenoxid bzw. Suboxid und dessen Einfluß auf die Methanadsorption zu beschreiben, wird zu einer Vielzahl von Annahmen gezwungen sein. Eine Vielzahl mehr oder weniger begründeter Annahmen lassen ein Modell schnell als Gedankenspiel denn als verlässlichen kinetischen Ansatz erscheinen.

Ein pragmatischere Vorgehensweise scheint darin zu bestehen, die Beschreibung der sauerstoffhaltigen Konversion auf die bislang einzige quantitativ meßbare Spezies, den adsorbierten (chemisorbierten) Sauerstoff, zu beschränken. Die Methanadsorption kann dann entweder in Form einer Globalreaktion mit sauerstoffbedeckungsabhängigem Haftkoeffizienten beschrieben werden oder die verwendeten, die Realität evtl. nicht vollständig wiedergebenden, Elementarreaktionen müssen so aufeinander abgestimmt werden, daß die Simulation sowohl der sauerstoffhaltigen als auch der sauerstofffreien Konversion möglich ist ohne die Verwendung unterschiedlicher Methanhaftkoeffizienten für die beiden Fälle.

4.3.1 Modellannahme

Zur Simulation der katalytischen Oxidation an Platin müssen verschiedene „Module“ von Oberflächenreaktionen zusammengebracht werden. Die Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenoxidchemie an Platin wurde Arbeiten von Deutschmann et al. [105, 113] entnommen, die C_1 - und C_2 -Chemie stammt aus eigenen Arbeiten, s.o. Kohlenwasserstoffmodell II.

Entscheidendes Kriterium für den zusammengefügteten Mechanismus ist die Fähigkeit, verschiedene Umsetzungen, wie beispielsweise die sauerstofffreie Methankonversion, die partielle Oxidation des Methans und die Ethan-Ethen-Dehydrierung mit ähnlicher Genauigkeit wiederzugeben, ohne daß kinetische Parameter prozeßspezifisch ausgetauscht werden müssen, wie das im Falle gefitteter Ansätze notwendig ist. Nachdem bereits die „aktive Rolle“ des Sauerstoffs bei

der Methankonversion erwähnt wurde [114, 115], soll diese auch bei der Modellbildung berücksichtigt werden. In [110, 111, 114, 115] wird darauf verwiesen, daß eine unbedeckte, sauerstofffreie Platinoberfläche ebenso wie eine vollständig mit Sauerstoff bedeckte bzw. oxidierte Oberfläche kaum oder gar nicht aktiv ist bzgl. der Methankonversion. Obwohl es bei beiden geschilderten Extrembedingungen sehr wohl zur dissoziativen Chemisorption von Methanmolekülen kommt, sind die Umsätze bei sauerstofffreier Oberfläche (siehe sauerstofffreie Methankonversion) minimal, bei hoher Sauerstoffbedeckung spricht man hingegen von einer Sauerstoffvergiftung des Katalysators. Die maximale Aktivität hinsichtlich des Methanumsatzes, also der C–H-Bindungsspaltung im Methan, wird bei einer Sauerstoffbedeckung von 50 % einer Monolage [114] bzw. der Hälfte der maximalen Sauerstoffbedeckung erreicht, was mit direkt aneinander grenzenden leicht positiv geladenen Pt(s) und negativ geladenen O(s) Plätzen gleichgesetzt wird [111]. Burch et al. [111] verweisen auf den dabei heterolytisch verlaufenden C–H Bindungsbruch, der durch $\text{Pt}^{\delta+}$ und $\text{O}^{\delta-}$ an der Oberfläche begünstigt wird. Die CH_4 -Adsorption bleibt auch im Rahmen der partiellen Oxidation von Methan der langsamste Reaktionschritt. Der Kohlenwasserstoff II-Mechanismus wurde daher um die in Tabelle 4.3.1 aufgeführten Reaktionen erweitert. Eine Neuberechnung der Adsorptionseenthalpie von OH auf Platin durch Shustorovich et al. [33] ergibt eine stärker negative Bildungsenthalpie auf Platin, als noch in der Arbeit von 1991 [34]. Die stark negative Bildungsenthalpie der OH(s)-Spezies bewirkt, daß die meisten Dehydrierungsschritte stark exotherm verlaufen [91]. Als intrinsische Aktivierungsenthalpie für die stark exotherm verlaufenden Reaktionen wurde ein Wert von 6 kcal/mol (= 25,1 kJ/mol) gewählt, analog zu den bei Shustorovich [34] beschriebenen Dehydrierungsreaktionen auf reinem Platin. Die Aktivierungsenthalpie für die Methanadsorption unter aktiver Beteiligung des chemisorbierten Sauerstoffs wird in [33] mit 10 kcal/mol (= 41,8 kJ/mol) angegeben, ein ähnlicher Wert von 46 kJ/mol findet sich bei Soick et al. [115]. Reaktion R1 wird schon allein durch die Stöchiometrie (die Reaktion hat bzgl. O(s) und Pt(s) jeweils die Ordnung 1) eine maximale Geschwindigkeit bei halber Sauerstoffbedeckung zeigen. Das Maximum wird durch die zusätzliche, von der O(s)-Bedeckung abhängige, Aktivierungsenthalpie (8 kJ/mol) zu Werten kleinerer Sauerstoffbedeckung verschoben. Grundlage hierfür ist die Arbeit von Tong et al. [98], der aufgrund seiner Pt^{195} -NMR Messungen die Elektronendichte des

	Reaktion		E_a	S^0
R1	$\text{CH}_4 + \text{Pt(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)} + \text{OH(s)}$		$42,0 \text{ kJ/mol}$ $+ \Theta_{\text{O(s)}} \cdot 8$ kJ/mol	$5.0 \cdot 10^{-3}$
R2	$\text{CH}_3\text{(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH(s)} + \text{OH(s)}$		$27,2 \text{ kJ/mol}$	-
R3	$\text{CH}_2\text{(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{OH(s)}$		$25,1 \text{ kJ/mol}$	-
R4	$\text{CH(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{OH(s)}$		$25,1 \text{ kJ/mol}$	-
R5	$\text{CH}_3\text{(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(s)}$		$60,7 \text{ kJ/mol}$	-
R6	$\text{CH}_2\text{(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{H}_2\text{O(s)}$		$49,4 \text{ kJ/mol}$	-
R7	$\text{CH(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(s)}$		$25,1 \text{ kJ/mol}$	-

Tabelle 4.2: Auszug der zusätzlich eingeführten Reaktionen im Rahmen der partiellen Oxidation. Der vollständige Mechanismus ist im Anhang C aufgeführt. In obigem Schema sind lediglich die C_1 -Abbaureaktionen angegeben, im Mechanismus sind auch die jeweiligen Rückreaktionen enthalten. Die beschriebene Methanadsorption entspricht der „Modellvariante A“ der partiellen Oxidation.

Platins am Fermi-niveau bei unterschiedlicher Sauerstoffbedeckung ermittelt hat, siehe Abbildung 4.23. Eine hohe Elektronendichte am Fermi-niveau des Platins beschleunigt Adsorptionsvorgänge, eine niedrige hemmt sie. In den Messungen von Tong et al. ist die Rede von oxidischem Platin, d.h. von Platin in einer von Null abweichenden Oxidationsstufe, dessen Aktivität bzgl. der Adsorption vermindert ist. Die verbleibenden Platinplätze der Oxidationsstufe Null verfügen hingegen über eine gesteigerte Elektronenverfügbarkeit. Man kann sich dieses Phänomen über zusätzliche Donorstellen im Festkörperband des Platinmetalls erklären, ähnlich den Bandverbiegungseffekten, wie sie bei direktem Kontakt von Metall und Metalloxid entstehen [116,117]. Eine weitere Möglichkeit sowohl die sauerstofffreie als auch die sauerstoffhaltige Konversion mit einem einzigen Mechanismus zu beschreiben, ist die Beschreibung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Methanadsorption mit einem von der Sauerstoffbedeckung abhängigen Methanhaftkoeffizienten. Es soll hier nur kurz auf das Prinzip eingegangen werden, die Details lassen sich in der Diplomarbeit von R. Kissel-Osterrieder [26] nachlesen. Der Haftkoeffizient wird für die beiden Extremzustände, unbedeckte Oberfläche und vollständig mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche, definiert. Zwischen

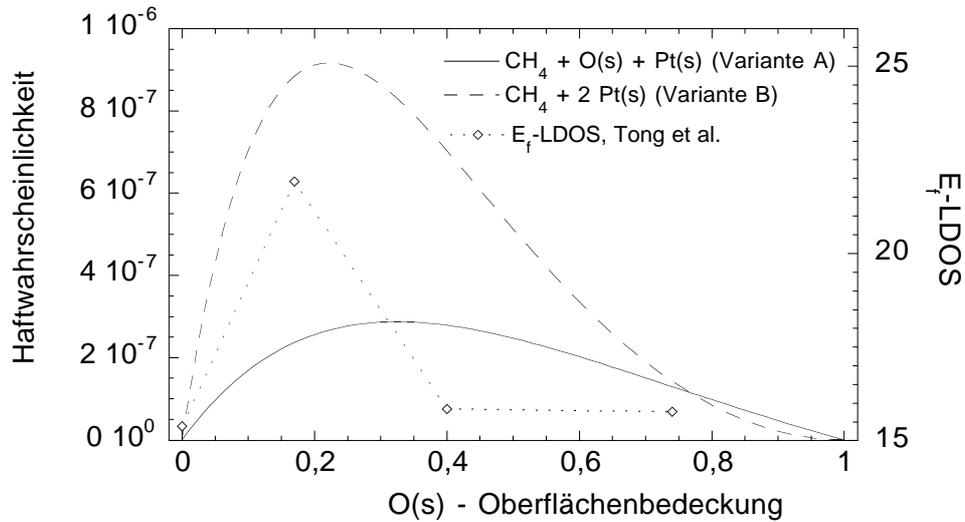


Abbildung 4.23: Methanhaftkoeffizienten auf Platin, abhängig von der Sauerstoffbedeckung. In „Modellvariante A“ wird diese Bedeckungsabhängigkeit über die Stöchiometrie der Adsorptionsreaktion erzielt. In „Modellvariante B“ wird der Haftkoeffizient zunächst für zwei Extremzustände definiert, zum einen die sauerstofffreie, zum anderen die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche. Der CH_4 -Haftkoeffizient für Sauerstoffbedeckungen zwischen 0 und 1 wird mittels eines Wahrscheinlichkeitsfaktors P über die beiden Extremzustände gemittelt (siehe Text). Die rechte Ordinate gibt die von Tong et al. [98] gemessenen, von der Sauerstoffbedeckung abhängigen, Elektronendichten (LDOS) des Platins am Fermi-niveau (E_f) wieder.

diesen beiden Extremzuständen wird der Haftkoeffizient mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor P gemittelt, dessen exakter Verlauf durch Binominalkoeffizienten festgelegt wird. In unserer „Modellvariante B“ wird P durch die Binominalkoeffizienten $\binom{5}{4}$ definiert. Die maximale Haftwahrscheinlichkeit des Methans auf Platin nähert sich bei „Modellvariante B“ recht gut der Sauerstoffbedeckung für die Tong et al. eine maximale Elektronendichte an der Platinoberfläche gefunden haben. Nachfolgend wird der Ansatz für die Methanadsorptionsreaktion beschrieben; die restlichen Reaktionen des Mechanismus sind bei beiden Varianten („A“ und „B“) dieselben.

Reaktion	E_a	S^0
R1 $\text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)}$		
für $\Theta_{\text{O(s)}=0}$	72,2 kJ/mol	$9.0 \cdot 10^{-4}$
für $\Theta_{\text{O(s)}=1}$	42,2 kJ/mol	$5.0 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.3: „Modellvariante B“ zur partiellen Oxidation von Methan auf Platin. „Variante B“ unterscheidet sich lediglich in der Methanadsorptionsreaktion von „Variante A“.

4.3.2 Resultate und Diskussion

Eine Möglichkeit zur Validierung eines Mechanismus ist der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen bzgl. Bildungsgeschwindigkeit, Selektivität und Ausbeute. Diese Form der Validierung wurde bereits in den zurückliegenden Kapiteln angewandt, wenngleich die Berechnung der Ausbeute mit dem zur Simulation der Staupunktströmung verwendeten Computercode nicht möglich ist. Der Vergleich der Produktbildungsgeschwindigkeiten und der Produktselektivitäten dient v.a. dazu, die im Fall der Methankonversion schnell verlaufenden Oberflächenreaktionen aufeinander abzustimmen, d.h. die dominierenden Reaktionskanäle zu finden. Eine weitere Möglichkeit um im Fall sauerstoffhaltiger Umsetzungen die sensitiven Reaktionen zu justieren ist die Berechnung der Zündtemperaturen.

Simuliert wird die katalytische Zündung einer $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Staupunktströmung auf eine elektrisch beheizte Platinfolie, die im Abstand von 5 cm zum Gasinlaß fixiert ist, bei atmosphärischem Druck und einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 cm/s. Die zum Vergleich herangezogenen Messungen und deren Versuchsaufbau sind detailliert in den Dissertationen von Schmidt [118] und Deutschmann [23] beschrieben. Die Folie wird in kleinen Schritten durch Stromzufuhr erhitzt. Unmittelbar vor Erreichen der Zündtemperatur genügt eine minimale Stromzufuhr (Energiezufuhr) um die Zündung auszulösen. Die durchgeführten Simulationen wurden in Anlehnung an die experimentelle Durchführung mit stark Stickstoff verdünnten Methan/Sauerstoffgemischen durchgeführt. Die Gas-mischungen werden als Verhältnis der Partialdrücke bzw. der Molenbrüche (X) angegeben in $\alpha = p_{\text{CH}_4}/(p_{\text{CH}_4} + p_{\text{O}_2}) = X_{\text{CH}_4}/(X_{\text{CH}_4} + X_{\text{O}_2})$. Für die beiden Modellvarianten ergeben sich im Vergleich zum Experiment die in der Abbildung 4.24 aufgeführten Zündkurven. Aus Abbildung 4.24 ist ersichtlich, daß die

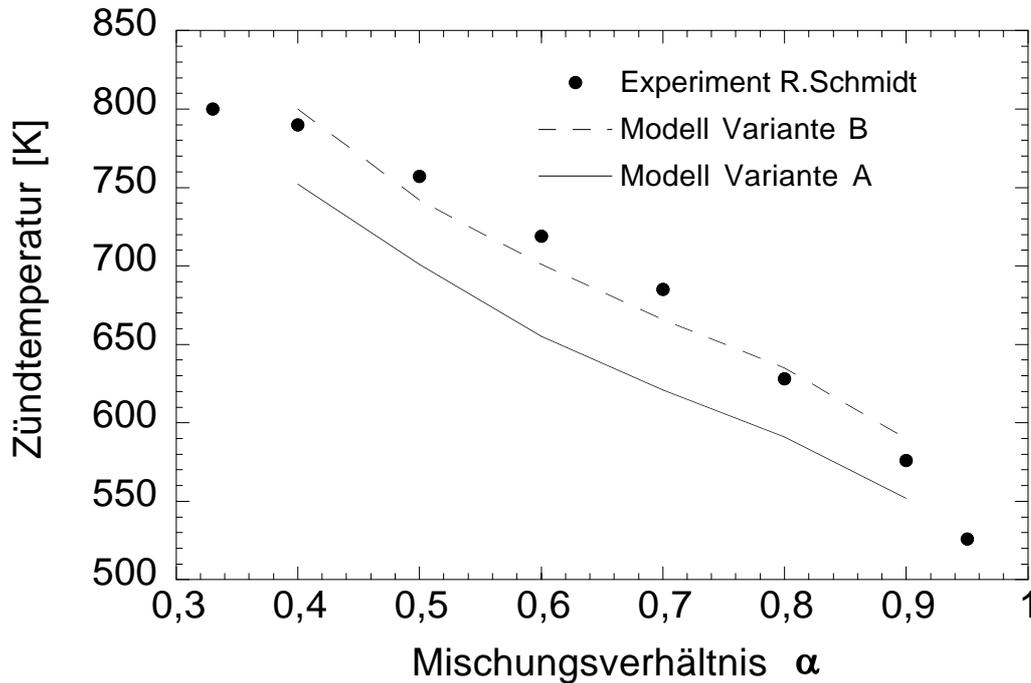


Abbildung 4.24: Zündtemperaturen für verschiedene CH_4/O_2 -Brennstoffgemische der „Modellvarianten A“ und „B“ ($p = 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8$ cm/s, 94% N_2 und $\alpha = p_{\text{CH}_4}/(p_{\text{CH}_4} + p_{\text{O}_2})$).

Zündtemperaturen der „Modellvariante B“ näher an den experimentell gemessenen liegen. Beide Modelle erreichen eine maximale CH_4 -Konversion bei einer Sauerstoffbedeckung von annähernd 50 % [114], was sich entweder an der CH_4 -Abbaugeschwindigkeit oder der CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit ablesen läßt. Während aber „Variante A“ bis zum Erreichen der Zündtemperatur eine etwas höhere Aktivität bzgl. der Methanadsorption zeigt, ist es nach der Zündung „Variante B“, die eine mit abnehmender Sauerstoffbedeckung höhere Aktivität aufweist. Bei der Zündung selbst sind die Veränderungen im Verhältnis zur Temperaturänderung $\partial X/\partial T$ mit $X =$ Bedeckung mit $\text{O}(\text{s})$, $\text{Pt}(\text{s})$ oder der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 bei „Variante B“ größer als bei „A“, d.h. Bedeckungsänderungen fallen wesentlich steiler aus. Die Zündkurve, die sich zusammensetzt aus den Zündtemperaturen für verschiedene Brennstoffmischungen, ist Ausdruck des wechselnden Einflusses von Kinetik und Transport auf die Umsetzung. Bei tiefen Temperaturen ist die Platinoberfläche fast vollständig mit Sauerstoff bedeckt (vergiftet), der eine Methanadsorption und somit -umsetzung behindert. Mit zu-

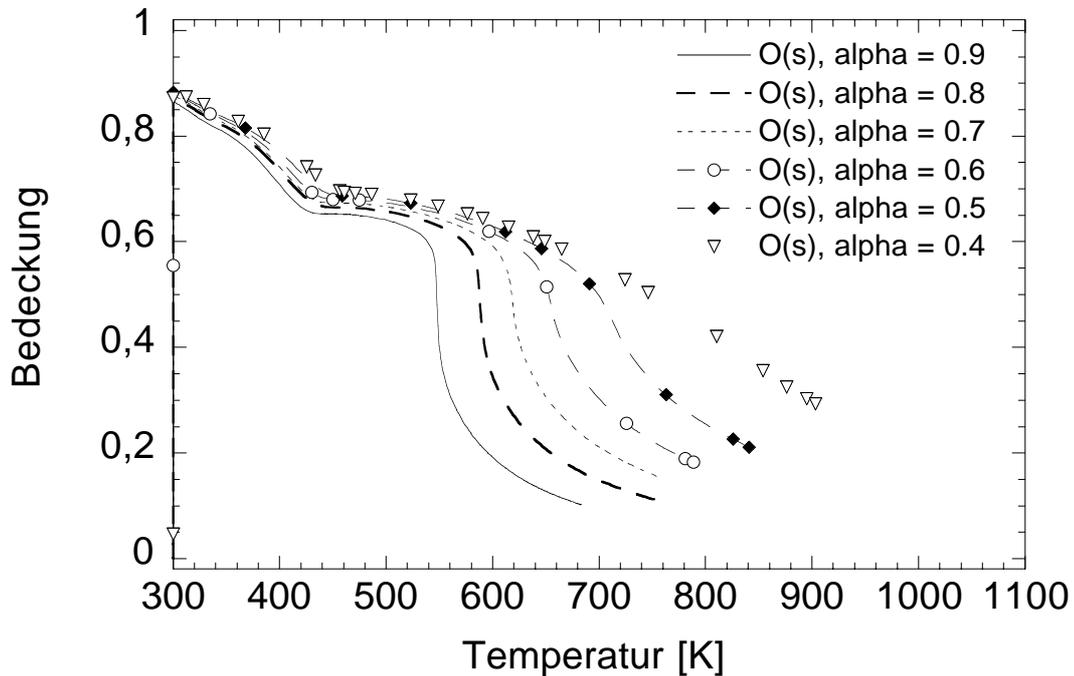


Abbildung 4.25: Zeitliche Änderung der Sauerstoffbedeckung für verschiedene CH_4/O_2 -Brennstoffgemische der „Varianten A“ ($p = 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8$ cm/s, 94% N_2).

nehmender Temperatur und schneller werdender Sauerstoffdesorption nimmt der Anteil der freien Platinplätze zu, an denen eine Methanumsetzung stattfinden kann. Der Methanabbau wird daher mit steigender Temperatur immer schneller und beschleunigt gleichzeitig den Sauerstoffabbau an der Oberfläche, was die Zahl der freien Platinplätze weiter erhöht und damit den Prozeß verstärkt. Der beschleunigte Sauerstoffabbau an der Oberfläche bewirkt mit steigender Temperatur und größerem Umsatz einen raschen Anstieg des O_2 -Konzentrationsgradienten an der Platinoberfläche, es entsteht eine Diffusionsgrenzschicht. Aus der kinetisch kontrollierten Umsetzung mit der Methanadsorption als sensitivstem Reaktionsschritt wird nach der Zündung eine transportkontrollierte Reaktion. Dieser Übergang hängt stark von der Gaszusammensetzung ab, wodurch die unterschiedlichen Zündtemperaturen zustande kommen. Bei fetten Mischungen (große α -Werte) fallen die Bedeckungsänderungen an der Oberfläche drastischer aus als bei magereen Mischungen, wo auch nach der Zündung ein signifikanter Teil mit Sauerstoff bedeckt ist; siehe Abbildung 4.25. Gut zu erkennen in Abbildung 4.25 ist der

steile Abfall der Sauerstoffbedeckung bei Zündung fetter Mischungen, und der flache, fast lineare Abfall der Bedeckung bei mageren Mischungen. Der sprunghafte Anstieg des Methanabbaus bei der Zündung und die damit verbundene Ausbildung eines Konzentrationsprofils in der Gasphase ist in Abbildung 4.26 sichtbar, wo die zeitliche Änderung der Konzentrationen am ersten Gitterpunkt der Gasphase, also unmittelbar an der Katalysatoroberfläche, dargestellt sind. Man kann erkennen, daß sich die Gasphasenzusammensetzung unmittelbar an der Oberfläche bei Zündung in Bruchteilen einer Sekunde vollständig verändert. Die sich selbst beschleunigende Verbrennung des Methans ist mit einer starken

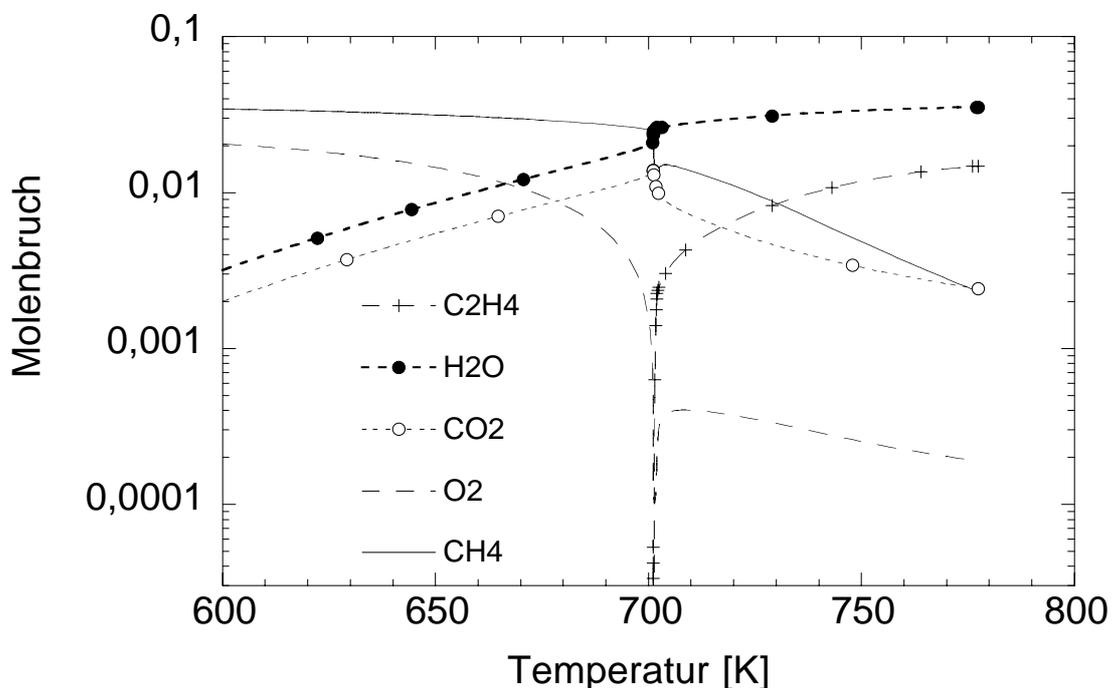


Abbildung 4.26: Zeitliche Änderung des Molenbruchs verschiedener Spezies am 1. Gitterpunkt in der Gasphase, d.h. unmittelbar an der Katalysatoroberfläche ($p = 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8$ cm/s, 94 % N_2 und $\alpha = 0.6$, „Modellvariante B“)

Zunahme der Temperatur verbunden. Der Wechsel am Zündpunkt vom kinetisch kontrollierten Temperaturbereich zum transportkontrollierten bzw. -limitierten macht sich auch in einer zunehmend unvollständigen Verbrennung bemerkbar. In Abbildung 4.27 ist sehr schön zu sehen, wie die CO-Bildung nach der Zündung die CO_2 -Bildung übersteigt und Ethylen, das durch Dehydrierung aus Ethan

entsteht, gebildet wird. Die Frage, ob die berechnete Ethylenbildung, die die Kohlenmonoxid und Kohlendioxidbildung nach der Zündung übersteigt, bei einer Brennstoffmischung von $\alpha = 0.6$ realistisch ist, ist berechtigt und verweist auf noch ungeklärte bzw. unvollständige Reaktionen im Mechanismus der partiellen Methanoxidation. Viele offene Detailfragen sind unmittelbar von einer weiteren experimentellen Aufklärung abhängig. In Zusammenarbeit mit D. Zerke und L.D.Schmidt [113] wird die Verwendung eines gemeinsamen Mechanismus für die partielle Oxidation von Methan und Ethan [120, 121] bearbeitet. Bislang sind die mit diesem Mechanismus simulierten Umsätze und Selektivitäten bzgl. der Ethan/Ethen Dehydrierung besser als das simulierte Zündverhalten. Zwar gelingt die Reproduktion einer Zündkurve, die eine, ähnlich wie bei Methan, Abnahme der Zündtemperatur mit zunehmendem Brennstoffgehalt (fettere Mischung) zeigt, aber im Unterschied zu Methan zeigen die Zündkurven der höheren Alkane ein Minimum der Zündtemperatur für sehr fette Mischungen ($\alpha > 0.8$) [119]. Ein solches Minimum der Zündtemperatur konnte bis jetzt in Simulationen noch nicht reproduziert werden.

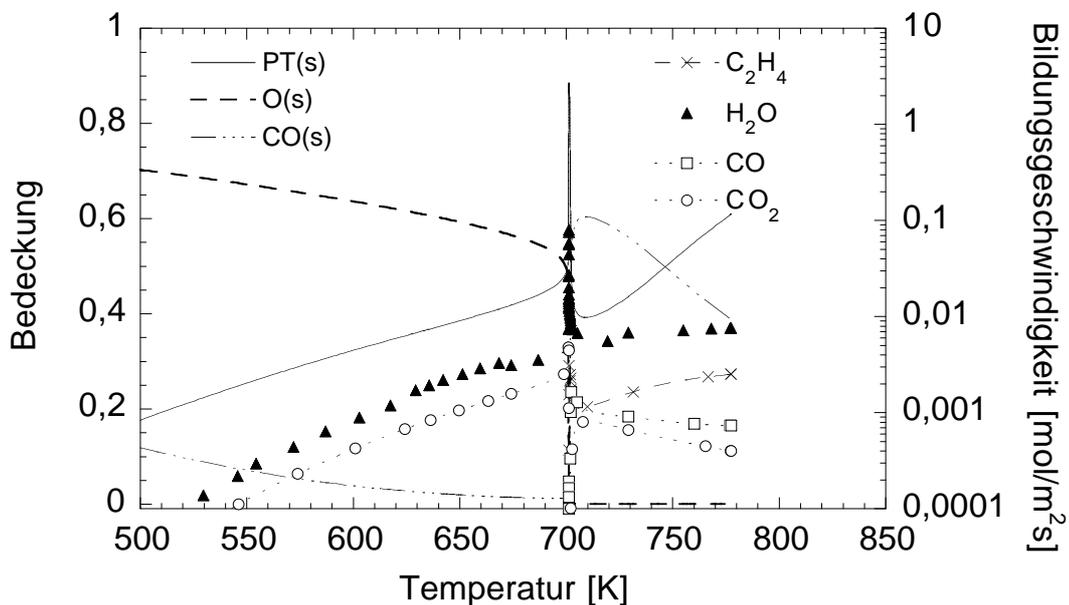


Abbildung 4.27: Zeitliche Änderung der Bedeckung und der Bildungsgeschwindigkeiten einiger Spezies bei der Zündung eines CH_4/O_2 -Gemisches mit $\alpha = 0.6$, „Modellvariante B“ ($p = 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8$ cm/s, 94 % N_2)

4.3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Der Vorteil der sauerstofffreien Methankonversion (NOCM) im Vergleich zur partiellen Oxidation (OCM) ist ihre große C_{2+} -Selektivität, ihr größter Nachteil der zu geringe CH_4 -Umsatz (10% gilt als guter Wert [18]). Aus ökonomischer Sicht wäre der NOCM-Prozeß erst ab 50 % Methanumsatz rentabel. Alle systematischen Versuche diesen Prozeß zu optimieren, erfordern eine detaillierte Kenntnis der prozeßrelevanten Reaktionen; im Rahmen der Sauerstofffreien Methankonversion beinhaltet dies ausschließlich Oberflächenreaktionen. Gasphasenreaktionen sind erst bei wesentlich höheren Temperaturen von Bedeutung, bei denen die Oberfläche im sauerstofffreien Fall längst mit Graphit vergiftet wäre.

Das Anliegen dieser Arbeit war es, ein kinetisches Modell zu formulieren, das versucht, so knapp wie möglich und so ausführlich wie nötig, die C_1 - und C_2 -Reaktionen an der Platinoberfläche, basierend auf Elementarreaktionen, schrittweise nachzuzeichnen. Der so erstellte Mechanismus sollte in der Lage sein, experimentelle Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wiederzugeben. Zum Vergleich mit dem Experiment wurden im Falle der NOCM-Verfahren hauptsächlich Arbeiten von Belgued et al. herangezogen.

Die Simulation erfolgte mit einem Programm, das eine eindimensionale Gasphase mit einer nulldimensionalen Katalysatoroberfläche, unter Berücksichtigung von Transporterscheinungen (Diffusion, Konvektion), verknüpft. Erste Schritte, die Aufgabe mit herkömmlichen, vielfach in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Modellen und Daten zu lösen, waren wenig erfolgreich. Das lag zum einen daran, daß von zu hohen Methanhaftkoeffizienten auf Platin ausgegangen wurde, zum anderen an einer zu undifferenzierten Betrachtungsweise der Kohlenstoffschicht. Letztere wurde zumeist ausschließlich mit einer Vergiftung der Metalloberfläche in Verbindung gebracht. Die Rolle der Kohlenstoffschicht im katalytischen Prozeß sauerstofffreier Kohlenwasserstoffumwandlungen an Platin, aber auch an anderen Metallkatalysatoren, ist bis heute in vielen Punkten ungeklärt und unvollständig. Eine adäquate Beschreibung des funktionalen Verhaltens der Kohlenstoffschicht, die experimentellen Ergebnissen weitgehend gerecht wird, ist deshalb von elementarer Bedeutung für die Formulierung eines jeglichen kinetischen Modells. Die beiden in der Arbeit vorgestellten „sauerstofffreien“ Modelle unterstreichen im Ansatz deutlich dieses Bemühen. Beide Modelle können die von Belgued et al. ermittelten experimentellen Ergebnisse qualitativ gut reproduzie-

ren. In quantitativer Hinsicht zeigen sich allerdings Unterschiede. Die Bildungsgeschwindigkeiten der Hauptprodukte der NOCM an Platin, Ethan und Wasserstoff sowie die Kohlenstoffbedeckung der Platinoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur werden insbesondere durch Modell II besser wiedergegeben. Modell I zeigt seine Stärken in der korrekten Beschreibung der temperaturabhängigen Menge an verbrauchtem Methan bzw. gebildeten Ethan, siehe Abbildung 4.19. Die Unterschiede der beiden Modelle liegen in der unterschiedlichen Beschreibung der Kohlenstoffschicht bzgl. Zusammensetzung und Verhalten.

In beiden Modellen kommt der α -carbidge Kohlenstoffspezies, in Übereinstimmung mit der Literatur, die größte Bedeutung hinsichtlich der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zu. In Modell I tritt C(s) als aktiver Oberflächenplatz bei der Chemisorption von Methan auf und ist somit direkt, unter Bildung einer C₂-Spezies (CCH₃(s)), in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert. In Modell II kommt C(s) lediglich indirekt, als die die Dehydrierungsaktivität des Platins modulierende Spezies, Bedeutung zu. Demzufolge wird die katalytische Aktivität bei zunehmender Bedeckung der Platinoberfläche mit Kohlenstoff bei Modell I durch dessen direkte Teilnahme am Adsorptionsgeschehen aufrecht erhalten. In Modell II hingegen wird die langfristige katalytische Aktivität durch das dynamische Verhalten der Kohlenstoffschicht, basierend auf einem Modell von Somorjai et al. erklärt, das von der Existenz einer zwei- und dreidimensionalen Kohlenstoffmodifikation ausgeht. Die Komprimierung der zweidimensionalen Modifikation führt mittels Stapelung zur Bildung der dreidimensionalen Modifikation bei gleichzeitiger Ausbildung eines freien, unbedeckten Platinoberflächenplatzes. Die temperaturabhängige Transformation zwischen der zwei- und dreidimensionalen Modifikation und die verstärkte Präsenz letzterer bei Temperaturen über 550 K ist aber vermutlich auch für das, im Vergleich zu Modell I, zu höheren Temperaturen verschobene Maximum an verbrauchtem CH₄ verantwortlich, siehe Abbildung 4.19.

Während es in Modell I, verglichen mit Modell II, bei gleicher Temperatur zu einer stärkeren C(s)-Abscheidung kommt (siehe Abbildungen 4.5 und 4.15) und damit zu einer früheren Graphitbildung, die jegliche katalytische Aktivität unterbindet, scheint Modell II die Graphitbildung nicht ausreichend zu berücksichtigen. Konkret bedeutet dies, daß es in Modell II bei Temperaturen über 600 K erst einmal zu einer Akkumulation an C₂(s) kommt, bevor sich größere Mengen Graphit

abscheiden. Eine größere $C_2(s)$ -bedeckungsabhängige Aktivierungsenthalpie bei der Graphitbildung wäre die naheliegendste Lösung, wobei experimentell gemessene Aktivierungsenthalpien hilfreich wären. Die Graphitbedeckung, wie sie mit Modell II bislang temperaturabhängig berechnet wurde, stimmt jedoch mit den experimentellen Ergebnissen, die die Graphitbildung erst bei Temperaturen von über 700 K beobachten, gut überein, so daß eine Beschleunigung dieses Prozesses nicht unbedingt ratsam erscheint.

Eine alternative Lösung bestünde darin, die Wechselwirkung zwischen Platin und der Kohlenstoffschicht nicht nur bei Oberflächenreaktionen zu berücksichtigen, sondern auch beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der Methanadsorption. Carbidischer Kohlenstoff ($C(s)$ und $C_2(s)$) senkt, wie bereits ausführlich geschildert, das Fermienergielevel des Platins ab. Daraus resultiert eine verminderte Elektronenverfügbarkeit an der Platinoberfläche und damit verbunden eine verminderte Reaktivität bzgl. der Adsorption, d.h. ein verminderter Haftkoeffizient.

Eine weitere Alternative bestünde in einer Kombination der beiden Modelle (I und II) bzgl. der Methanadsorption und zwar dergestalt, daß zusätzlich zur Methanadsorption auf reinem Platin, analog zu Modell I, weitere Methanadsorptionsreaktionen, in die radikalische $C(s)$ -Spezies involviert sind, in den Oberflächenmechanismus integriert werden. Im Unterschied zum autokatalytisch verlaufenden Modell I besäßen die CH_4 -Adsorptionsreaktionen unter Beteiligung von $C(s)$ -Spezies im gemischten Mechanismus kleinere Haftkoeffizienten als die Adsorption auf reinem Platin.

Diesbezügliche Fragen erfordern weitere Arbeiten zu diesem Thema. Wichtig erscheint jedoch in dem Zusammenhang, abgesehen von einzelnen Schwächen der Modelle und damit verbundenem Verbesserungsbedarf, der geglückte Versuch, die C_1 - und C_2 -Chemie an Platin in einem konsistenten Modell mittels Elementarreaktionen zu beschreiben und experimentelle Ergebnisse tendenziell gut zu reproduzieren. Die Ergebnisse bei höheren Drücken und/oder kleineren Strömungsgeschwindigkeiten zeigen außerdem, daß Steigerungen des Methanumsatzes, bei hoher C_{2+} -Selektivität, im Wechselspiel von Transport und Kinetik zu erwarten sind. Eine systematische Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Erhöhung der Methanumsätze im NOCM-Prozeß bleibt jedoch der erfolgreichen Kombination des genutzten Simulationsprogramms mit entsprechender Optimierungssoftware (in Arbeit) vorbehalten. Weitere Arbeiten, insbesondere zur Aufklärung

des Wechselspiels aus Kinetik und Transport, sind geplant. Hierbei soll das Programm "Fluent" verwendet werden, in dem eine zweidimensionale Gasphase mit einer eindimensionalen Oberfläche gekoppelt werden kann.

Mit Blick auf das vorangegangene Kapitel 4.3 „Partielle Methanoxidation“ läßt sich sagen, daß das unvollständige Wissen über die verschiedenen Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche, sowohl was Ausmaß ihrer Bildung als Einfluß auf das Prozeßgeschehen betrifft, die detaillierte Modellierung solcher Prozesse erheblich erschwert. Eine Alternative besteht im Ausweichen auf Globalreaktionen bzw. im Umschreiben der tatsächlichen Situation mittels aufeinander abgestimmter Elementarreaktionen, wie oben beschrieben. Obwohl man im Falle der sauerstofffreien Konversion auf ähnliche Unsicherheiten bzgl. der Rolle des Kohlenstoffs im Prozeßgeschehen stößt, scheint man dort einen Schritt weiter, indem man zumindest die häufigsten C-Modifikationen und deren Bedeutung für den Prozeß kennt. Quantitative experimentelle Befunde zu Zahl und Art der in den katalytischen Verbrennungsprozessen involvierten Sauerstoffspezies, sowie deren generellen Einfluß auf das Adsorptionsgeschehen, werden die zukünftige Modellierung hoffentlich erleichtern.

Die Quintessenz der vorliegenden Arbeit verweist bereits auf künftige Projekte: Der in der Gasphase bereits erfolgreich beschrittene Weg Reaktionsmechanismen aus Elementarreaktionen aufzubauen und damit den Versuch zu unternehmen, das molekulare Geschehen so detailliert wie möglich nachzuzeichnen, anstatt mit Hilfe weniger Globalreaktionen die Nettoumsätze zu reproduzieren, scheint auch an Oberflächen erfolgversprechend. Wenngleich die aufgestellten Mechanismen, z.T. aus Mangel an Detailwissen, keine Gewähr auf Vollständigkeit und Richtigkeit bieten, ist es möglich, mit einem einzigen Mechanismus unterschiedliche Umsetzungen bei unterschiedlichen Bedingungen wiederzugeben. Die in verschiedenen Arbeiten entwickelten Bausteine der O-, H-, der C₁-, C₂- und der CO-, CO₂-Oberflächenchemie, zusammengesetzt zu einem Mechanismus, lieferten nicht nur bei den Zündungsrechnungen zur partiellen Oxidation von Methan und Ethan, sondern auch bzgl. Umsatz und Selektivitäten zufriedenstellende Ergebnisse, wenngleich die genannten Schwierigkeiten und Abweichungen im Vergleich zum Experiment noch weiteren Aufklärungsbedarf erkennen lassen. Abgesehen von der Oxidation der C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe, stellt u.a. die Reduktion von Synthesegas zu Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Prozesse) eine interes-

sante zukünftige Aufgabe dar, insbesondere wenn man die zu Beginn der Arbeit gemachten Ausführungen zur Substitution des Erdöls als Hauptrohstoffressource der chemisch-pharmazeutischen Industrie rekapituliert.

Literaturverzeichnis

- [1] Spektrum der Wissenschaft *Klima und Energie*. Dossier 5, Spektrum Verlag, Heidelberg.
- [2] Donella Meadows, Dennis Meadows, J. Randers *Die Neuen Grenzen des Wachstums*. roro TB, Hamburg, 1992.
- [3] *Zukunftfähiges Deutschland: Ein Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung*: Studie des Wuppertal Instituts für Klima, Umwelt und Energie. Birkhäuser Verlag, Berlin, 1996.
- [4] H. Scheer. *Solare Weltwirtschaft, Strategien für die ökologische Moderne*. Verlag Antje Kunstmann, 1999.
- [5] B. Dieckmann, K. Heinloth. *Energie: physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung*. Zweite Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, 1997.
- [6] L.R. Brown, S. Dunn, C. Flavin, G. Gardner, A.P. McGinn, M. O'Meara, M. Renner, D.M. Roodmann, P. Sampat, J. Tuxill. *Zur Lage der Welt 1999*. World Watch Institute Report, Fischer TB, 1999.
- [7] E. Suess, G. Bohrmann, J. Greinert, E. Lausch. *Brennendes Eis, Methanhydrat am Meeresgrund*. Spektrum der Wissenschaft, Juni 1999, 62.
- [8] D.A. Hickman, L.D. Schmidt. *Steps in CH₄-Oxidation on Pt and Rh Surfaces: High Temperatur Reactor Simulations*. AIChE, J. **39**, 1164, 1993.
- [9] A.S. Bodke, L.S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt. *The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths*. J. Catal. **179**, 138, 1998.

- [10] O. Deutschmann, L.D. Schmidt. *Modeling of the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*. AIChE, J. **44**, 2465, 1998.
- [11] L. Guzzi, R.A. van Santen, K.V. Sarma. *Low Temperature Coupling of Methane*. Catal. Rev.-Sci. Eng. **38(2)**, 249, 1996.
- [12] M. Baerns, K. van der Wiele, J.R.H. Ross. *Methane Activation*. Catal. Today **4**, 471, 1989.
- [13] M. Baerns. *Oxidative Coupling of Methane for the Utilization of Natural Gas*. in: Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. eds.: H.J. de Lasa et al. Kluwer Academic Press, p 283, 1993.
- [14] M. Belgued, H. Amariglio, P. Pareja, A. Amariglio, J. Saint-Just. *Low Temperature Catalytic Homologation of Methane on Platinum, Ruthenium and Cobalt*. Catal. Today **13**, 437, 1992.
- [15] T. Koerts, R.A. van Santen. *Reaction Routes for Methane Conversion on Transition Metals at low Temperature*. in: New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th Int. Congress on Catalysis. eds.: L. Guzzi et al. Elsevier, Amsterdam, p 1065, 1993.
- [16] M. Belgued, A. Amariglio, P. Pareja, H. Amariglio. *Oxygen-Free Conversion of Methane to higher Alkanes through an Isothermal Two-step Reaction on Pt (Europt 1)*. J. Catal. **159**, 441, 1996.
- [17] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, J.Cserenyi. *A comparative study on the activation and reactions of CH₄ on supported metals*. Catal. Lett. **16**, 399, 1992.
- [18] Y. Zi-Feng, X. Jin-Zhen, S. Shi-Kong, W. Hong-Li. *Studies of the Homologation of Methane on Supported Transition Catalysts*. Journal of Natural Gas **5(3)**, 261, 1996.
- [19] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble. *Verbrennung*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [20] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- [21] L.D. Landau, E.M. Lifschitz. *Hydrodynamik*. Akademie Verlag, Berlin, 1991.

- [22] U. Maas. *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1989.
- [23] O. Deutschmann. *Modellierung von Reaktionen an der Oberfläche und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [24] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss. *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations*. Third Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 121, 1949.
- [25] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [26] R. Kissel-Osterrieder. *Numerische Simulation der Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin (111)-Oberflächen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [27] J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, F.J. Uribe. *Equilibrium and Transport Properties of Gas Mixtures at Low Density: Eleven Polyatomic Gases and Five Noble Gases*. J. Phys. Chem. Ref. Data **19**, 1179, 1990.
- [28] D.A. Hickman, L.D. Schmidt. *The Role of Boundary Layer Mass Transfer in Partial Oxidation Selectivity*. J. Catal. **136**, 300 - 308, 1992.
- [29] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [30] M.W. Chase, C.A. Davis, J.R. Downey, D.J. Fruip, P.A. Mc Donald, A.N. Syverud. *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 1985.
- [31] S.W. Benson. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York, 1976.

- [32] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Topics in Physical Chemistry 1. Springer, New York, 1991.
- [33] E. Shustorovich, H. Sellers. *The UBI-QEP Method: a practical approach to understanding chemistry on Transition Metal Surfaces*. Surf. Sci. Reports **31**, 1-119, 1998.
- [34] A.T. Bell. *Relationship of Reaction Energetics to the Mechanism and Kinetics of Heterogeneously Catalyzed Reactions*. in: Metal Surface Reaction Energetics: theory and application to heterogenous catalysis, chemisorption and surface diffusion. ed: E. Shustorovich. VCH Weinheim, 1991.
- [35] E. Shustorovich, A.T. Bell. *The Thermochemistry of C₂ - Hydrocarbons on Transition Metal Surfaces, the BOC - Approach*. Surf. Sci. **205**, 492 - 512, 1988.
- [36] M.J. Pilling, P.W. Seakins. *Reaction Kinetics*. Oxford University Press, 1995.
- [37] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Weinheim, 1990.
- [38] M.E. Coltrin, R.J. Kee, F.M. Rupley. *SURFACE CHEMKIN (Version 4.0): A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface-Gas-Phase Interface*. Sandia National Laboratories, Report SAND90-8003B, 1990.
- [39] A. Burcat. in: *Combustion Chemistry*. eds: W.C. Gardiner. Springer, New York, 1984.
- [40] R.J. Kee, J.A. Miller. *A structures approach to the computational modeling of chemical kinetics and molecular transport*. in: Complex Chemical Reaction Systems. eds: J. Warnatz, W. Jäger. Springer, Heidelberg, 1987.
- [41] R.W.Kuntz. *Molecular Modeling für Anwender*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [42] H. Motz, H. Wise. *Diffusion and Heterogeneous Reaction III. Atom Recombination at a Catalytic Boundary*. J. Chem. Phys. **32**, 1893, 1960.

- [43] F. Behrendt. *Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1989.
- [44] D.G. Goodwin, N.G. Glumac, H.S. Shin. *Diamond Thin Film Deposition in Low Pressure Premixed Flames*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1817, 1996.
- [45] R.J. Kee, J.A. Miller, G.H. Evans, G. Dixon-Lewis. *A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames*. Twenty-Second Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1479, 1988.
- [46] E. Meeks, R.J. Kee, D.S. Dandy, M.E. Coltrin. *Computational Simulation of Diamond Chemical Vapor Deposition in Premixed $C_2H_2/O_2/H_2$ and CH_4/O_2 -Strained Flames*. Combustion and Flame **92**, 144, 1993.
- [47] J. Warnatz. *Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames III: Structure of Burner-Stabilized Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Fluorine Flames*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 834, 1978.
- [48] F. Behrendt, J. Warnatz. *Simulation of Partially Premixed Methane-Air Counterflow-Diffusion Flames and Comparison with Experimental Results*. In: A.C. Kuhl, J.-C. Leyer, A.A. Borisov, W.A. Sirigano (eds.). Dynamics of Deflagration and Reactive Systems: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics Vol. 131, AIAA, Washington, DC, pp. 145–160, 1991.
- [49] P. Deuffhard, U. Nowak. *Extrapolation Integrators for Quasilinear Implicit ODEs*. In: Deuffhard und B. Enquist (eds.). Progress in Scientific Computing. Birkenhuser, Vol. 7, p. 37, 1987.
- [50] P. Deuffhard, E. Hairer, J. Zugck. *One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems*. Num. Math. **51**, 501, 1987.
- [51] B. Ruf. *Simulation der Diamantabscheidung aus der Gasphase in Flammen- und Heißdrahtreaktoren* Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1998.

- [52] P.E.M. Siegbahn. *Trends of Metal Carbon Bond Strengths in Transition Metal Complexes*. J. Phys.Chem. **99**, 12723, 1995.
- [53] P.E.M. Siegbahn, I. Panas. *A theoretical study of CH_x chemisorption on the Ni(100) and Ni(111) surfaces*. Surf. Sci. **240**, 37, 1990.
- [54] R.I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [55] J. Hagen. *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim, 1996.
- [56] *JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, Part I*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 14, 1985, Supplement No.1.
- [57] R.C. Baetzold. *A Theoretical Model of Hydrocarbon Formation from CO and H_2* . J. Phys. Chem. **88**, 5583, 1984.
- [58] K.W. Frese, jr. *Calculation of Surface Binding Energy for Hydrogen, oxygen and carbon atoms on metallic surfaces*. Surf. Sci. **182**, 85, 1987.
- [59] W.A. Brown, R. Kose, D.A. King. *Femtomole Adsorption Calorimetry on Single Crystal Surfaces*. Chem. Rev. **98**, 797, 1998.
- [60] M.Yu.Smironov, V.V. Gorodetskii, A.R.Cholach, D.Yu. Zemlyanov. *Hydrogenation of isolated atoms and small clusters of carbon on Pt(111) surface: HREELS/TDS Studies*. Surf. Sci. **311**, 308, 1994.
- [61] F. Zaera, G.A. Somorjai. *Heterogenous Catalysis on the Molecular Scale*. J. Phys. Chem. **86**, 3070, 1982.
- [62] G.A. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [63] B.J. McIntyre, M. Salmeron, G.A. Somorjai. *Formation and Morphology of Hydrocarbon Clusters on Pt(111) Produced by the Thermal Decomposition (Coking) of Propylene under High Pressures of H_2 and CO observed in Situ by Scanning Tunneling Microscopy*. J. Catal. **164**, 184, 1996.
- [64] M. Pruski, X. Wu, M.W. Smale, B.C. Gerstein, T.S. King. *The Conversion of Ethylene to Coke on Supported Pt Catalysts investigated by C-NMR*. in:

- Catalyst Deactivation. eds.: C.H. Bartholomew, J.B. Butt. Elsevier Science Publishers, 699, 1991.
- [65] F. Zaera. *Preparation and Reactivity of Alkyl groups adsorbed on metal surfaces*. Acc. Chem. Rev. **25**, 260, 1992.
- [66] P.K. Wang, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt. *Structure and Reactions of C₂H₄ Adsorbed on Small Pt Clusters*. J. Phys. Chem. **89**, 3606, 1985.
- [67] P.K. Wang, C.P. Slichter, J.P. Ansermet, J.H. Sinfelt. *Observation of Isolated Carbon Atoms and the Study of Their Mobility on Pt Clusters by NMR*. Phys. Rev. Lett. **55**, 2731, 1985.
- [68] X.L. Zhou, J.M. White. *Decomposition Kinetics of CH₃ (CD₃) on Ni(100)*. Chem. Phys. Lett. **142**, 376, 1987.
- [69] H.R. Christen, F. Vögtle. *Grundlagen der Organischen Chemie*. Verlag Salle und Sauerländer, 1989.
- [70] I. Fleming. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. J. Wiley & Sons, 1989.
- [71] T.F. Edgar, D.M. Himmelblau. *Optimization of Chemical Processes*. McGraw-Hill, 1989.
- [72] M. Valden, N. Xiang, J. Pere, M. Pesse. *Dissociative Chemisorption of methane on clean and oxygen precovered Pt(111)*. Appl. Surf. Sci. **99**, 83, 1996.
- [73] A.C. Luntz, J. Harris. *CH₄ dissociation on metals: a quantum dynamics model*. Surf. Sci. **258**, 397, 1991.
- [74] G.R. Schoofs, C.R. Arumainayagam, M.C. Master, R.J. Madix. *Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(111)*. Surf. Sci. **215**, 1, 1989.
- [75] F. Zaera. *An Organometallic Guide to the Chemistry of Hydrocarbon Moieties on Transition Metal Surfaces*. Chem. Rev. **95**, 2651, 1995.
- [76] H.P. Bonzel, H.J. Krebs. *On the Chemical Nature of the Carbonaceous Deposits on Iron after CO Hydrogenation*. Surf. Sci. **91**, 499, 1980.

- [77] S.M. Davis, F. Zaera, G.A. Somorjai. *The Reactivity and Composition of Strongly Adsorbed Carbonaceous Deposits on Pt. Model of the Working Hydrocarbon Conversion Catalyst*. J. Catal. **77**, 439, 1982.
- [78] R. Schlögel. *Carbons*. in : Handbook of Heterogenous Catalysis. eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Chap.2.1.9, Vol.1, p 152, 1997.
- [79] S.J. Thomson, G. Webb. *Catalytic Hydrogenation of Olefins on Metals, a new Interpretation*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **13**, 526, 1976.
- [80] G.C. Bond. *Standard Catalysts*. in : Handbook of Heterogenous Catalysis. eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Chap.11.1.2, Vol.3, p 1490, 1997.
- [81] K. Foger. *Dispersed Metal Catalysts*. in: Catalysis science and Technology. eds.: J.R. Anderson, M. Boudart. Springer Verlag, Heidelberg , Chap.4, Vol.6, p 227, 1984.
- [82] K. Besocke, B. Krahl-Urban, H. Wagner. *Dipole Moments Associated with Edge Atoms: A Comparative Study on Stepped Pt, Au and W Surfaces*. Surf. Sci. **68**,39, 1977.
- [83] G. Bergeret, P. Gallezot. *Particle Size and Dispersion Measurements*. in : Handbook of Heterogenous Catalysis. eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Chap.3.1.2, Vol.2, p 439, 1997.
- [84] M.F.Mark, W.F.Maier. *Aktiver Oberflächenkohlenstoff – reaktive Zwischenstufe bei der Synthesegaserzeugung aus Methan und Kohlendioxid*. Angew. Chemie **106**, Nr.15/16, 1738, 1994.
- [85] R. Hoffmann. *Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie, Nobel-Vortrag*. Angew. Chemie **10**, 725, 94. Jahrgang, 1982.
- [86] I.P. Lorenz. *Organometallchemie von Übergangsmetallen*. Attempto Verlag, Tübingen, 1990.
- [87] Ch. Elschenbroich. *Organometallchemie*. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1993.

- [88] M.J. Capitan, J.A. Odriozola, A. Marquez, J.F. Sanz. *Ab initio SCF-MO study of the Chemisorption of Methane on Al and La Oxide Surfaces*. J. Catal. **156**, 273, 1995.
- [89] *Handbook of Chemistry and Physics*. eds.: D.R. Lide, H.P.R. Frederikse. CRC Press, New York, 1997.
- [90] H. Yang, J.L. Whitten. *Dissociative Chemisorption of CH₄ on Ni(111)*. J. Phys. Chem. **7**, 96, 1992.
- [91] C.T. Au, C.F. Ng, M.S. Liao. *Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A Theoretical Study*. J. Catal. **185**, 12, 1999.
- [92] X.Q.D. Li, T. Radojicic, R. Vanselow. *Carbon on Platinum: Work function changes caused by atomic carbon and by two-dimensional graphite islands*. Surf. Sci. Letters **255**, L29-32, 1990.
- [93] A.Ya. Tontegode. *Carbon on Transition Metal Surfaces*. in: Progress in Surf. Sci. **38**, 201, 1991.
- [94] H. Yang, J.L. Whitten. *Chemisorption of atomic H and CH_x fragments on Ni(111)*. Surf. Sci. **255**, 193, 1991.
- [95] M. Agnelli, H.M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G.A. Martin, C. Mirodatos. *CO Hydrogenation on a Nickel Catalyst, II. A Mechanistic Study by Transient Kinetics and Infrared Spectroscopy*. J. Catal. **175**, 117, 1998.
- [96] R. Hoffmann. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. Wiley-VCH, Weinheim, 1988.
- [97] C. Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann. *Bonding and Coupling of C₁ Fragments on Metal Surfaces*. J. Am. Chem. Soc. **110**, 749, 1988.
- [98] Y.Y. Tong, A.J. Renouprez, G.A. Martin, J.J. van der Klink. *Electron Availability and the Surface Fermi-Level Local Density of States: An Alternative Way to See Catalytic Activity of Metals*. in: Studies in Surface Science and Catalysis, 11th Int. Congress on Catalysis-40th Anniversary. eds: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesias, A.T. Bell. Elsevier Verlag, Amsterdam, **101**, 901, 1996.

- [99] M. Abon, J. Billy, J.C. Bertolini, B. Tardy. *Carbon on Pt(111): Characterization and Influence on the Chemisorptive Properties*. Surf.Sci **167**, 1, 1986.
- [100] S.R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press, New York, 2nd edition, 1990.
- [101] M. Henzler, W.Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [102] F. Solymosi. *Thermal Stability and Reactions of CH₂, CH₃ and C₂H₅ species on the metal surfaces*. Catal.Today **28**, 193, 1996.
- [103] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt. *Synthesis Gas Formation by Catalytic Oxidation of Methane in Fluidized Bed Reactors*. J.Catal. **146**, 11, 1994.
- [104] K.L. Hohn, P.M. Witt, M.B. Davis, L.D. Schmidt. *Methane Coupling to acetylene over Pt-coated monoliths at milisecond contact times*. Catal. Lett. **54**, 113, 1998.
- [105] O. Deutschmann, R. Schmid, F. Behrendt, J. Warnatz. *Numerical Modeling of Catalytic Ignition*. in: Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, pp 1747.
- [106] J. Lauterbach, K. Asakura, H.H. Rotermund. *Subsurface Oxygen on Pt(100): Kinetics of the Transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H₂ and O₂*. Surf. Sci. **313**, 52, 1994.
- [107] A.v. Oertzen, A. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl. *Subsurface Oxygen Formation on Pt(110) surface: Experiment and Modelling*. Surf. Sci. **350**, 259, 1996.
- [108] D.H. Parker, M.E. Bartram, B.E. Koel. *Study of high Coverages of atomic oxygen on the Pt(111) surface*. Surf. Sci. **217**, 489, 1989.
- [109] E.P.J. Mallens, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin. *An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum*. Catal. Letters **33**, 291, 1995.

- [110] R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes. *C-H activation in hydrocarbon oxidation on heterogenous catalysts*. Catal. Today **47**, 229, 1999.
- [111] R. Burch, M.J. Hayes. *C-H Bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts*. J. Molecular Catalysis A: Chemical **100**, 13, 1995.
- [112] J.H. Lee, D.L. Trimm. *Catalytic Combustion of Methane*. Fuel Processing Technology **42**, 339, 1995.
- [113] Zusammenarbeit zwischen D.K. Zerkel (Los Alamos National Laboratories), L.D. Schmidt et al. (University of Minnesota), O. Deutschmann, M. Wolf (IWR, Universität Heidelberg).
- [114] K. Burch, P.K. Loader, F.J. Urbano. *Some aspects of hydrocarbon activation on Pt group metal combustion catalysts*. Catal. Today **27**, 243, 1996.
- [115] M. Soick, O. Buyeuskaya, M. Höhenberger, D. Wolf. *Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Pt/MgO, Kinetics of Surface Processes*. Catal. Today **32**, 163, 1996.
- [116] T. Ionannides, X.E. Verykios. *Charge Transfer in Metal Catalysts Supported on Doped TiO₂: A Theoretical Approach Based on Metal-Semiconductor Contact Theory*. J. Catal. **161**, 560, 1996.
- [117] J.M. Thomas, W.J. Thomas. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH - Verlag, Weinheim, 1997.
- [118] R. Schmidt. *Experimentelle Untersuchungen der katalytischen Oxidation auf Platin und Palladium*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1998.
- [119] G. Veser, L.D. Schmidt. *Ignition and Extinction in the Catalytic Oxidation of hydrocarbons over Platinum*. AIChE J. **42(4)**, 1077, 1996.
- [120] D.K. Zerkel, M.D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann. *Modeling of On-Line Catalyst Addition Effects in a Short Contact Time Reactor*. akzeptiert beim Combustion Institute - 28th Symposium(Int.) on Combustion 2000.

- [121] D.K. Zerkle, M.D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann. *Understanding Homogenous and Heterogenous Contributions to the Partial Oxidation of ethane in a Short Contact Time Reactor* eingereicht bei J. Catal. 2000.

Kapitel 5

Anhang

5.1 Anhang.A

Tabelle 5.1: Standardbildungsenthalpien für die Gasphase und die Platin-
oberfläche in kJ/mol.

Oberflächenspezies	Standardbildungs- enthalpie (Gas)	Adsorptions- enthalpie (Pt)	Standardbildungs- enthalpie (surface)
CH ₃ (s)	143.5 ^a	158.99 ^b	-15.5
CH ₂ (s)	376.6 ^a	284.5 ^b	92.1
CH(s)	594.1 ^a	405.8 ^b	188.3
C(s)	711.3 ^a	627.6 ^b	87.5
H(s)	217.98 ^a	255.2 ^b	-37.2
H ₃ CCH ₂ (s)	110.88 ^a	163.2 ^b	-52.3
CCH ₃ (s)	476.9 ^b	405.85 ^b	71.1
H ₂ C=CH(s)	288.7 ^{a,b}	184.1 ^b	104.6
H ₃ C-CH(s)	302.9 ^c	292.9 ^b	10.04
H ₂ C-CH ₂ (s)	299.6 ^c	326.35 ^c	-26.77
C ₂ H ₂ (Π -gebunden)	226.77 ^a	58.6 ^b	168.2
HC=CH(s)	489.5 ^c	368.2 ^c	121.33
H ₂ C=C=(s)	522.6 ^c	297.1 ^b	225.5
C ₂ H(s)	510.45 ^a	288.7 ^b	221.75

Oberflächenspezies	Standardbildungs- enthalpie (Gas)	Adsorptions- enthalpie (Pt)	Standardbildungs- enthalpie (surface)
C ₂ H ₆	-84.5 ^a	20.9 ^b	-105.44
C ₂ H ₄ (Π -gebunden)	52.3 ^a	50.2 ^b	2.1
CO(s)	-110.45 ^a	133.9 ^c	-244.3
HCO(s)	43.5 ^a	173.2 ^d	-129.7
H ₂ CO(s)	-115.9 ^c		-156.48 ^f
CH ₂ OH(s)	-17.15 ^a		-179.24 ^f
H ₃ CO(s)	16.32 ^a		-242.67 ^g
CH ₃ OH(s)	-201.1 ^a	43.26 ^d	-244.34
OH(s)	39.3 ^a	251.04 ^e	-211.71
H ₂ O(s)	-241.8 ^a	41.84 ^b	-283.7
O(s)	249.4 ^a	355.64 ^b	-106.27
CO ₂ (s)	-393.5 ^a	27.2 ^h	-420.7

- a) [31] entnommen.
- b) Shustorovich/Bell [34] entnommen.
- c) Eigenberechnung, basierend auf dem Prinzip der Additivität von Bindungen, siehe Benson [31]
- d) Adsorptionsenthalpien für Pt aus entsprechenden Werten für Pd [34] abgeleitet.
- e) aus [33]
- f) berechnet aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien für Hin- und Rückreaktion, Aktivierungsenthalpien der entsprechenden Reaktionen sind tabelliert in [33].
- g) berechnet aus $\Delta H_f(s)$ von CH₃OH(s) unter Anwendung des Prinzips der Additivität von Bindungen.
- h) Physisorptionsenthalpie aus Atkins [37].

5.2 Mechanismen

5.2.1 B I: Kohlenwasserstoffmodell I

Tabelle B I:

Oberflächenreaktionsmechanismus Modell I, sauerstofffreie Methankonversion auf Platin (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 der anfängliche Haftkoeffizient, bei aktivierter Chemisorption ergibt sich S_{akt} aus Gleichung 3.7). Pt(s) symbolisiert die freien Platinoberflächenplätze mit einer Oberflächenplatzdichte von $2.49 \cdot 10^{-9}$ [mol/cm²], gemäß einer Pt(111) Oberfläche. $\Theta_{\text{C(s)}}$ und $\Theta_{\text{Pt(s)}}$ beschreiben jeweils die Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie, gemäß Gleichung 2.60, von der C(s)-Bedeckung bzw. der Bedeckung mit freien Oberflächenplätzen.

Reaktion	A	β	E_a	$S^{0(5)}$
R1. $\text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)}$		0.0	72.20	$9.0 \cdot 10^{-4}$
R2. $\text{CH}_4 + \text{C(s)} \rightarrow \text{CHCH}_3\text{(s)}$		0.0	50.2	$2.0 \cdot 10^{-7}$
		$\Theta_{\text{C(s)}}$	−30.0	
R3. $\text{CH}_4 + \text{C(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CCH}_3\text{(s)} + \text{H(s)}$		0.0	71.5	$1.6 \cdot 10^{-3}$
R4. $\text{CH}_4 + 2 \text{C(s)} \rightarrow \text{CCH}_3\text{(s)} + \text{CH(s)}$		0.0	159.4	$4.0 \cdot 10^{-2}$
		$\Theta_{\text{C(s)}}$	−60.0	
R5. $\text{H}_2 + \text{Pt(s)} \rightarrow 2 \text{H(s)}$		0.0	0.0	$0.046^{(4)}$
R6. $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{(s)}$	$2.22 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0	
R7. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(s)}$	$6.02 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	
R8. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(s)}$	$6.02 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	
R9. $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{CCH(s)} + \text{H(s)}$	$2.22 \cdot 10^{17}$	0.0	48.5	
R10. $2 \text{H(s)} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{Pt(s)}$	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	$67.40^{(1)}$	
		$\Theta_{\text{Pt(s)}}$	6.00	
R11. $\text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)}$	$2.94 \cdot 10^{16}$	0.5	$50.00^{(2)}$	
R12. $\text{CHCH}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C(s)}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	52.70	
		$\Theta_{\text{C(s)}}$	−30	
R13. $\text{CCH}_3\text{(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C(s)} + \text{Pt(s)}$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	50.2	
R14. $\text{C}_2\text{H}_6\text{(s)} \rightarrow 2 \text{Pt(s)} + \text{C}_2\text{H}_6$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	20.90	

Reaktion	A	β	E_a
R15. $C_2H_4(s) \rightarrow Pt(s) + C_2H_4$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.0	50.20
R16. $C_2H_2(s) \rightarrow Pt(s) + C_2H_2$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.0	58.60
R17. $H_2CCH(s) + H(s) \rightarrow C_2H_4(s) + 2 Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	33.5
R18. $CH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$1.26 \cdot 10^{22}$	0.0	70.30 ⁽²⁾
R19. $CH_2(s) + H(s) \rightarrow CH_3(s) + Pt(s)$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R20. $CH_2(s) + Pt(s) \rightarrow CH(s) + H(s)$	$7.31 \cdot 10^{22}$	0.0	58.90 ⁽²⁾
R21. $CH(s) + H(s) \rightarrow CH_2(s) + Pt(s)$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R22. $CH(s) + Pt(s) \rightarrow C(s) + H(s)$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R23. $C(s) + H(s) \rightarrow CH(s) + Pt(s)$	$1.25 \cdot 10^{22}$	0.0	138.00 ⁽²⁾
R24. $C_2H_4(s) \rightarrow CHCH_3(s)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	83.30 ⁽²⁾
R25. $CHCH_3(s) \rightarrow C_2H_4(s)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	75.30 ⁽²⁾
R26. $C_2H_5(s) + H(s) \rightarrow C_2H_6(s)$	$3.70 \cdot 10^{22}$	0.0	41.80
R27. $C_2H_6(s) \rightarrow C_2H_5(s) + H(s)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	57.70 ⁽²⁾
R28. $2 CH_3(s) \rightarrow C_2H_6(s)$	$3.7 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0
R29. $C_2H_6(s) \rightarrow 2 CH_3(s)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	74.50 ⁽²⁾
R30. $CH_2(s) + CH_3(s) \rightarrow C_2H_5(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0
R31. $C_2H_5(s) + Pt(s) \rightarrow CH_2(s) + CH_3(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	128.90 ⁽²⁾
R32. $C_2H_5(s) + Pt(s) \rightarrow CHCH_3(s) + H(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	54.40 ⁽²⁾
R33. $CHCH_3(s) + H(s) \rightarrow C_2H_5(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	29.30
R34. $CHCH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + CH(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	182.80 ⁽²⁾
R35. $CH_3(s) + CH(s) \rightarrow CHCH_3(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R36. $C_2H_5(s) + 2 Pt(s) \rightarrow CH_2CH_2(s) + H(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	16.70
R37. $CH_2CH_2(s) + H(s) \rightarrow C_2H_5(s) + 2 Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	28.90 ⁽²⁾
R38. $CH_2CH_2(s) \rightarrow CHCH_3(s) + Pt(s)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	87.40 ⁽²⁾
R39. $CHCH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_2CH_2(s)$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	37.20 ⁽²⁾
R40. $CHCH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CCH_3(s) + H(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	99.10 ⁽³⁾
R41. $CCH_3(s) + H(s) \rightarrow CHCH_3(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	75.30 ⁽²⁾
R42. $CCH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + C(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	46.90 ⁽²⁾

Reaktion	A	β	E_a
R43. $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	46.00 ⁽²⁾
R44. $\text{CCH}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	162.0 ⁽²⁾
R45. $\text{CHCH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_3(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	128.0 ⁽²⁾
R46. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	33.5 ⁽²⁾
R47. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	98.7 ⁽²⁾
R48. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	33.5 ⁽²⁾
R49. $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{12}$	0.0	128.0 ⁽²⁾
R50. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	57.3 ⁽²⁾
R51. $\text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	107.5 ⁽²⁾
R52. $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_2(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	209.2 ⁽²⁾
R53. $\text{CH}_2 + \text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R54. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{CH}_2(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	184.1 ⁽²⁾
R55. $\text{CH}(\text{s}) + \text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	8.4 ⁽²⁾
R56. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + 2 \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	20.9 ⁽²⁾
R57. $\text{CHCH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + 2 \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	41.4 ⁽²⁾
R58. $\text{CHCH}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{CH}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	255.2 ⁽²⁾
R59. $\text{CH}(\text{s}) + \text{CH}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R60. $\text{CHCH}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	137.7 ⁽²⁾
R61. $\text{CCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	33.5 ⁽²⁾
R62. $\text{CCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	75.3 ⁽²⁾
R63. $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	121.3 ⁽²⁾
R64. $\text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	121.3 ⁽²⁾
R65. $\text{CCH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	37.7 ⁽²⁾
R66. $\text{CCH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	4.2 ⁽²⁾
R67. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_2(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	61.5 ⁽²⁾
R68. $\text{CHCH}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	80.3 ⁽²⁾
R69. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	33.5 ⁽²⁾
R70. $\text{CH}(\text{s}) + \text{CH}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R71. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{CH}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{20}$	0.0	208.4 ⁽²⁾

Reaktion	A	β	E_a
R72. $C_2H_2(s) + Pt(s) \rightarrow CCH(s) + H(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	133.5 ⁽²⁾
R73. $CCH(s) + H(s) \rightarrow C_2H_2(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	66.9 ⁽²⁾
R74. $CCH(s) + Pt(s) \rightarrow CH(s) + C(s)$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	125.1 ⁽²⁾
R75. $CH(s) + C(s) \rightarrow CCH(s) + Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	121.3 ⁽²⁾
R76. $CCH(s) + 2 Pt(s) \rightarrow C_2(s) + H(s)$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	163.6 ⁽²⁾
R77. $C_2(s) + H(s) \rightarrow CCH(s) + 2 Pt(s)$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R78. $C_2(s) \rightarrow 2 C(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0 ⁽²⁾
R79. $2 C(s) \rightarrow C_2(s)$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	297.9 ⁽²⁾
		$\theta_{C(s)}$	0.0
R80. $2 C(s) \rightarrow C_{Graphit}(s)$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	240.0 ⁽²⁾
		$\theta_{C(s)}$	0.0
R81. $C(s) + H_2 \rightarrow CH_2(s)$	$5.87 \cdot 10^{11}$	0.0	29.70
R82. $CH_2(s) \rightarrow C(s) + H_2$	$7.69 \cdot 10^{13}$	0.0	25.10

- 1) Sofern die präexponentiellen Faktoren von den üblichen Standardwerten abweichen, d.h. $1.0 \cdot 10^{13}$ für monomolekulare Reaktionen und $3.7 \cdot 10^{21}$ für bimolekulare Reaktionen, basiert dies auf Berechnungen zur Entropie der jeweiligen Spezies an der Oberfläche mit Hilfe eines von Coltrin/Allendorf (SANDIA National Laboratories) entwickelten Programms, siehe Kapitel 2.4.2.
- 2) Die aus Berechnungen von Shustorovich/Bell [34] stammenden Aktivierungsenthalpien wurden, sofern dies zur Erstellung eines konsistenten Mechanismus erforderlich war, der Thermodynamik angepaßt, siehe Kapitel 3.2.
- 3) aus [35].
- 4) aus [105]
- 5) $S^0 \sim T^{\beta-0.5}$, siehe Gleichungen 2.59 und 2.61 in Kapitel 2.5.2.
Zur Ermittlung des von der Temperatur unabhängigen Haftkoeffizienten muß S^0 aus der Tabelle durch $T^{\beta-0.5}$ bei der jeweiligen Prozeßtemperatur dividiert werden.

5.2.2 B II: Kohlenwasserstoffmodell II

Tabelle B II:

Oberflächenreaktionsmechanismus Modell II, für die sauerstofffreie Methankonversion auf Platin (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 der anfängliche Haftkoeffizient, bei aktivierter Chemisorption ergibt sich S_{akt} aus Gleichung 3.7). Pt(s) symbolisiert die freien Platinoberflächenplätze mit einer Oberflächenplatzdichte von $2.49 \cdot 10^{-9}$ [mol/cm²], gemäß einer Pt(111) Oberfläche. $\Theta_{\text{C(s)}}$, $\Theta_{\text{Pt(s)}}$ und $\Theta_{\text{CSUM(s)}}$ beschreiben jeweils die Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie, gemäß Gleichung 2.60, von der C(s)-Bedeckung bzw. der Bedeckung mit freien Oberflächenplätzen. $\Theta_{\text{CSUM(s)}}$ ist die Bedeckung einer Dummy-Variablen, die mit der Summe der Bedeckungen der beiden carbidischen Spezies identisch ist und deren gleichgerichtete Wirkung auf die Dehydrierungsfähigkeit der Platinoberfläche unterstreicht.

Reaktion	A	β	E_a	$S^{0(6)}$
R1. $\text{H}_2 + \text{Pt(s)} \rightarrow 2 \text{H(s)}$		0.0	0.0	$0.046^{(4)}$
R2. $\text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)}$		2.3	72.20	$1.23 \cdot 10^{-8}$
R3. $\text{CH}_4 + \text{C(s)} \rightarrow \text{CHCH}_3\text{(s)}$		0.5	0.0	$1.99 \cdot 10^{-10}$
		$\Theta_{\text{CSUM(s)}}$	0.0	47.50
R4. $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{(s)}$		0.0	0.0	1.0
R5. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(s)}$		0.0	0.0	1.0
R6. $2 \text{H(s)} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{Pt(s)}$	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	$60.00^{(4)}$	
		$\Theta_{\text{Pt(s)}}$	0.0	15.00
R7. $\text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{Pt(s)}$	$1.00 \cdot 10^{21}$	0.0	$50.00^{(2)}$	
R8. $\text{CHCH}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C(s)}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.0	2.50	
		$\Theta_{\text{CSUM(s)}}$	0.0	47.50
R9. $\text{C}_2\text{H}_6\text{(s)} \rightarrow 2 \text{Pt(s)} + \text{C}_2\text{H}_6$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	20.90	
R10. $\text{C}_2\text{H}_4\text{(s)} \rightarrow \text{Pt(s)} + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	50.20	
R11. $\text{CH}_3\text{(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CH}_2\text{(s)} + \text{H(s)}$	$1.26 \cdot 10^{22}$	0.0	$70.30^{(2)}$	

Reaktion	A	β	E_a
R12. $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	$0.0^{(2)}$
R13. $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$7.31 \cdot 10^{22}$	0.0	$58.90^{(2)}$
$\theta_{\text{CSUM}(\text{s})}$		0.0	50.00
R14. $\text{CH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	$0.0^{(2)}$
R15. $\text{CH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$3.09 \cdot 10^{22}$	0.0	$0.0^{(2)}$
R16. $\text{C}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.25 \cdot 10^{22}$	0.0	$138.00^{(2)}$
R17. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_3(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	$83.30^{(2)}$
R18. $\text{CHCH}_3(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	$75.30^{(2)}$
R19. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{s})$	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	41.80
R20. $\text{C}_2\text{H}_6(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	$57.70^{(2)}$
R21. $2 \text{CH}_3(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{21}$	0.0	0.0
R22. $\text{C}_2\text{H}_6(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CH}_3(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	$124.50^{(2)}$
R23. $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_3(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0
R24. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_3(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{20}$	0.0	$128.90^{(2)}$
R25. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{22}$	0.0	$54.40^{(2)}$
R26. $\text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{22}$	0.0	29.30
R27. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + 2 \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	16.70
R28. $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + 2 \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	$28.90^{(2)}$
R29. $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	$87.40^{(2)}$
R30. $\text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{21}$	0.0	$37.20^{(2)}$
R31. $\text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{20}$	0.0	$99.10^{(3)}$
R32. $\text{CCH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.37 \cdot 10^{22}$	0.0	$75.30^{(2)}$
R33. $\text{CCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{21}$	0.0	$46.90^{(2)}$
$\theta_{\text{CSUM}(\text{s})}$		0.0	50.00
R34. $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CCH}_3(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$4.00 \cdot 10^{21}$	0.0	$46.00^{(2)}$
R35. $2 \text{C}_2(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{\text{graphit}}(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{21}$	0.0	240.00
$\theta_{\text{C}_2(\text{s})}$		0.0	-60.00
R36. $2 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$1.00 \cdot 10^{21}$	0.0	180.00
$\theta_{\text{C}(\text{s})}$		0.0	-50.00

Reaktion	A	β	E_a	$S^0(6)$
R37. $C_2(s) + Pt(s) \rightarrow 2 C(s)$	$1.00 \cdot 10^{21}$	0.0	185.00	$4 \cdot 10^{-2}$
$\Theta_{C(s)}$		0.0	-50.00	
R38. $C(s) + H_2 \rightarrow CH_2(s)$	$7.69 \cdot 10^{13}$	0.0	29.70	
$\Theta_{CSUM(s)}$		0.0	-4.60	
R39. $CH_2(s) \rightarrow C(s) + H_2$	$7.69 \cdot 10^{13}$	0.0	25.10	
$\Theta_{CSUM(s)}$		0.0	50.00	

- 1) Die Standardbildungsenthalpien der Spezies $CHCH_3(s)$ und $CH_2CH_2(s)$, sowie die Adsorptionseenthalpie der $CH_2CH_2(s)$ Spezies wurden gemäß der "Additivität von Bindungseigenschaften", wie in Benson (S.24) [31] beschrieben, berechnet.
- 2) Die aus Berechnungen von Shustorovich/Bell [34] stammenden Aktivierungsenthalpien wurden, sofern dies zur Erstellung eines konsistenten Mechanismus erforderlich war, der Thermodynamik angepaßt, siehe Kapitel 3.2.
- 3) aus [35].
- 4) aus [105], die Bedeckungsabhängigkeit wurde modifiziert, wie in [77] beschrieben.
- 5) Sofern die präexponentiellen Faktoren von den üblichen Standardwerten abweichen, d.h. $1.0 \cdot 10^{13}$ für monomolekulare Reaktionen und $3.7 \cdot 10^{21}$ für bimolekulare Reaktionen, basiert dies auf Berechnungen zur Entropie der jeweiligen Spezies an der Oberfläche mit Hilfe eines von Coltrin/Allendorf (SANDIA National Laboratories) entwickelten Programms, siehe Kapitel 2.4.2.
- 6) $S^0 \sim T^{\beta-0.5}$, siehe Gleichungen 2.59 und 2.61 in Kapitel 2.5.2.
Zur Ermittlung des von der Temperatur unabhängigen Haftkoeffizienten muß S^0 aus der Tabelle durch $T^{\beta-0.5}$ bei der jeweiligen Prozeßtemperatur dividiert werden.

5.2.3 C: Methanoxidation

Tabelle C:

Oberflächenreaktionsmechanismus partielle Methanoxidation auf Platin, aufgeführt sind unter C. ausschließlich die Reaktionen, die zusätzlich zu den unter B II. erwähnten notwendig sind; (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 der anfängliche Haftkoeffizient, bei aktivierter Chemisorption ergibt sich S_{akt} aus Gleichung 3.7). Pt(s) symbolisiert die freien Platinoberflächenplätze mit einer Oberflächenplatzdichte von $2.49 \cdot 10^{-9}$ [mol/cm²], gemäß einer Pt(111) Oberfläche. $\Theta_{O(s)}$, $\Theta_{H(s)}$ und $\Theta_{Pt(s)}$ beschreiben jeweils die Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie, gemäß Gleichung 2.60, von der O(s)-Bedeckung, H(s)-Bedeckung bzw. der Bedeckung mit freien Oberflächenplätzen.

Reaktion	A	β	E_a	$S^0(12)$
R40. $O_2 + 2 Pt(s) \rightarrow 2 O(s)$	$1.89 \cdot 10^{21}$	$-0.5^{2)}$	0.0	
R41. $O + Pt(s) \rightarrow O(s)$				$1.0^1)$
R42. $H_2O + Pt(s) \rightarrow H_2O(s)$				$0.75^1)$
R43. $OH + Pt(s) \rightarrow OH(s)$				$1.0^1)$
R44. $CO + Pt(s) \rightarrow CO(s)$		$-0.6^3)$		$0.84^1)$
R45. $CH_2O + Pt(s) \rightarrow H_2CO(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	$4)$
R46. $CH_3OH + Pt(s) \rightarrow H_3COH(s)$		0.0	0.0	$1.0^4)$
R47. $CO_2 + Pt(s) \rightarrow CO_2(s)$		0.0	$0.0^2)$	$5 \cdot 10^{-3}$
R48. $CH_3 + Pt(s) \rightarrow CH_3(s)$				$1.0^2)$
R49. $H + Pt(s) \rightarrow H(s)$				$1.0^2)$
R50. $2 O(s) \rightarrow O_2 + 2 Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$219.2^2)$	
				$\Theta_{O(s)}$
		0.0	-188.3	
R51. $CH_3(s) \rightarrow CH_3 + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$159.0^2)$	
R52. $H_2O(s) \rightarrow H_2O + Pt(s)$	$6.5 \cdot 10^{12}$	0.0	$41.8^2)$	
R53. $CO(s) \rightarrow CO + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$146.0^2)$	
				$\Theta_{CO(s)}$
		0.0	-33.0	

Reaktion		A	β	E_a
R54.	$O(s) \rightarrow O + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$358.8^{(2)}$
	$\Theta_{O(s)}$		0.0	-94.1
R55.	$OH(s) \rightarrow OH + Pt(s)$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$251.1^{(2)}$
	$\Theta_{O(s)}$		0.0	-167.4
R56.	$H(s) \rightarrow H + Pt(s)$	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$254.4^{(2)}$
	$\Theta_{H(s)}$		0.0	-5.0
R57.	$CO_2(s) \rightarrow CO_2 + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$27.1^{(2)}$
R58.	$CH_3(s) + OH(s) \rightarrow CH_4 + Pt(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$87.9^{(5)}$
R59.	$H_3COH(s) \rightarrow CH_3OH + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$41.8^{(6)}$
R60.	$H_2CO(s) \rightarrow CH_2O + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	$54.4^{(6)}$
R61.	$CH_3(s) + O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$27.2^{(5)}$
R62.	$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R63.	$CH_2(s) + O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R64.	$CH(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$34.3^{(5)}$
R65.	$CH(s) + O(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R66.	$C(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$231.4^{(5)}$
R67.	$CH_3(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + H_2O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$60.7^{(5)}$
R68.	$CH_2(s) + H_2O(s) \rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R69.	$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + H_2O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$49.4^{(5)}$
R70.	$CH(s) + H_2O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R71.	$CH(s) + OH(s) \rightarrow C(s) + H_2O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R72.	$C(s) + H_2O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$197.9^{(5)}$
R73.	$C_2H_6(s) + O(s) \rightarrow C_2H_5(s) + OH(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$25.1^{(5),(7)}$
R74.	$C_2H_5(s) + OH(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_6(s) + O(s)$	$1.6 \cdot 10^{30}$	0.0	$77.4^{(5)}$
R75.	$C_2H_6(s) + OH(s) \rightarrow C_2H_5(s) + H_2O(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$50.2^{(5),(8)}$
R76.	$C_2H_5(s) + H_2O(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_6(s) + OH(s)$	$1.6 \cdot 10^{30}$	0.0	$69.0^{(5),(8)}$
R77.	$C_2H_5(s) + O(s) \rightarrow C_2H_4 + OH(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$50.2^{(5),(8)}$
R78.	$C_2H_4 + OH(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_5(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$51.0^{(5),(8)}$
R79.	$C_2H_5(s) + OH(s) \rightarrow C_2H_4 + H_2O(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$82.8^{(5)}$

Reaktion	A	β	E_a
R80. $C_2H_4 + H_2O(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_5(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$50.2^{5),8)}$
R81. $O(s) + H(s) \rightarrow OH(s) + Pt(s)$	$1.3 \cdot 10^{22}$	0.0	11.2^2
R82. $OH(s) + Pt(s) \rightarrow O(s) + H(s)$	$1.28 \cdot 10^{22}$	0.0	$77.3^2)$
		0.0	-73.2
		0.0	5.0
R83. $OH(s) + H(s) \rightarrow H_2O(s) + Pt(s)$	$2.04 \cdot 10^{22}$	0.0	$66.2^2)$
R84. $H_2O(s) + Pt(s) \rightarrow OH(s) + H(s)$	$1.15 \cdot 10^{20}$	0.0	$101.4^2)$
		0.0	167.36
		0.0	5.0
R85. $2 OH(s) \rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$7.4 \cdot 10^{21}$	0.0	$74.0^2)$
R86. $H_2O(s) + O(s) \rightarrow 2 OH(s)$	$1.0 \cdot 10^{21}$	0.0	$43.1^2)$
		0.0	240.6
R87. $CO(s) + O(s) \rightarrow CO_2(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$117.6^2)$
		0.0	-33.0
R88. $CO_2(s) + Pt(s) \rightarrow CO(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$173.3^2)$
		0.0	94.1
R89. $C(s) + O(s) \rightarrow CO(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$0.0^2)$
R90. $CO(s) + Pt(s) \rightarrow C(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$236.5^2)$
		0.0	-33.0
		0.0	94.14
R91. $C(s) + OH(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$0.0^9)$
R92. $CO(s) + H(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$245.2^9)$
R93. $CO(s) + H(s) \rightarrow HCO(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$151.9^9)$
R94. $HCO(s) + Pt(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$0.0^9)$
R95. $HCO(s) + H(s) \rightarrow H_2CO(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$54.4^9)$
R96. $H_2CO(s) + Pt(s) \rightarrow HCO(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$46.0^9)$
R97. $H_3CO(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$68.7^9)$
R98. $CH_3(s) + O(s) \rightarrow H_3CO(s) + Pt(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$37.7^9)$
R99. $CH_3OH(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	$53.3^9)$

Reaktion	A	β	E_a
R100. $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	37.7 ⁹⁾
R101. $\text{H}_3\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	8.4 ⁹⁾
R102. $\text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_3\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	29.7 ⁹⁾
R103. $\text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HCO}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	12.6 ⁹⁾
R104. $\text{HCO}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	89.1 ⁹⁾
R105. $\text{H}_3\text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	25.1 ⁹⁾
R106. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_3\text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	62.2 ⁹⁾
R107. $\text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	41.7
R108. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	25.1
R109. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	83.8
R110. $\text{CH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0.0	0.0
R111. $\text{CH}_4 + \text{Pt}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$			11)

1) aus [105]

2) in Abänderung des Mechanismus aus [105] in Zusammenarbeit mit D. Zerkle [113], Mechanismus zur Veröffentlichung eingereicht bei J.Catal. [121].

3) gefittete T -Abhängigkeit der CO-Adsorption, siehe dazu Diplomarbeit Kissel-Osterrieder [26]

4) angenommener Standardwert, analog zur Physisorption $S^0 = 1.0$.

5) neu eingeführte Reaktion, basierend auf Shustorovich et al. [33] und Au et al. [91].

6) Physisorptions- bzw. Adsorptionsenthalpie [34, 35].

7) Stark exotherme Reaktion, E_a angenommen wie bei Dehydrierung auf Pt [34].

8) E_a von ca 50 kJ/mol angenommen, analog zur CH_4 -Chemisorption. Der höhere Wert, verglichen mit der O(s) unterstützten CH_x -Dehydrierung unter ⁵⁾ beruht auf dem weniger stark exothermen Verlauf, siehe hierzu "Hammond Principle" [54].

9) aus [34, 35]

10) Die aus Berechnungen von Shustorovich/Bell [34] stammenden Aktivierungsenthalpien wurden, sofern dies zur Erstellung eines konsistenten Mechanismus erforderlich war, der Thermodynamik angepaßt, siehe Kapitel 3.2.

11) je nach verwendetem Modell für die katalytische Methanoxidation, Modell B, siehe Seite 98, Modell A Seite 96.

12) $S^0 \sim T^{\beta-0.5}$, siehe Gleichungen 2.59 und 2.61 in Kapitel 2.5.2.

Zur Ermittlung des von der Temperatur unabhängigen Haftkoeffizienten muß S^0 aus der Tabelle durch $T^{\beta-0.5}$ bei der jeweiligen Prozeßtemperatur dividiert werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. Jürgen Warnatz für die Betreuung und Unterstützung, die er mir während jeder Phase der Arbeit zuteil werden ließ.

Herrn Prof.Dr. E.Dinjus für sein Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme der Begutachtung.

Herrn Dr. Olaf Deutschmann für seine kollegiale Betreuung, seine konstruktiven Anregungen und die vielen fruchtbaren Diskussionen zu kinetischen Details. Ganz besonders möchte ich mich für sein persönliches Engagement am Zustandekommen zahlreicher wissenschaftlicher Kontakte bedanken.

Herrn Privatdozent Dr. Frank Behrendt für seine Unterstützung und Betreuung.

den Herren Dr. H.R. Volpp und Dipl.-Phys. Uwe Metka sowie Frau Dr. Marianne von Schwerin für die zeitweise Zusammenarbeit im Rahmen des SFB 359 „Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport“.

den Herren Dr. Bernhard Ruf und Dipl.-Phys. Ralf Kissel-Osterrieder, Dipl.-Phys. Stefan Selle und Dipl.-Phys. Patrick Ahlrichs für die zahlreichen Diskussionen und der konstruktiven Kritik an Ideen und Modellen, sowie Tipps im Umgang mit Software jeglicher Art.

allen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömung des IWR der Universität Heidelberg für Ihr Entgegenkommen und Ihre Unterstützung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die im Rahmen des SFB 359 diese Arbeit ermöglicht hat.

Ganz herzlich möchte ich jedoch meinen Eltern danken, die mich über all die Jahre in meinen Vorhaben bestärkt haben und auf deren Unterstützung ich jederzeit zählen konnte.