

Entwicklung und Anwendung von Messkonzepten zur Untersuchung der Ammoniakoxidation an Platin/Rhodium-Netz- und Modellgeometrien

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Marco Schöpp

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Votsmeier

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 18.09.2024

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2024

Marco Schöpp: Entwicklung und Anwendung von Messkonzepten zur Untersuchung der Ammoniakoxidation an Platin/Rhodium-Netz- und Modellgeometrien

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Veröffentlichungsjahr der Dissertation auf TUpriints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-288286

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2024

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Marco Schöpp, M. Sc.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Dank an alle Personen richten, die mich im Rahmen meiner Promotion in jeglicher Hinsicht unterstützt und somit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold** für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen sowie für das interessante Forschungsthema bedanken. Danke, dass ich immer darauf bauen konnte, auf offene Ohren zu stoßen, hilfreiche Diskussionen führen zu können und dabei stets eine angenehme Atmosphäre herrschte.

Prof. Dr. Martin Votsmeier möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken sowie für die vielen spannenden Diskussionen während meiner Promotionszeit.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner möchte ich besonders dafür danken, dass er immer da war, wenn guter Rat benötigt wurde. Danke für die vielen fachlichen aber auch die netten, privaten Diskussionen, die zum angenehmen Umfeld beigetragen haben.

Dem *Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz* im Rahmen dessen Projekt diese Arbeit entstanden ist, danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen. Gleichzeitig danke ich den beteiligten Projektpartnern *Umicore AG & Co. KG*, *ThyssenKrupp Industrial Solutions AG* sowie *Umesoft GmbH*. Besonders danken möchte ich hierbei **Dirk Born**, **Dr. Artur Wisser**, **Dr. Johannes Dammeier** und **Prof. Andreas Orth** für die vielen fruchtbaren Diskussionen in kleinerer Expertenrunde.

Meinem Wegbegleiter im Forschungsprojekt **Michael Haas** möchte ich für alle privaten und fachlichen Diskussionen und seine Ratschläge herzlich danken. Unser ständiger, kollegialer Austausch und die freundschaftliche Zusammenarbeit brachten mir im Projekt viel Freude.

Für die gute Arbeit und den Einsatz im Rahmen seiner Masterarbeit möchte ich zudem **Phillip Reif** herzlich danken.

Dr.-Ing. Jan Gläsel möchte ich für die Unterstützung bei der Planung und Umsetzung im Anlagenbau sowie für die vielen hilfreichen und fachlichen Ratschläge danken.

Marianne Blascak möchte ich ganz herzlich dafür danken, dass man mit jeglichem Anliegen zu ihr kommen konnte und Hilfe erfuhr. Danke auch für die vielen netten Unterhaltungen und die angenehme Atmosphäre.

Ein großer Dank gebührt auch den Werkstätten des Fachbereichs Chemie. Herrn **Martin Schwarz** und seinem Team möchte ich ganz herzlich für die vielen, teils sehr herausfordernden, mechanischen Fertigungsarbeiten danken. **Dipl.-Ing. Matthias Guse** danke ich für die guten Ideen bei elektrotechnischen Fragestellungen und die anschließende Umsetzung passender Lösungen.

Ein großer Dank gilt dem gesamten **Arbeitskreis Etzold** und dem dort vorherrschenden, angenehmen Arbeitsklima sowie der stets vorhandenen Diskussionsbereitschaft. Besonders danken möchte ich meinen Kollegen aus dem „V1“-Büro und Labor für die vielen lustigen Momente und dafür, dass man sich immer aufeinander verlassen konnte. Besonders danken möchte ich hier **Florian Knaus, Nicolai Schmitt, Miriam Geißler, Timothy Nowak, Stephan Schultheis** und **Andreas Widjaja**.

Mein größter Dank gilt meiner **Familie**. Danke an meine Eltern **Kornelia** und **Heiner**, die mir es ermöglicht haben, diesen Weg einzuschlagen und mich in jeder Hinsicht unterstützten. Ohne euch, euren Rückhalt und eure Liebe wäre das nicht möglich gewesen. Großer Dank gilt auch meinem Bruder **Michael** für seine Unterstützung und dafür, dass er immer für mich da ist.

Meiner Frau **Stefanie** gilt mein allergrößter Dank! Danke, dass du in jeder Lebenslage, egal ob Berg oder Tal, felsenfest an meiner Seite stehst und mich unterstützt. Danke! Deine Unterstützung und dein Rückhalt haben mir ermöglicht, diesen Weg bis zum Ende zu gehen.

Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Poster

- M. SCHÖPP, T. HEYDT, D. BORN, M. VOTSMEIER, A. DROCHNER, B. J. M. ETZOLD, “Development of a Lab-Scale Setup for Investigation of the Pt Catalysed NH₃-Oxidation”, Jahrestreffen Reaktionstechnik (2018), Würzburg, Deutschland.
- M. SCHÖPP, T. HEYDT, D. BORN, M. VOTSMEIER, A. DROCHNER, B. J. M. ETZOLD, “Development of a Lab-Scale Setup for Investigation of the Pt Catalysed NH₃-Oxidation”, ProcessNet-Jahrestagung und 33. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen (2018), Aachen, Deutschland.
- M. SCHÖPP, D. BORN, M. VOTSMEIER, A. DROCHNER, B. J. M. ETZOLD, “Providing experimental data to validate CFD-simulation of NH₃-oxidation on platinum-based catalysts”, EuropaCat (2019), Aachen, Deutschland.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	2
2.1 Die Platin-katalysierte Ammoniakoxidation	2
2.1.1 Das OSTWALD-Verfahren	2
2.1.2 Sekundärreaktionen	4
2.1.3 Katalysatorsysteme und Oberflächenrestrukturierung	6
2.2 Wissenschaftliche Untersuchung der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation	10
2.2.1 Bestehende Untersuchungs- und Anlagenkonzepte	10
2.2.2 Kinetische und mechanistische Modelle	17
2.2.3 Untersuchungstechnische Herausforderungen	20
3 Ziel und Umfang der Arbeit	22
4 Experimentelle Beschreibung	24
4.1 Aufbau der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation	24
4.2 Eingesetzte Katalysatoren	28
4.2.1 Katalysatornetze	28
4.2.2 Modellkatalysatoren	31
4.3 Versuchsdurchführung	33
4.4 Testbedingungen	35
4.5 Analytik und Berechnungsgrundlagen	36
4.6 CFD-Modellierung idealisierter Katalysatorgeometrien	39
5 Ergebnisse und Diskussion	43
5.1 Untersuchung von Katalysatornetzen unter industriellen Bedingungen	43
5.1.1 Standardtest - Reproduzierbarkeit und Validierung	43
5.1.2 Einfluss von Reaktionsparametern	50
5.1.3 Einfluss von Netzparametern	62
5.1.4 Einfluss der Drahtlegierung	70
5.2 Untersuchung von Modellgeometrien unter industriellen Bedingungen	73
5.2.1 Numerische Simulation des Scheibenkatalysators	73
5.2.2 Experimentelle Untersuchungen des Scheibenkatalysators	83
5.3 Aufbau eines Millirohrreaktors zur kinetischen Vermessung der Ammoniakoxidation	94
5.3.1 Bestimmung der Katalysatorparameter	94
5.3.2 Bestimmung der Reaktorparameter	100
5.3.3 Experimenteller Aufbau	104
6 Zusammenfassung und Ausblick	113
Literaturverzeichnis	x
Anhang	xiv

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

Zeichen	Beschreibung
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
FTIR	FOURIER-Transformations-Infrarot
GC	Gaschromatograph
DFT	Dichtefunktionaltheorie
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MS	Massenspektrometer
μ GC	Mikro-Gaschromatograph
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RANS	REYNOLDS- <i>averaged</i> NAVIER-STOKES (REYNOLDS-gemittelte NAVIER-STOKES-Gleichungen)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
STP	<i>Standard temperature pressure</i>
TAP	<i>Temporal Analysis of Products</i>
TDS	Temperaturprogrammierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Symbole

Zeichen	Beschreibung	Einheit
$CF_{i,m/z}$	Kalibrierfaktor der Komponente i auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z	
$c_{NH_3,\bar{w}}$	Mittlere Ammoniakoberflächenkonzentration	mol m^{-3}
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d_a	Außendurchmesser	m
d_{Draht}	Drahtdurchmesser	μm
d_i	Innendurchmesser	mm
d_R	Rohrdurchmesser	mm
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
h	Spezifische Enthalpie	J kg^{-1}
J_i^m	Massenstrom der Komponente i	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
I_i	Ionenstrom der Komponente i	A
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
L	Maschenweite	μm
L_R	Rohrlänge	mm
m	Masse	kg
M_i	Molare Masse der Komponente i	kg mol^{-1}
\bar{M}	Mittlere molare Masse	kg mol^{-1}
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	kg C^{-1}
$\dot{n}_{\text{aus},i}$	Stoffmengenstrom der Komponente i im Ausgang	mol s^{-1}
$\dot{n}_{\text{ein},i}$	Stoffmengenstrom der Komponente i im Eingang	mol s^{-1}
p	Druck	bar
ρ	Dichte	kg m^{-3}
r	Radius	m
R	Universelle Gaskonstante: $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	
Re	REYNOLDS-Zahl	
\dot{S}_h	Energiequelltherm	W m^{-3}
S_i	Selektivität bezogen auf die Komponente i	%
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	
$\dot{V}_{\text{aus},i}$	Volumenstrom der Komponente i im Ausgang	L h^{-1}

$\dot{V}_{ein,i}$	Volumenstrom der Komponente i im Eingang	$L h^{-1}$
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	
X	Umsatz	%
u	Strömungsgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
φ_i	Volumenanteil der Komponente i	% ($L L^{-1}$)
ω_i	Massenanteil der Komponente i	% ($g g^{-1}$)
z	Ladungszahl	

1 Einleitung

Die Anzahl der auf der Erde lebenden Menschen nimmt seit Jahren zu. Waren es im Jahr 1950 noch 2,5 Milliarden Menschen, sind es heute bereits mehr als 7,5 Milliarden. Tendenz steigend. [Bib2020]. Bei zeitgleich höherem Flächenverbrauch, bedingt durch Industrialisierung und zunehmende Verstädterung, sinkt die für Nahrungsmittelproduktion zur Verfügung stehende Fläche stetig. Die landwirtschaftlich genutzte Fläche Deutschlands beispielsweise beträgt derzeit circa 186.783 km². Im Gegensatz zur Siedlungs- und Verkehrsfläche, welche in den Jahren von 2008 bis 2011 um 2,5 % auf 47.856 km² gestiegen ist, nimmt die landwirtschaftlich nutzbare Fläche kontinuierlich ab [Mar2015].

Trotzdem, oder gerade deshalb, muss die Landwirtschaft in der Lage sein, ausreichend hohe Erträge zu erwirtschaften, um sowohl den steigenden Bedarf an Nahrungsmitteln zu sättigen als auch zusätzlich den Einsatz von Biomasse zur Gewinnung erneuerbarer Energien zu ermöglichen [Tap2008]. An genau dieser Stelle kommen mineralische Düngemittel und damit auch deren Herstellung ins Spiel. Ernteerträge und -qualität können mithilfe entsprechender Düngemittel (beispielsweise zur Verbesserung des Pflanzenwachstums) erheblich gesteigert werden. [Ave2011, Fis2019].

Das hierbei häufig verwendete Ammoniumnitrat wird über die Umsetzung von Ammoniak mit Salpetersäure hergestellt. Die eingesetzte Salpetersäure wird über das 1902 von WILHELM OSTWALD patentierte OSTWALD-Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren basiert auf der katalytischen Oxidation von Ammoniak an Pt-Netzen [Ost1902]. Als Nebenprodukt entsteht in diesem Prozess das hoch klimaschädliche N₂O (Lachgas), welches 310-fach schädlicher ist als Kohlenstoffdioxid [Per2003]. Gerade in Zeiten, in denen Klimaschutz in besonderer Weise im Fokus der Wissenschaft steht und Nachhaltigkeitsstrategien die Richtung vorgeben, existiert um diesen großindustriellen Prozess ein extremes Spannungsfeld. Obwohl Salpetersäure bereits mehr als 100 Jahre lang großtechnisch über diesen Prozess hergestellt wird, ist heute vieles ungeklärt. So sind der bei dieser Reaktion ablaufende Mechanismus und die zugrunde liegende Kinetik bis heute Teil vieler Forschungsansätze [Reb2002, Per2007, Kra2008, Imb2007]. Moderne Untersuchungsmethoden, sowohl praktischer Art, in hochentwickelten Laborapparaturen, als auch theoretischer Natur mittels moderner CFD-Untersuchungen, sollen es ermöglichen, die Ammoniakoxidation über Skalen hinweg besser zu verstehen. Sei es nun der Einfluss äußerer Reaktionsparameter, die Auswirkungen unterschiedlicher Katalysatorgeometrien oder aber die Erforschung des Mechanismus selbst, das Gesamtbild all dieser Untersuchungen soll in Zukunft helfen, optimierte Katalysatorgeometrien und Fahrweisen des Prozesses zu entwickeln, die durch erhöhte Effizienz weniger Nebenprodukt hervorbringen. Dies soll den Ausstoß des Treibhausgases N₂O minimieren und somit dem Schutz unseres Klimas dienen.

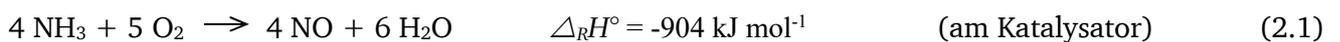
2 Stand der Technik

2.1 Die Platin-katalysierte Ammoniakoxidation

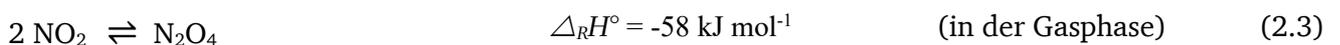
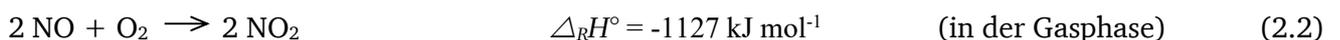
2.1.1 Das OSTWALD-Verfahren

Die Herstellung von Salpetersäure (HNO_3) erfolgt im großtechnischen Maßstab fast ausschließlich nach dem OSTWALD-Verfahren, benannt nach gleichnamigen Chemiker WILHELM OSTWALD (1853-1932), der das Verfahren 1902 entwickelte und patentieren ließ. Aufgrund ihres starken Oxidationsvermögens gehört HNO_3 zur wichtigsten Oxosäure des Stickstoffs. In der Natur kommt sie ausschließlich in Nitraten wie in Form des Chilesalpeters vor [Mor2003].

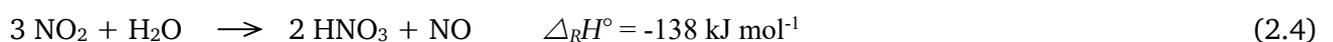
Die industrielle Herstellung von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren erfolgt in drei aufeinander folgenden Schritten. Den ersten Schritt stellt die Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff (O_2) aus der Luft an meist aus Platin/Rhodium-Legierungen bestehenden Netzkatalysatoren dar. Hierbei entstehen NO und H_2O nach Gleichung 2.1 [Thi2000].



Im darauf folgenden Schritt wird, wie in Gleichung 2.1 gezeigt, gebildetes Stickstoffmonoxid (NO) mit Sauerstoff nach Gleichung 2.2 zu Stickstoffdioxid (NO_2) umgesetzt. Stickstoffdioxid steht hierbei mit seinem farblosen Dimer Distickstofftetroxid (N_2O_4) (Gleichung 2.3) im Gleichgewicht [Thi2000].



Im letzten Reaktionsschritt erfolgt dann die reaktive Absorption des Stickstoffdioxids mit Wasser zu Salpetersäure nach Gleichung 2.4. Das hierbei entstehende Stickstoffmonoxid kann zurückgeführt und wie in Gleichung 2.2 beschrieben, ebenfalls mit Sauerstoff umgesetzt werden. Vereinfacht kann dieser komplexe, aus mehreren Reaktionen und beteiligten Spezies bestehende Schritt in folgender Gleichung zusammengefasst dargestellt werden [Jes2013].



In der Herstellung von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren werden grundsätzlich zwei Verfahrensweisen angewendet, die sich im Wesentlichen durch den vorherrschenden Druck voneinander unterscheiden. Hierzu zählt zum einen der *mono-pressure*-Prozess, bei dem Ammoniakoxidation und

NO_x-Absorption bei jeweils gleichem Druck stattfinden. Unterschieden wird hier zwischen dem Niederdruckprozess von 100 – 220 kPa (1,0 – 2,2 bar), dem Mitteldruckprozess von 230 – 600 kPa (2,3 – 6,0 bar) und dem Hochdruckprozess von 700 – 1100 kPa (7,0 – 11,0 bar). Demgegenüber steht der *dual-pressure*-Prozess, bei dem der Druck in der NO_x-Absorption höher als in der katalytischen Ammoniakoxidation gewählt ist. So findet die Ammoniakoxidation bei einem Druck zwischen 400 – 600 kPa (4,0 – 6,0 bar) und die Absorption bei 900 – 1400 kPa (9,0 – 14,0 bar) statt. In manch älteren Anlagen findet sich ein Oxidationsdruck von 100 kPa bei einem Absorptionsdruck von 230 – 600 kPa [Thi2000]. Beide Verfahren werden bevorzugt bei Temperaturen von 800 – 950 °C durchgeführt [Hat2008]. Bei niedrigen Temperaturen (200 – 400 °C) ist die Oxidation des Ammoniaks kinetisch limitiert, was zur bevorzugten Bildung von Stickstoff und vor allem Distickstoffmonoxid führt. Zwischen 400 °C und 600 °C nimmt der Einfluss des Massentransfers auf den Reaktionsverlauf zu, der bei über 600 °C in der Massentransportlimitierung der Reaktion resultiert [Thi2000].

Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild einer großtechnischen *dual-pressure*-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

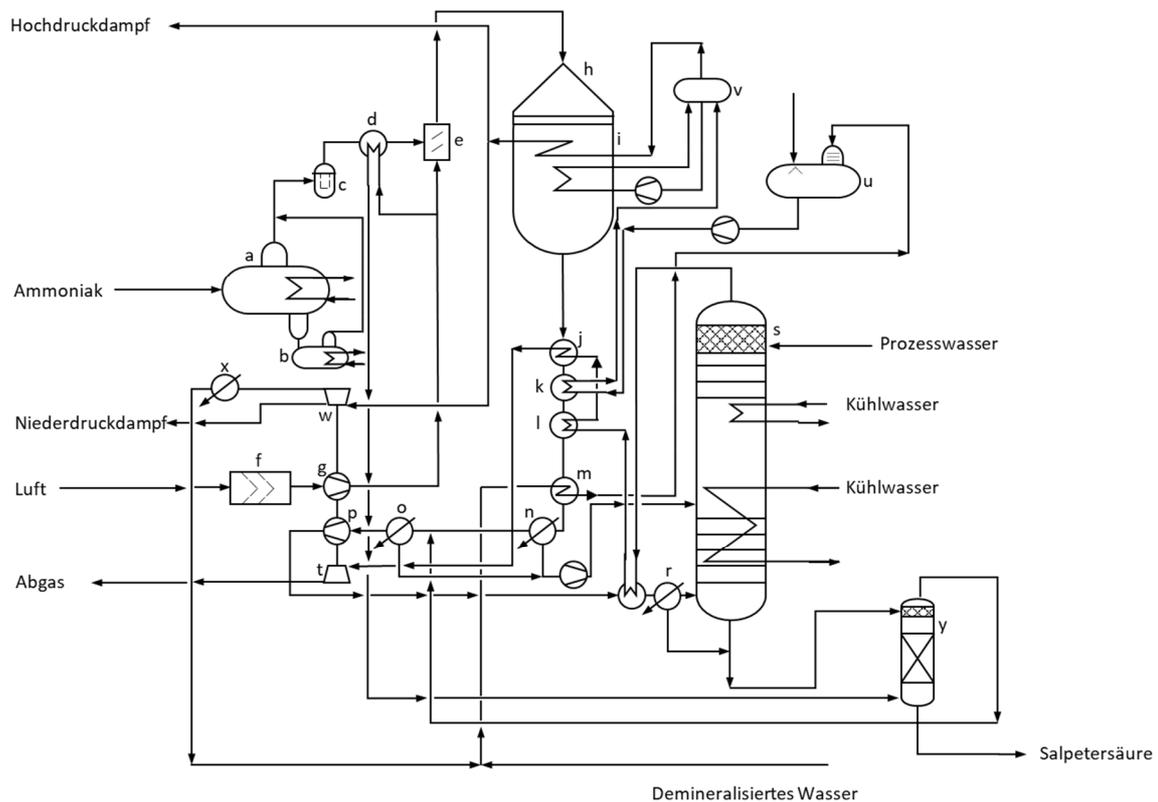


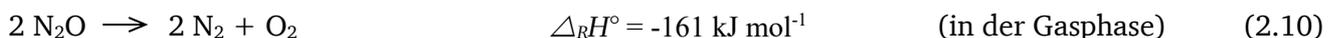
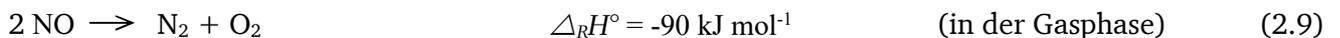
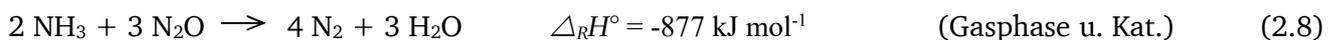
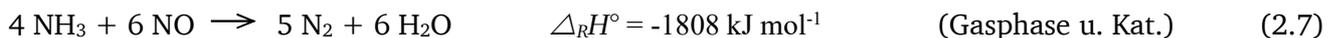
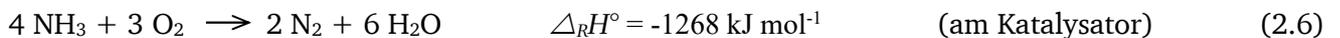
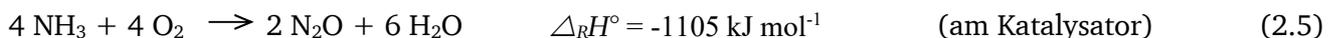
Abbildung 2.1: Vereinfachtes Fließbild einer *dual-pressure*-Anlage. (a) Ammoniakverdampfer, (b) Ammoniak-Stripper, (c) Ammoniakfilter, (d) Ammoniakvorwärmer, (e) Ammoniak-Luft-Mischer, (f) Luftfilter, (g) Luftkompressor, (h) Reaktor, (j) Abwärmeverdampfer, (k) *Economiser*, (l) Abgasvorwärmer, (m) Vorheizung Prozesswasser, (n) Kondensator I, (o) Kondensator II, (p) NO_x-Verdichter, (q) Abgasvorwärmer I, (r) Kondensator II, (s) Absorptionskolonne, (t) Abgasturbine, (u) Prozesswassertank, (v) Dampfkessel, (w) Dampfturbine, (x) Dampfturbinenkondensator, (y) Bleichkolonne. Adaptiert nach [Thi2000].

Kernelement in obiger Abbildung ist der Reaktor (h). In ihm wird das zuvor vereinigte Ammoniak-Luft-Gemisch umgesetzt, welches im Anschluss über Wärmetauscher und Kompressoren der Absorptionskolonne (s) zugeführt wird. Hierbei wird eine maximal 69-prozentige Salpetersäure erhalten [Thi2000].

Über das beschriebene OSTWALD-Verfahren werden weltweit jährlich über 80 Millionen Tonnen Salpetersäure hergestellt, wovon der Großteil zur Düngemittelherstellung eingesetzt wird [Ber2013].

2.1.2 Sekundärreaktionen

Während der Oxidation von Ammoniak können unterschiedliche Sekundärreaktionen auftreten. Sei es nun am Katalysator selbst, hinter dem Katalysator in der Gasphase, an Katalysatorablagerungen oder auch an heißen Edelstahloberflächen, bei einem Großteil der potentiell auftretenden Sekundärreaktionen wird Ammoniak umgesetzt, der somit nicht mehr zur Bildung des eigentlichen Produktes zur Verfügung steht. Die wichtigsten Sekundärreaktionen sind nachfolgend aufgeführt [Thi2000, Kra2005].



Die Reaktionen 2.5 und 2.6 stehen in Konkurrenz zu Reaktion 2.1. Allen dreien, dieser am Katalysator ablaufenden Reaktionen gemein, ist die Umsetzung von Ammoniak mit Sauerstoff. Lediglich Stöchiometrie und entstehendes Produkt verändern sich. Die präferierte Reaktion stellt die Umsetzung zu Stickstoffmonoxid (Gleichung 2.1) dar. Es kann aber ebenso zur Bildung von Distickstoffmonoxid (Gleichung 2.5) oder Stickstoff (Gleichung 2.6) kommen. Oberhalb von $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ entsteht überwiegend Stickstoffmonoxid [Imb2007], wobei die Ausbeute mit steigender Temperatur zunimmt [Per2003].

Niedrigere Temperaturen (150 - 200 °C) hingegen begünstigen die Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes Stickstoff (N₂) [Kra2005]. Die Bildung von Distickstoffmonoxid erfolgt vor allem in höheren Temperaturbereichen, wobei sie bei 400 °C ein Maximum durchläuft. Die Bildung von Distickstoffmonoxid hängt jedoch nicht nur von der vorherrschenden Reaktionstemperatur ab, vielmehr spielen auch Verbrennungsbedingungen, Katalysatorspezifikation und Reaktordesign eine Rolle [Per2003].

Als Neben- oder Sekundärreaktionen werden vor allem die Reaktionen 2.5 bis 2.8 bezeichnet. Hierbei wird nicht nur ungewolltes Nebenprodukt gebildet, sondern auch zusätzlich Edukt (NH₃) und Zwischenprodukt (NO) verbraucht. Diese Reaktionen, bei denen es auch zur Bildung von Stickstoff kommt, laufen sowohl am Katalysator als auch an eventuellen Katalysatorabscheidungen und in der Gasphase ab [Per2003]. Sie stellen das Hauptproblem bei Teilumsatzversuchen (im akademischen Sektor) und bei Ammoniakdurchbrüchen in großtechnischen Anlagen dar. Stickstoffmonoxid ist bei den vorherrschenden Reaktionstemperaturen nur metastabil. Es kommt daher zur Zersetzung dieses Zwischenproduktes nach Gleichung 2.9. Die Reaktion findet vor allem bei Temperaturen über 1000 °C statt [Per2003]. Das Treibhausgas N₂O zersetzt sich nach Gleichung 2.10 ebenfalls vor allem bei höheren Temperaturen. Als Zersetzungsprodukt entsteht Stickstoff [Kra2005]. Zuletzt sei an dieser Stelle außerdem noch die Bildung von Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) aus der Umsetzung von Ammoniak mit NO₂ beziehungsweise HNO₃ zu nennen. Daraus resultierende Ablagerungen in den Rohrleitungen können Druckschwankungen beziehungsweise Druckverluste verursachen. Durch hohe Temperaturen und niedrigen Druck kann die Bildung von Ammoniumnitrat verhindert werden. Denn, hohe Temperaturen und niedriger Druck unterbinden auch die Bildung von NO₂ (außer in Anlageteilen, in denen die NO₂-Bildung gewollt abläuft) und somit im Nachgang auch die Bildung von Ammoniumnitrat. Darüber hinaus kann die Entstehung von Ammoniumnitrat auch durch Erhitzen der Rohrleitungen und sonstiger Bauteile auf über 200 °C unterbunden werden. Sollte es dennoch dazu kommen, zersetzt es sich bei Temperaturen über 170 °C nach Gleichung 2.11 zu Wasser und Distickstoffmonoxid [Thi2000, Ges2020]. In größeren Mengen kann es hierbei zu Explosionen in Anlagenteilen kommen und stellt damit eine nicht zu unterschätzende Gefahr dar.



2.1.3 Katalysatorsysteme und Oberflächenrestrukturierung

Im Laufe der Jahre wurden bereits unterschiedlichste Arten von Materialien auf deren Eignung für den Einsatz als Katalysator in der Ammoniakoxidation untersucht. Platinkatalysatoren beziehungsweise Legierungen aus Platin und Rhodium erwiesen sich hierbei als besonders effizient, denn im Gegensatz zu ebenfalls getesteten, unedlen Metalloxiden [Hol1967], sind sie wesentlich aktiver und auch selektiver. Darüber hinaus sind Metalloxidkatalysatoren empfindlicher gegenüber Katalysatorgiften als Katalysatoren aus Platin, weshalb das Material eine geeignete Wahl darstellt [Thi2000, Tra2007].

Bis in die neunziger Jahre wurden Platinnetzkatalysatoren in der Regel als Webnetz hergestellt. Auch heute ist diese Form des Platinnetzkatalysators noch gebräuchlich und wird auf industriellen Webstühlen gefertigt, allerdings in deutlich geringerer Stückzahl. Typische Drahtdurchmesser hierbei sind 0,060 und 0,076 mm. Weitaus geläufiger sind in der Zwischenzeit gestrickte Netze [Hon1991]. Mit etwa 95 % machen sie heutzutage den Großteil, der sich im Einsatz befindenden Netze in Salpetersäureanlagen aus [Per2003]. Stricknetze bestehen häufig aus Platinlegierungen mit 5 – 10 % (g g^{-1}) Rhodiumanteil. Dadurch wird eine erhöhte Festigkeit erreicht, die wiederum zusammen mit der besseren Wärmeverteilung von Stricknetzen, den Edelmetallverlust reduziert [Per2003, Thi2000]. Außerdem sorgt die Rhodumanreicherung (durch Diffusion) an der Katalysatoroberfläche gleichzeitig für deren Aktivierung [Nil2001, Han2005]. Abbildung 2.2 zeigt die REM-Aufnahmen eines jeweils noch nicht zur Reaktion eingesetzten Web- (A) beziehungsweise Stricknetzes (B):

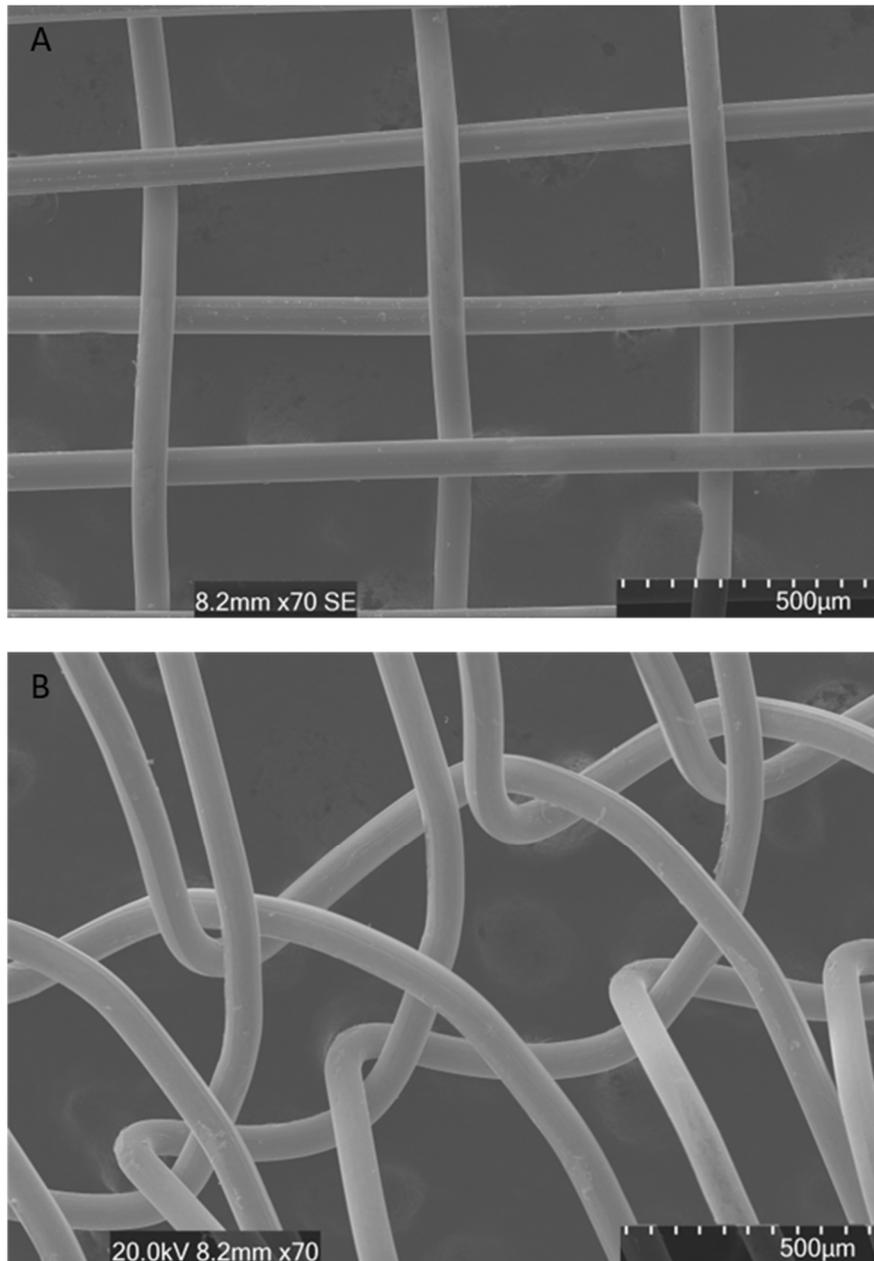


Abbildung 2.2: Eigene REM-Aufnahme eines Web- (A) und eines Stricknetzes (B). Beide Netze sind aus einer Platin/Rhodium-Legierung (Pt 95 % (g g⁻¹) / Rh 5 % (g g⁻¹)) gefertigt.

Die Restrukturierung setzt direkt mit Beginn der katalytischen Reaktion auf der Oberfläche der Netze ein. Im Laufe dieses dynamischen Prozesses entstehen Facettierungen, die in ihrem größten Stadium Blumenkohlstrukturen (*Cauliflower*-Struktur) ähneln. Aufgrund ihres charakteristischen Aussehens werden sie auch in der Literatur so genannt. Die dabei entstehende, restrukturierte Oberfläche zeigt zwar eine höhere Aktivität, führt aber auch zu erhöhten Edelmetallverlusten [Nil2001, Han2005]. In Abbildung 2.3 ist die restrukturierte Oberfläche eines Platin/Rhodium-Netzkatalsators nach Einsatz in einer Mitteldruckanlage dargestellt.

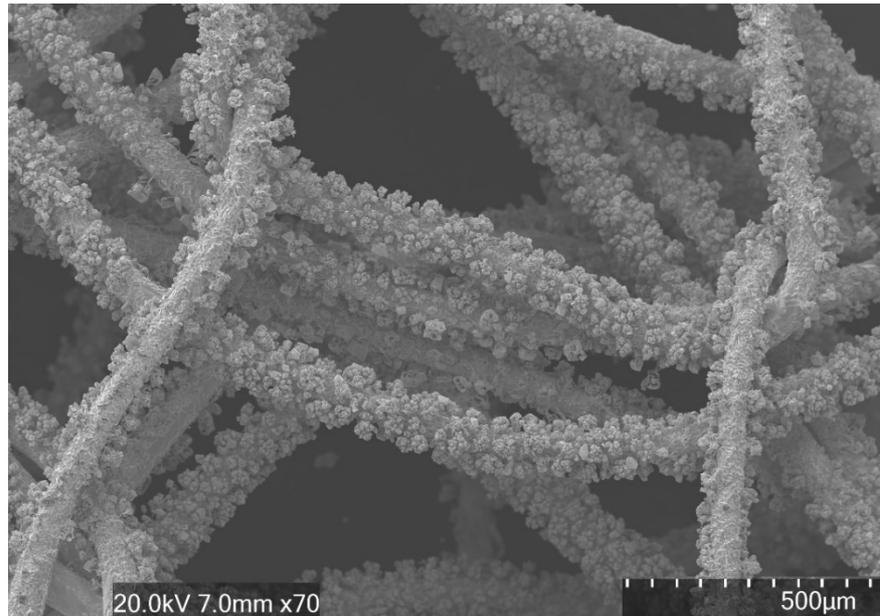


Abbildung 2.3: Eigene REM-Aufnahme eines aktivierten Pt/Rh-Stricknetzes (Pt 95 % (g g⁻¹) / Rh 5 % (g g⁻¹)). Die Katalysatoroberfläche weist über die gesamte Drahtoberfläche Blumenkohlstrukturen auf.

Während des Einsatzes des Katalysatornetzes besteht die Möglichkeit, dass es zu einer starken Anreicherung von aus der Legierung an die Drahtoberfläche diffundierendem Rhodium und der Bildung von nadelförmigem Rhodiumoxid [Han2005] kommt. Ein starker Einbruch der Effizienz des Katalysators wäre die Folge [Per2003]. Folgende Abbildung zeigt eine REM-Aufnahme eines Pt/Rh-Netzes, bei dem Nadeln auf der Oberfläche festgestellt werden konnten.

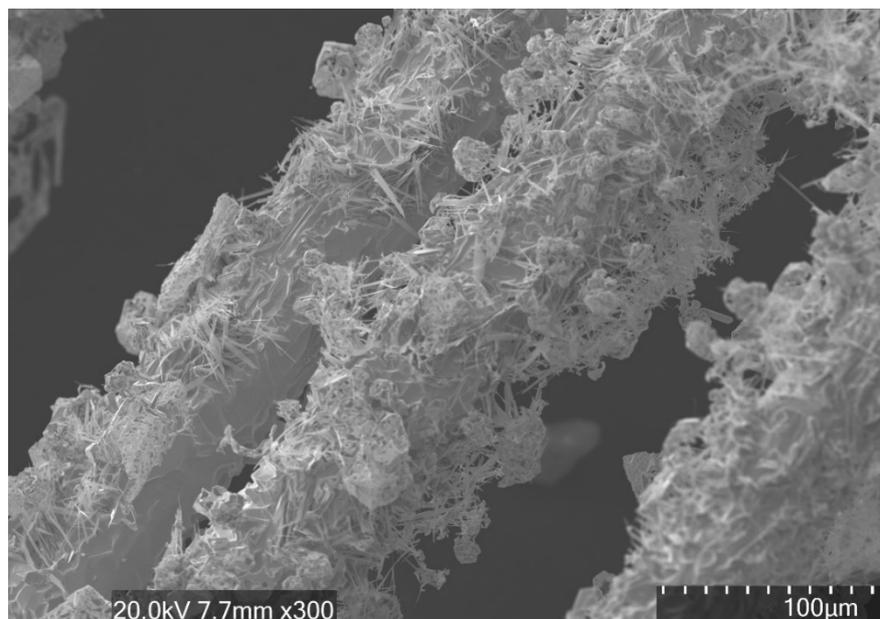


Abbildung 2.4: Eigene REM-Aufnahme eines aktivierten Pt/Rh-Stricknetzes (Pt 95 % (g g⁻¹) / Rh 5 % (g g⁻¹)). Die Katalysatoroberfläche weist über die gesamte Drahtoberfläche Blumenkohlstrukturen und nadelförmiges Rhodiumoxid auf.

Die Anzahl der in großtechnischen Anlagen eingesetzten Katalysatornetze hängt im Wesentlichen von Betriebsdruck und Temperatur ab. Auch die Gasgeschwindigkeit ist hierbei nicht außer Acht zu lassen. Zu hohe Fluidgeschwindigkeiten oder aber eine zu geringe Anzahl an eingesetzten Katalysatornetzen führen in der Folge zu einer Verringerung der Bildung von Stickstoffmonoxid (NO). Grund hierfür ist die Reaktion des NO mit nichtabreagiertem Ammoniak nach Gleichung 2.7. Ist auf der anderen Seite die Gasgeschwindigkeit zu gering beziehungsweise die Anzahl verwendeter Netze zu hoch, kommt es zur Zersetzung des Stickstoffmonoxids zu Stickstoff und Sauerstoff (Gleichung 2.9) [Thi2000].

Bei großtechnischen Verfahren hat es sich daher bewährt, mit 3 - 5 Katalysatornetzen bei einem Betriebsdruck von 1 – 2 bar und Temperaturen von 840 - 850 °C zu arbeiten. Beim Mitteldruckverfahren (3 - 7 bar) kommen bei 880 - 900 °C durchschnittlich 6 - 10 Netze zum Einsatz. Hochdruckprozesse (8 – 12 bar) werden bei Temperaturen von 900 – 950 °C mit durchschnittlich 20 - 50 Netzen betrieben. Diese Netze werden zusammen mit sogenannten *Getter*-Netzen im Reaktor verbaut. Die *Getter*-Netze sollen das Platin, das über die Gasphase aus dem Katalysator ausgetragen wird, durch die Bildung einer Legierung an sich binden und somit den Verlust an Edelmetall verringern [Spe1976, Thi2000, Hat2008].

2.2 Wissenschaftliche Untersuchung der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation

2.2.1 Bestehende Untersuchungs- und Anlagenkonzepte

In diesem Kapitel wird eine Auswahl für in der Literatur beschriebene Anlagen zur Untersuchung der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation genauer betrachtet.

Ein Teil dieser Anlagen wurde von oder in Kooperation mit Industrieunternehmen, wie zum Beispiel BUREAU OF MINES, JOHNSON MATTHEY METALS LTD. oder ENGELHARDT MINERALS & CHEMICALS CO., teilweise bereits früh innerhalb des 20. Jahrhunderts als Testreaktoren aufgebaut [Par1919, Gou1986, Hec1982, Gil1972]. Die Testreaktoren wiesen teilweise Durchmesser von 25 - 150 mm auf. Es handelte sich hierbei somit nicht mehr um laborskalige Versuchsanlagen, sondern um Pilotreaktoren, die ihre eigene, teils in separaten Gebäuden untergebrachte Anlagenperipherie, wie zum Beispiel einen extra großen Ammoniaktank, benötigten [Gou1986]. Aus diesem Grund befinden sich Pilotanlagen solchen Maßstabs häufig in direkter Anbindung an bestehende Industriebrenner, die den Testreaktor über einen Bypass mit Eduktgasgemisch versorgen und die Aufarbeitung des in großen Massen anfallenden Abgases übernehmen.

Analysemethoden an Pilotreaktoren sind zumeist nasschemisch zur Bestimmung der NO_x -Ausbeute durch Titration nach GAILLARD sowie gaschromatographische Bestimmungen des entstehenden Lachgases oder Infrarotspektroskopie zur Ammoniakbestimmung [Gai1919, Gou1986, Hec1982].

Pilotanlagen bilden den größten Maßstab von Reaktoren ab, in denen die Ammoniakoxidation untersucht wird, um unterschiedlichste Einflüsse auf zum Beispiel die Restrukturierung der Katalysatornetze unter industriellen Bedingungen zu analysieren [McC1986].

Die folgende Tabelle stellt die Betriebsbedingungen zweier ausgewählter Testreaktoren dar [War2013].

Tabelle 2.1: Betriebsbedingungen und Reaktionsparameter der Testreaktoren von [Hec1982, Gou1986].

Test Reaktor	max. Druck / bar (abs)	max. Temperatur / °C	Durchmesser / mm	Analytik	Literatur
ENGELHARD	13	1200	25,4	Feed-NH ₃ : GC NO _x : nasschemisch N ₂ O: IR-Spektroskopie	[Hec1982]
JOHNSON MATTHEY	13	960	25 - 150	X _{NH₃} : nasschemisch	[Gou1986]

In einer neueren Arbeit aus dem Jahr 2019 beschreiben INGER *et al.* einen Pilotreaktor mit einem Durchmesser von 100 mm, in dem fünf gewebte Katalysatornetze mit einem Drahtdurchmesser von 76 μm und einem spezifischen Flächengewicht von 600 g m^{-2} bei einem Druck von 5 bar untersucht werden. Die Ammoniakkonzentration beträgt hierbei 10,9 % (L L^{-1}). In der beschriebenen Versuchsreihe

wird die Temperatur des Ammoniak-Luft-Gemischs variiert. Die Auswirkungen dieser Variation auf die Oxidationseffizienz wird mittels Titrationsmethode bestimmt. Die Lachgaswerte werden gaschromatographisch analysiert. Eine genaue Übersicht über die Pilotanlage, die Versuchsdurchführung und den Einsatz der erhaltenen Messwerte findet sich in [Ing2019].

Eine Übersicht weiterer Pilotreaktoren, die in der Literatur beschrieben werden, kann außerdem der Dissertationsschrift von MAXIMILIAN WARNER [War2013] entnommen werden.

Weitere Untersuchungskonzepte beschäftigen sich mit der Erforschung des Mechanismus beziehungsweise der Kinetik der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation. Die unter industriell relevanter Reaktionstemperatur vorhandene Massentransferlimitierung der Reaktion und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche erschweren mechanistische beziehungsweise kinetische Untersuchungen. Um trotz dieses Phänomens, das bereits bei einem Druck > 1 mbar und Temperaturen > 650 K auftritt, Analysen vornehmen zu können, werden spezielle Aufbauten beziehungsweise Methoden eingesetzt [Imb2007]. Eine häufig verwendete Untersuchungsmethode ist die unter Druckreduktion beziehungsweise UHV-Bedingungen (Ultrahochvakuum-Bedingungen). Hierbei kommen Aufbauten wie der *Temporal Analysis of Product (TAP)* Reaktor und moderne Oberflächenuntersuchungsmethoden (XPS, REM, EELS, LEED, TDS, SIMS etc.) zum Einsatz [Fog1964, Bra1995, Bra1997, Sch2003, Sch2003a, Sch2005, Sch2005a, Bae2005, Per2004, Per2004a, Per2005, Kon2005, Per2009, Imb2007].

Eine weitere Möglichkeit, Untersuchungen in einem isothermen Bereich unterhalb der Massentransferlimitierung durchzuführen, ist, unter sehr verdünnten Bedingungen zu arbeiten oder Mikrostrukturreaktoren einzusetzen. [Reb2001, Reb 2002, Reb2003, Bae2005, Kra2005, Tra2007, Kra2008].

In Arbeiten von RALPH KRÄHNERT werden zur Untersuchung der mechanistischen beziehungsweise kinetischen Eigenschaften der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation zwei unterschiedliche Reaktortypen beschrieben. In einem Quarzglasrohrreaktor werden (Hochtemperatur)-Vorbehandlungen von Platinfolien und -netzen sowie katalytische Untersuchungen an Platinnetzen durchgeführt. Ein Mikrostrukturreaktor wird für kinetische Messungen an Platinfolien eingesetzt [Kra2005, Kra2008]. Im Rohrreaktor, der in einem temperaturgeregelten Wirbelschichtsandbad fixiert ist, werden in Hülsen eingesetzte Katalysatoren (gestrickte Platin-Netzkatalysatoren) untersucht. Die Reaktionszone kann in einem Temperaturbereich von $20 - 920$ °C geregelt werden. Der Feedgasstrom wird von der Reaktorwand bis auf Reaktionstemperatur erhitzt und trifft dann auf den Katalysator. Die Temperatur des Produktgastroms wird mithilfe eines in den Reaktor hinter den Katalysator eingeführten Thermoelements bestimmt. Zur Unterdrückung von Reaktionen am Thermoelement wird dieses mit

einer Quarzglaskappe geschützt. Sie hat direkten Kontakt mit dem Katalysator. Axiale Temperaturgradienten können durch axiale Verschiebung des Thermoelements aufgelöst werden [Kra2005].

Der Mikrostrukturreaktor besteht aus drei Quarzglasplatten (Basisplatte (D), Platte mit Reaktionskanälen (B), Obere (Fixierungs-) Platte (A) und Heizelementen (C)). Die untersuchten Platinfolien (F) mit einer Dimension von $\sim 2 \times 10$ mm und einer Dicke von $4 \mu\text{m}$ werden auf die Reaktionskanäle (G) aufgelegt und durch Einbau der oberen Platte der Reaktor verschlossen. Bedingt durch den Aufbau des Reaktors ist die tatsächliche Kontaktfläche mit den Reaktanten lediglich 2 mm^2 groß. Über die konischen Löcher in der oberen Platte kann an spezifischen Stellen mit Hilfe von Thermoelementen (E) die Temperatur bestimmt werden. Folgende Abbildung stellt den Mikrostrukturreaktor in einer Schnittansicht schematisch dar [Kra2005]:

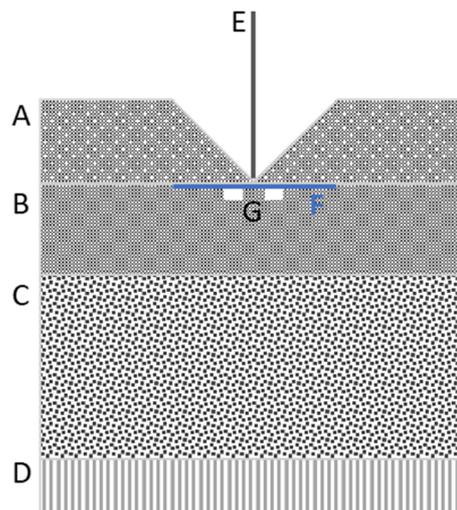


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Schnittansicht des Mikrostrukturreaktors von KRÄHNERT. A) Obere Platte, B) Platte mit Reaktionskanälen, C) Heizelement, D) Basisplatte, E) Thermoelement. Adaptiert nach [Kra2005].

Der Eduktgasstrom in den Reaktor wird über *MFC* geregelt. Die Standardreaktionsmischung, bestehend aus 3 % Ammoniak (L L^{-1}), 1,5 % Sauerstoff (L L^{-1}), Rest Inertgas wie Argon, Helium oder Neon, wird mit einem Gesamtvolumenstrom von $0,25 \text{ L min}^{-1}$ in den Reaktor gefördert. Dieser wird, je nach Versuch, auf 286, 330, 374 oder 385 °C beheizt. Der Reaktionsdruck, der über ein Nadelventil eingeregelt wird, beträgt bei den Versuchen 1,0 - 1,3 bar (abs). Um die Bildung von Ammoniumnitrat und Kondenswasser zu verhindern, werden alle Rohrleitungen im Aufbau auf 180 °C geheizt [Kra2005]. Als Analytik kommt bei KRÄHNERT ein Quadrupol-Massenspektrometer zum Einsatz. Mit dessen Hilfe können Konzentrationen von H_2 , He, NH_3 , H_2O , Ar, Ne, N_2 , NO, O_2 , N_2O und NO_2 bestimmt werden. Als interner Standard dient Neon (10 % (L L^{-1})) [Kra2005].

M. TRAVERSAC beschreibt in seiner Arbeit aus dem Jahr 2007 einen Laborreaktor, mit dem bei Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 400 - 1000 °C die NH₃-Oxidation an Platinkatalysatoren untersucht werden kann [Tra2007]. Die Laborapparatur besteht dabei grundlegend aus drei Kernkomponenten: einer Gasversorgung, die die Entnahme von Reaktionsgas ermöglicht, dem Reaktor und der Analytik. Der aus Quarzglas gefertigte Reaktor ist zur Temperierung in einen Ofen integriert. Gasein- und -auslass sind außerhalb des Ofens lokalisiert. Folgende Abbildung zeigt schematisch den eingesetzten Reaktor [Tra2007].

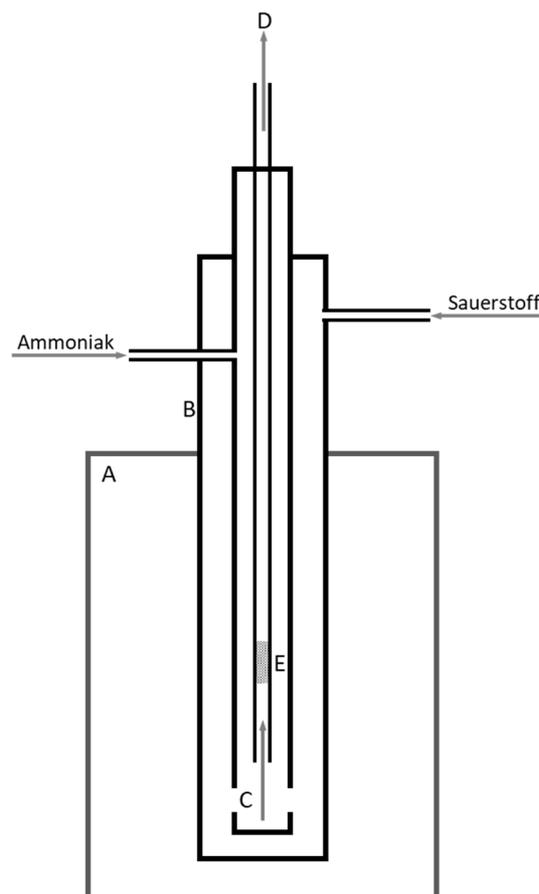


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Laborreaktors, der von TRAVERSAC zur Untersuchung der Ammoniakoxidation eingesetzt wird. A) Ofen, B) Quarzglasreaktor, C) Mischungszone, D) Zur Analytik, E) Katalysator. Adaptiert nach [Tra2007].

Das innere Quarzrohr, in das der Katalysator eingebracht ist, weist einen Außendurchmesser (d_a) von 6 mm ($d_i = 4,7$ mm) auf. Der durch den Reaktor fließende Gesamtvolumenstrom beträgt $0,3 \text{ L min}^{-1}$ (STP), was circa 18 L h^{-1} entspricht. Zur Oxidation eingesetzte Katalysatoren sind neben Pt-Drähten ($0,125$ mm Durchmesser, 99.99 % Pt (g g^{-1})) gewebte Pt-Netze ($0,076$ mm Drahtdurchmesser, 99.99 % (g g^{-1})) und Platinkapillaren. Diese sehr dünnen Platinkapillaren ($d_i = 0,6$ mm) werden auf der Außenfläche mit einer Aluminiumoxidkeramik überzogen und so in den Quarzglasreaktor eingesetzt, dass lediglich die innere Platinfläche in Kontakt mit dem Reaktionsgas kommt [Tra2007].

Reaktionen an Platinnetzen werden hier bei NH_3 -Konzentrationen von 1000 ppm mit 10 % O_2 in Argon/Helium bei besagtem Volumenstrom durchgeführt. Diese stark verdünnten Bedingungen ermöglichen eine exakte Temperaturkontrolle während der Reaktion. Das Produktgas wird nach dem Reaktor mithilfe verschiedener Analytikapparaturen untersucht. Ein FTIR ermöglicht es, die Konzentrationen der Komponenten NH_3 , NO , NO_2 , N_2O und H_2O zu bestimmen. Die hiermit nicht bestimmbaren Komponenten H_2 , N_2 und O_2 werden durch den Einsatz eines Mikro-Gaschromatographen (μGC) bestimmt. Mithilfe eines Chemolumineszenz NO_x -Analysators können außerdem NO - und NO_2 -Konzentrationen in geringen Konzentrationsbereichen von 1 ppb – 10 ppm bestimmt werden. Ein Massenspektrometer wird zur qualitativen Bestimmung des Produktgasstroms und zur Feststellung der Stationarität während des Versuchs verwendet [Tra2007].

Die von M. WARNER beschriebene Laborapparatur besteht aus zwei Teilen. In das innenliegende Vierkantrohr wird der Katalysator eingesetzt. Der darüber liegende Druckmantel bietet Beständigkeit bis 10 bar. Der schematische Aufbau des von WARNER beschriebenen Reaktors ist in Abbildung 2.7 dargestellt [War2013, War2015].

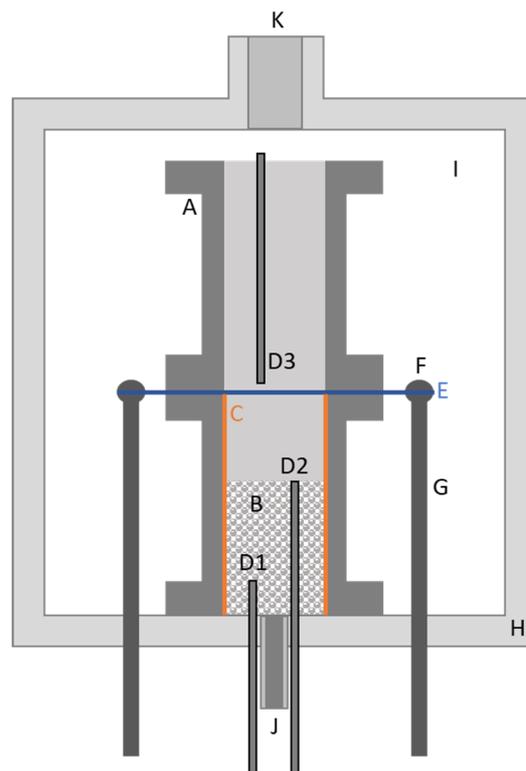


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau des von WARNER eingesetzten Laborreaktors. A) Innenliegender Vierkantrohrreaktor, B) Quarzglas-Raschig-Ring-Schüttung, C) Quarzglasauskleidung, D) Thermoelemente, E) Katalysatornetze, F) Netzhalterung, G) Elektrischer Leiter, H) Temperierter Druckmantel, I) Isolation, J) Gaseinlass, K) Gasauslass. Adaptiert nach [War2013].

In diesem Reaktorkonzept wird das Katalysatornetz zwischen zwei Vierkantrohren eingespannt und elektrisch aufgeheizt. Das Vierkantrohr kommt in Breiten von 30 mm und 45 mm im Versuchsaufbau

zum Einsatz. Die Länge beträgt bei beiden jeweils 100 mm. Unter dem eingespannten Netz befindet sich eine Packung aus Quarzglas-Raschig-Ringen. Diese dient als statischer Mischer und soll, wie auch die an den Wandungen angebrachten Quarzglasscheiben (Dicke 1,5 mm), die Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff an Edelstahloberflächen verhindern [War2013].

Als Katalysatoren kommen in diesem Reaktor zwei verschiedene Stricknetztypen und ein Webnetz zum Einsatz. Die eingesetzten Stricknetze bestehen aus einer Platin/Rhodium-Legierung (95 % Pt (g g^{-1}) und 5 % Rh (g g^{-1})) mit Drahtdurchmessern von 0,075 mm und 0,06 mm. Das Webnetz besteht aus reinem Platin und weist einen Drahtdurchmesser von 0,06 mm auf [War2013].

Reaktionen können mit bis zu $6,84 \text{ L min}^{-1} \text{ NH}_3$, $33,99 \text{ L min}^{-1} \text{ O}_2$, $0,85 \text{ L min}^{-1} \text{ Ar}$, $0,85 \text{ mL h}^{-1} \text{ He}$ und bei einem Druck zwischen 1 - 4 bar (abs) betrieben werden. Wasser wird hier verdampft und als Ballast zur Reaktion hinzugefügt [War2013].

Dem Reaktor ist ein Absorber nachgeschaltet. In einem letzten Schritt wird über einen Separator die flüssige von der gasförmigen Phase getrennt. Gasförmig liegt hierbei nicht reagierter Sauerstoff, Argon, Helium, Stickstoff und nicht absorbiertes NO oder NO₂ vor. Zur Bestimmung der Volumenanteile von Sauerstoff, Helium, Stickstoff und Lachgas wird auch bei WARNER ein μGC eingesetzt. Der Ammoniakumsatz und die Stickoxidkonzentrationen werden nasschemisch bestimmt [War2013].

In der Arbeit von HEYDT aus dem Jahr 2018 wird die Ammoniakoxidation sowohl in einer Laborapparatur als auch mittels CFD-Simulationen untersucht. Ziel ist hierbei unter anderem der Brückenschlag zwischen beiden Untersuchungsmethoden [Hey2018].

HEYDT beschreibt die Entwicklung der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation, die in vier, als „Ausbaustufen“ bezeichneten Schritten, erfolgte. In Ausbaustufe 1 wurden Untersuchungen an einem Reaktor mit 10 mm Durchmesser, in dem die Katalysatornetze eingebaut waren, durchgeführt. Als Analytik kam hier eine FOURIER-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) zum Einsatz. Da die Ergebnisse, vor allem die gemessenen Lachgasselektivitäten, wesentlich von den industriell gemessenen Werten abwichen, wurde in Ausbaustufe 2 mit einem neu konzipierten 30 mm-Reaktor gearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse waren hierdurch deutlich besser mit denen industrieller Werte vergleichbar. Auch in dieser Ausbaustufe kam ein FTIR zum Einsatz. Die Bestimmung von während der Reaktion gebildetem N₂ war hiermit allerdings nicht möglich. In der nächsten Ausbaustufe kam deshalb ein *online*-Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) als Analytik zum Einsatz, sodass hiermit letztlich alle auftretenden Komponenten der Ammoniakoxidation erfolgreich bestimmt werden konnten. In der finalen Ausbaustufe wurde eine Quarzglaskapillare in den Reaktor eingebracht [Sch2017], die eine Probenahme in einem Abstand von 2 cm hinter dem Netz ermöglicht [Hey2018]. Abbildung 2.8 zeigt ein Schema des von HEYDT entwickelten Laborreaktors:

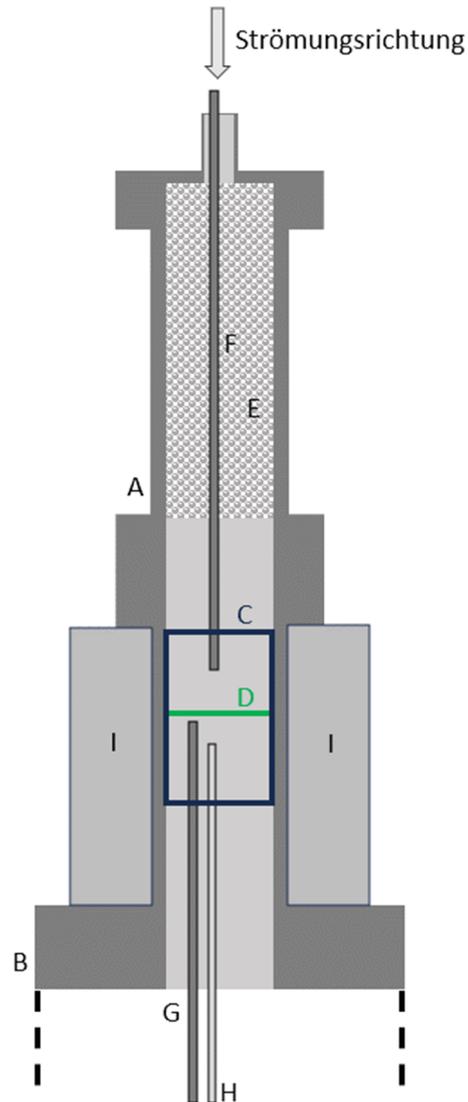


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des von HEYDT eingesetzten Laborreaktors. A) Reaktorrohr aus Hochtemperaturstahl, B) Produktgaskühler, C) Netzhalterung, D) Katalysatornetze, E) Statischer Mischer, F) Thermoelement oberhalb der Katalysatornetze, G) Thermoelement unterhalb der Katalysatornetze, H) Quarzglaskapillare, I) Heizmantel um den Reaktor. Adaptiert nach [Hey2018].

Reaktionen im 30 mm-Reaktor können mit $1,7 - 85,0 \text{ L min}^{-1}$ Luft (STP) und $0,3 - 14,2 \text{ L min}^{-1}$ NH_3 (STP) in einem Druckbereich von 1 bis 5 atm durchgeführt werden. Das Feedgas kann auf bis zu $350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden, bevor es in den Reaktor geleitet wird [Hey2018].

Untersucht werden sowohl Strick- als auch Webnetze mit den Legierungen $95 \text{ } \%$ Pt / $5 \text{ } \%$ Rh (g g^{-1}) beziehungsweise $90 \text{ } \%$ Pt / $10 \text{ } \%$ Rh (g g^{-1}) sowie Vollkatalysatoren mit der Legierung $95 \text{ } \%$ Pt / $5 \text{ } \%$ Rh (g g^{-1}) [Hey2018].

2.2.2 Kinetische und mechanistische Modelle

Bereits früh begannen Wissenschaftler damit, den Mechanismus und die Kinetik hinter der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation zu untersuchen. Allein das, und gleichzeitig festzustellen, welche chemischen Spezies in den Reaktionen auftreten, ist aufgrund der Massen- und Wärmetransportlimitierung unter industriell relevanten Reaktionstemperaturen schwierig. [Bae2005]. Trotzdem wurden schon früh innerhalb des 20. Jahrhunderts komplexe mechanistische Modelle mit verschiedenen Zwischenstufenspezies entwickelt [And1927, Ras1927, Bod1927].

Neue Reaktorkonzepte, oft in Verbindung mit modernen Methoden der Oberflächenanalytik, ermöglichen unter spezifischen, isothermen Bedingungen, eine Untersuchung der ablaufenden katalytischen Reaktion im UHV-Bereich. Eine Übersicht über Methoden, Aufbauten und Bedingungen solcher Untersuchungen bietet Kapitel 2.2.1 dieser Arbeit.

Das kinetische Modell von SCHEIBE [Sch2005, Sch2005a] entstand aus Versuchen unter Reaktionsbedingungen bei denen kein Lachgas während der Reaktion entsteht. Aus diesem Grund beschreibt dieses Modell auch keine Reaktionen zur Bildung von N_2O . Eine Erweiterung des von SCHEIBE postulierten Mechanismus [Sch2005, Sch2005a] ist der von RAFTI, der eine Reaktion für die Bildung von N_2O beschreibt [Raf2012].

REBROV *et al.* untersuchen die Ammoniakoxidation in einem Mikrostrukturreaktor (siehe Kapitel 2.2.1) [Reb 2002, Reb2003]. Hierbei kann die Bildung von N_2 , N_2O und NO beobachtet werden. Die gewonnenen, experimentellen Daten werden von REBROV verwendet, um das erste mikrokinetische Modell zu entwickeln [Reb2003].

TRAVERSAC schlägt in seiner Arbeit von 2007 einen Mechanismus mit 22 reversiblen Reaktionen, sieben Gasspezies und zehn Oberflächenspezies vor [Tra2007].

KRÄHNERT und BEARNS publizierten im Jahre 2008 die Ergebnisse ihrer Untersuchungen der Ammoniakoxidation auf einer polykristallinen Pt-Folie in einem Quarzglas mikrostrukturreaktor (siehe Kapitel 2.2.1) [Kra2008]. Trotz der fehlenden Hochtemperaturvalidierung ist ihr verbessertes, mikrokinetisches Modell das Aktuellste, das auf experimentellen Daten basiert und wird daher im weiteren Verlauf des Kapitels ausführlich vorgestellt.

WARNER und HAYNES fassen die Reaktionen, die den Mechanismen zugrunde liegen, in der in Abbildung 2.9 dargestellten Form zusammen [War2015].

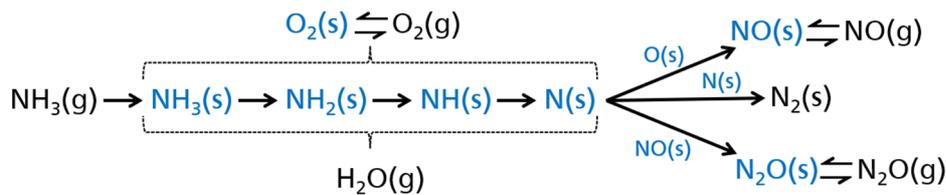


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der im mikrokinetischen Mechanismus der Ammoniakoxidation ablaufenden Reaktionen. Adaptiert nach [War2015].

Zuletzt seien außerdem noch die beiden auf DFT-Rechnungen basierenden Kinetikmodelle von NOVELLERUTH [Nov2008] und von MA und SCHNEIDER [MaS2019] zu nennen.

Modell nach KRÄHNERT [Kra2005, Kra2008]

Das von KRÄHNERT *et al.* [Kra2005, Kra2008] publizierte, mikrokinetische Modell basiert auf dem Modell von REBROV *et al.* aus dem Jahr 2003 [Reb2003]. Die Untersuchungen der Ammoniakoxidation wurden im Rahmen der Modellentwicklung in einem Mikroreaktor aus Quarzglas vorgenommen (siehe Kapitel 2.2.1) [Kra2005].

Die Oberfläche des polykristallinen Katalysators wird in KRÄHNERTS Modell als eine flache Pt(111)-Einkristalloberfläche dargestellt. Dies ist ein Unterschied zum Modell von REBROV [Reb2003], bei dem Pt(100) als Modelloberfläche angenommen wird. Auf der Pt(111)-Modelloberfläche hat Ammoniak als einzige Spezies einen eigenen Adsorptionsplatz. Alle anderen auftretenden Spezies (siehe Tabelle 2.2) konkurrieren um gleiche Adsorptionsplätze. Für NO wird beobachtet, dass dieses nur adsorbiert, aber nicht dissoziiert. Dehydrierung und Aktivierung von adsorbiertem Ammoniak sind in einem Reaktionsschritt zusammengefasst. Zwar führt dieser Schritt zu einer oberflächenadsorbierten Stickstoffspezies, eine Adsorption von H-Spezies wird bei KRÄHNERT jedoch nicht berücksichtigt. Die Adsorption von Sauerstoff ist dissoziativ und reversibel. Adsorbierter Sauerstoff bildet mit adsorbiertem Stickstoff NO. Die Produktselektivität ist letztendlich davon beeinflusst, in welchem Verhältnis NO reversibel desorbiert oder zu N₂O reagiert und dann irreversibel desorbiert [Kra2008].

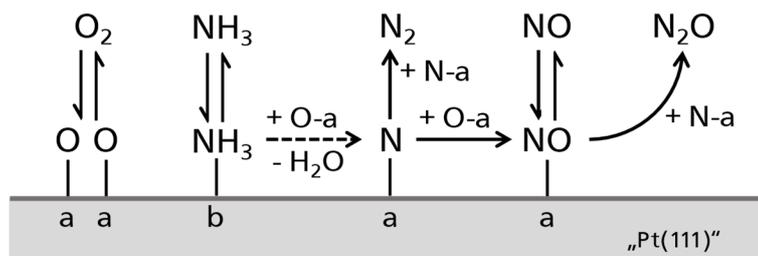


Abbildung 2.10: Vorschlag eines kinetischen Modells von KRÄHNERT. Der gestrichelte Pfeil stellt einen zusammengefassten Reaktionsschritt dar. Adaptiert nach [Kra2008].

Der Einfluss der Eduktgaszusammensetzung wird anhand des Modells gut dargestellt und es zeigt, eingesetzt in Simulationen für die Ammoniakoxidation bei Mitteldruckbedingungen, dass es durchaus die auch in der Realität beobachteten Selektivitätstrends korrekt abbildet [Haa2022].

Tabelle 2.2: Reaktionen des Modells für die Platin-katalysierte Ammoniakoxidation nach [Kra2008].

Reaktion	Reaktionsgleichung
R1	$\text{NH}_3 + \{\}_b \rightarrow \{\text{NH}_3\}_b$
R2	$\{\text{NH}_3\}_b \rightarrow \text{NH}_3 + \{\}_b$
R3	$\text{O}_2 + 2 \{\}_a \rightarrow 2 \{\text{O}\}_a$
R4	$2 \{\text{O}\}_a \rightarrow \text{O}_2 + 2 \{\}_a$
R5	$\{\text{NH}_3\}_b + 1,5 \{\text{O}\}_a \rightarrow \{\text{N}\}_a + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 0,5 \{\}_a + \{\}_b$
R6	$\{\text{NO}\}_a \rightarrow \text{NO} + \{\}_a$
R7	$\text{NO} + \{\}_a \rightarrow \{\text{NO}\}_a$
R8	$2 \{\text{N}\}_a \rightarrow \text{N}_2 + 2 \{\}_a$
R9	$\{\text{N}\}_a + \{\text{O}\}_a \rightarrow \{\text{NO}\}_a + \{\}_a$
R10	$\{\text{NO}\}_a + \{\text{N}\}_a \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \{\}_a$

2.2.3 Untersuchungstechnische Herausforderungen

Die Ammoniakoxidation an Platinkatalysatoren läuft bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 950 °C und Drücken über 10 bar (abs) ab. In einem Bereich zwischen 400 - 600 °C fängt die Reaktion an massentransferlimitiert zu sein, ab 600 °C ist die Massentransferlimitierung voll ausgebildet [Thi2000, Hat2008]. Platinkatalysatoren beziehungsweise Katalysatoren aus Platinlegierungen mit zum Beispiel Rhodium zeigen während der Reaktion Restrukturierungen der Katalysatoroberfläche in Form von Stufen, Facetten und Blumenkohlstrukturen. Gleichzeitig kommt es zum Verlust von Edelmetall über die Gasphase in Form von beispielsweise PtO_2 [Nil2001, Han2005].

Die im Prozess auftretenden korrosiven Medien machen den Einsatz von Spezialstählen nötig [Thi2000, Hat2008]. Heiße Stahloberflächen sind hochgradig reaktiv aber unselektiv. Dies führt zur Zersetzung von Ammoniak und der Bildung von Nebenprodukten [Con1967].

Wie aus den oben beschriebenen Ausführungen hervorgeht, ist die Untersuchung der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation eine herausfordernde Aufgabe, bei der in vielerlei Hinsicht auf vereinfachte Ansätze zurückgegriffen werden muss (siehe Kapitel 2.2.1).

Um die Massentransferlimitierung zu umgehen, wird eine Vielzahl an Versuchen unter Hochvakuum durchgeführt [Fog1964, Bra1995, Bra1997, Sch2003, Sch2003a, Sch2005, Sch2005a, Bae2005, Per2004, Per2004a, Per2005, Kon2005, Per2009, Imb2007], was sich oft nachteilig auf die Bildung wichtiger Produkte (wie beispielsweise N_2O) auswirkt. Der zugrundeliegende Bildungsmechanismus wird dadurch oftmals nicht aufgedeckt [Bae2005]. Ein grundlegendes Verständnis über den Bildungsmechanismus von Lachgas ist jedoch gerade in der heutigen Zeit, in der Nachhaltigkeit in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt ist und somit auch Treibhausgasausstöße reduziert werden sollen, unerlässlich.

Neben Untersuchungen im UHV nutzen andere Versuchsaufbauten das Verdünnungsprinzip, um die Temperatur am Katalysator von außen steuern zu können [Kra2005, Kra2008, Tra2007]. Hier kann zwar isotherm in einem Bereich unterhalb der Massentransferlimitierung gearbeitet werden, jedoch sind die Eduktkonzentrationen wesentlich geringer als im industriellen Prozess, was eine Vergleichbarkeit deutlich erschwert. Ähnlich verhält es sich auch beim Prinzip des Mikrostrukturreaktors [Bae2005, Reb2002, Reb2003, Kra2005, Kra2008]. Neben angepassten Reaktionsbedingungen kommen oft auch vereinfachte Katalysatoren beziehungsweise Platinsysteme in verschiedenen Formen zum Einsatz. So werden in der Literatur Versuche an Pt(111)- beziehungsweise Pt(533)- und Pt(443)-Oberflächen [Sch2005, 2005a], an mit Platin imprägnierten Oberflächen [Reb2003] oder an Platinfolien [Kra2005] beschrieben. Diese unterscheiden sich somit alle signifikant von industriell eingesetzten Katalysatornetzen.

Die hohe Anzahl auftretender Komponenten in der Ammoniakoxidation, seien es Edukte oder Produkte, erschweren die Analyse der Gaszusammensetzungen zusätzlich. Aus diesem Grund kommen häufig

Kombinationen verschiedener Analytikformen zum Einsatz. Neben nasschemischen Methoden, wird auf Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie oder Gaschromatographie zurückgegriffen [Kra2005, Tra2007, War2013]. Lediglich die massenspektrometrische Analytik in [Kra2005] stellt eine *online*-Analytik dar, die aufgelöst die auftretenden Komponenten wie H₂, He, NH₃, H₂O, Ar, Ne, N₂, NO, O₂, N₂O und NO₂ bestimmen kann.

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Die Ammoniakoxidation an Platinkatalysatoren ist seit mehr als 100 Jahren ein etablierter Prozess in der chemischen Industrie [Thi2000]. Bereits innerhalb des 20. Jahrhunderts versuchten Wissenschaftler die Effizienz des Prozesses immer weiter zu steigern, was sich bis heute in einer Vielzahl praktischer und theoretischer Forschungsansätze zeigt (siehe Kapitel 2.2.1).

Anfängliche Ansätze untersuchten vor allem den Einfluss von Reaktionsparametern auf die Stickstoffmonoxidausbeute. In neuerer Zeit rückt vermehrt die Untersuchung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus und der Kinetik in den Vordergrund. Der Stand der Technik zeigt, dass die Forschung am Prozess der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation auch heute noch eine große wissenschaftliche Herausforderung darstellt. So sind beispielsweise die harschen Reaktionsbedingungen, die besondere Aufbauten nötig machen, oder die Tatsache, dass die Katalyse bei den vorherrschenden, sehr hohen Temperaturen massentransferlimitiert ist, Faktoren, die die Entwicklung einer vollumfänglichen Untersuchungsmethode erschweren. Es wird daher vorwiegend auf vereinfachte Bedingungen zurückgegriffen. Diese bilden jedoch industrielle Parameter nicht vollends ab oder es kommt eine Analytik zum Einsatz, die nicht in der Lage ist, Einflüsse auf die Katalysatorperformance durch beispielsweise Parametervariationen zeitaufgelöst wiederzugeben.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode, sowohl industrielle Netzkatalysatoren als auch idealisierte Modellkatalysatoren unter Zuhilfenahme einer hocheffizienten *online*-QMS-Analytik unter industriellen Bedingungen zu untersuchen. Der Fokus bewegt sich hierbei von der makroskopischen Ebene der Netzgeometrie, über den mikroskopischen Einfluss des einzelnen Drahtes bis hin zur Untersuchung des zugrundeliegenden Mechanismus.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Untersuchung von Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren näher betrachtet. Durch gezielte Inertisierung der Reaktionszone um den Katalysator können unselektive Nebenreaktionen, zum Beispiel an Stahl, vermieden werden. Die Entwicklung einer Eduktgasvorheizung, die es ermöglicht die Reaktanten getrennt auf bis zu 340 °C vorzuheizen, soll auch komplexe Parametervariationen in Form eines *Design of Experiments* ermöglichen. Ferner soll gezeigt werden, dass es mit der weiterentwickelten Untersuchungsmethode, nicht zuletzt auch aufgrund der implementierten Quarzglas Kapillare [Hey2018, Sch2017] möglich ist, selbst geringste Effizienz- und Temperaturunterschiede festzustellen, wie sie bei der Variation von Katalysatorparametern auftreten. Der zweite Teil der Arbeit beschreibt den Versuch, eine idealisierte Platingeometrie als Modellkatalysator in der Laboranlage zu untersuchen. Hierbei soll ein ganzheitlicher Ansatz aus Kombination von *CFD*-Simulation und experimenteller Untersuchung dazu dienen, die Eignung der Platin-Scheibengeometrie als Modellkatalysator zu verifizieren und deren Einsatz innerhalb der Laboranlage zu analysieren.

Der Aufbau eines idealisierten Reaktors zur Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik der Ammoniakoxidation bildet den dritten und letzten Teil dieser Arbeit. Durch Einsatz eines vereinfachten *CFD*-10-Drahtmodells [Haa2022, Haa2022a] soll die Konzentration der Oberflächenspezies bei Teilumsatz möglichst nah an industriellen Bedingungen bestimmt werden. Das Ergebnis der *CFD*-Drahtsimulation soll über ein *MATLAB*-Modell auf die idealisierte Form des Katalysators übertragen werden. Ziel hierbei ist es, eine fluiddynamisch beschreibbare Katalysatorgeometrie zu entwickeln, die mit der Realität vergleichbare Größen ausweist und im Experiment untersucht werden kann.

4 Experimentelle Beschreibung

In diesem Kapitel wird die laborskalige Anlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation in ihrem Aufbau sowie ihre Funktionsweise betrachtet. Teile dieser Anlage wurden bereits in [Hey2018] sowie [Sch2017] beschrieben.

4.1 Aufbau der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation

Der Aufbau der Laboranlage kann in fünf Einheiten aufgeteilt werden. Die Gasversorgung (1. Einheit), realisiert über den Einsatz von Massendurchflussreglern (*Mass Flow Controllern, MFC*), fördert das Reaktionsgemisch in der ausgewählten Eduktzusammensetzung. Über die dreistufige Vorheizung (2. Einheit) gelangt es in den Reaktor (3. Einheit), in dem die zu untersuchenden Edelmetallkatalysatoren eingebaut sind. Nach dem Katalysator wird der Produktgasstrom geteilt. Ein Teil wird direkt hinter dem Katalysator abgenommen und zur Analytik (Quadrupol-Massenspektrometer, 4. Einheit) geleitet. Der restliche Fluidstrom geht über die Hauptleitung direkt in die Kolonne zur Abgasaufarbeitung (5. Einheit).

Folgende Abbildung stellt den Aufbau der Laboranlage schematisch dar:

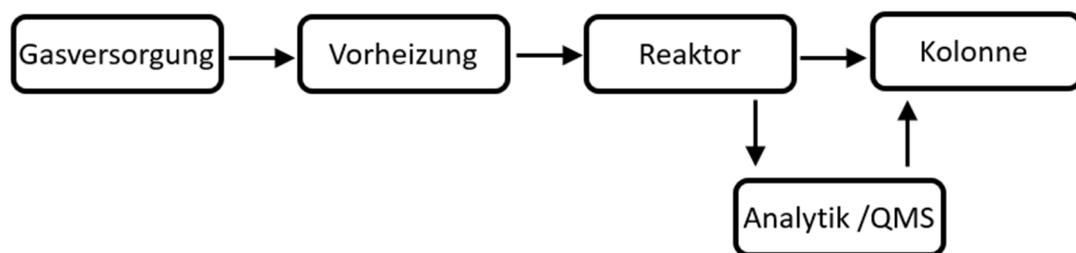


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation.

Die Gasversorgung wird mit *MFC* der Firma BRONKHORST (Serie *EL-Flow*) realisiert. Gefördert werden kann hierüber Stickstoff (N_2) zur Inertisierung und zum Spülen der Anlage sowie Ammoniak (NH_3) und Druckluft zur Versuchsdurchführung. Zusätzlich stehen vorkalibrierte *MFC* zum Fördern von Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffmonoxid (N_2O , Lachgas), Stickstoffdioxid (NO_2) und Sauerstoff (O_2) bereit. Eine Liste der eingesetzten *MFC* befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

Das definierte Gasgemisch wird über eine dreistufige Vorheizung in den Reaktor geleitet. Um auch Versuche mit sehr hohen Vorheiztemperaturen ($> 220\text{ °C}$) durchführen zu können, ohne dass vorgelagerte, unselektive Reaktionen in der Vorheizstrecke (zum Beispiel an heißen Stahloberflächen [Con1967]) stattfinden, ist die Vorheizung so modifiziert, dass Ammoniak und Luft getrennt

voneinander vorgeheizt werden können. Abbildung 4.2 zeigt die dreistufige Vorheizung sowie das Y-Stück, in dem die Gase erst unmittelbar vor dem statischen Mischer zusammengeführt werden.

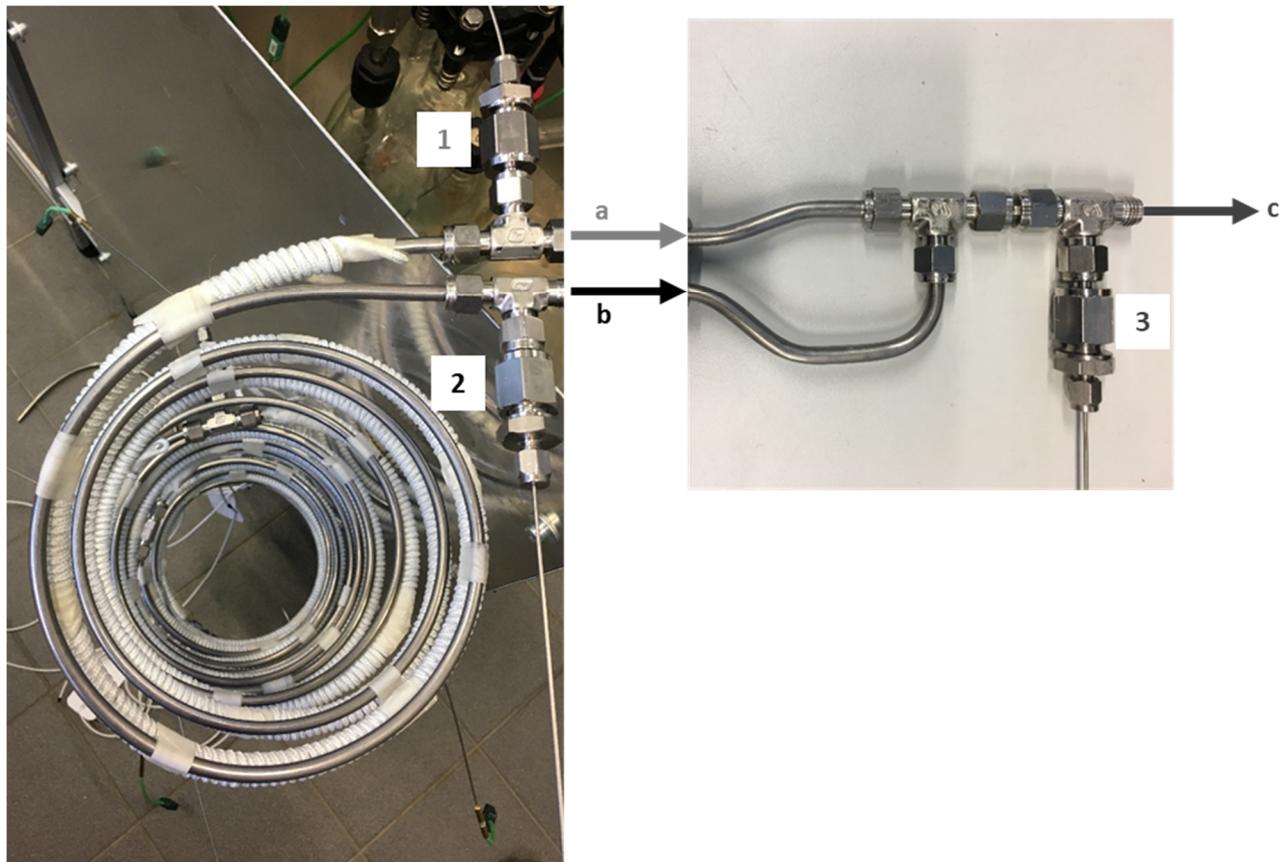


Abbildung 4.2: Fotografien der dreistufigen Vorheizung ohne abschließende Isolierung. Zu erkennen sind die zwei einzelnen $\frac{1}{4}$ "-Edelstahlkapillaren sowie das Y-Stück, in dem die Gase zusammengeführt werden. a) Luftstrom, b) Ammoniakstrom, c) Gesamtstrom zum statischen Mischer.

Die Eduktgase Ammoniak und Luft werden von den jeweiligen *MFC* direkt in die spindelförmigen $\frac{1}{4}$ "-Edelstahlleitungen (Stahlschlüssel 1.4401) gefördert. Jedes Gas gelangt hierbei in eine einzelne Zuleitung. Die luftführende Leitung wird direkt mithilfe einer Heizschnur auf bis zu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ beheizt (maximale Gesamtleistung der Heizschnüre: $3,5\text{ kW}$). Die Ammoniakleitung wird indirekt mitbeheizt. Erst unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor (statischer Mischer) werden die Eduktgase zusammengeführt. Wie in obigem Bild erkennbar, können sowohl die Temperaturen der einzelnen Gase (1 und 2) als auch die resultierende Gemischttemperatur (3) mit Thermoelementen ausgelesen und geregelt werden.

Das Y-Stück, in dem die Gase zusammengeführt werden, verbindet die Vorheizung mit dem Reaktor, dessen gesamter, oberer Teil (Rohr, Innendurchmesser: 30 mm) aus einem Hochtemperaturstahl (Stahlschlüssel 1.4841) gefertigt ist. Der Teil des Reaktors, in dem der Haarnadelwärmetauscher (Stahlschlüssel 1.4404) lokalisiert ist, ist aus einem Edelstahl (Stahlschlüssel 1.4401) gefertigt.

Das Reaktionsgasgemisch wird, wie zuvor beschrieben, in einem statischen Mischer homogenisiert, bevor es durch eine Lochplatte in den Reaktor geleitet wird. Im Reaktor sind in einer speziellen Halterung die Katalysatornetze fixiert. Das Produktgasgemisch wird hinter dem Katalysator in einen Analytik- und einen direkten Abgasstrom geteilt. Beide werden in einem Haarnadelwärmetauscher heruntergekühlt. Der Analytikstrom fließt zum QMS. Hier wird überschüssiges Gas zurück in die Hauptleitung geleitet und zusammen mit dem restlichen Strom der Kolonne zugeführt. Abbildung 4.3 zeigt ein vereinfachtes Fließdiagramm der Laboranlage.

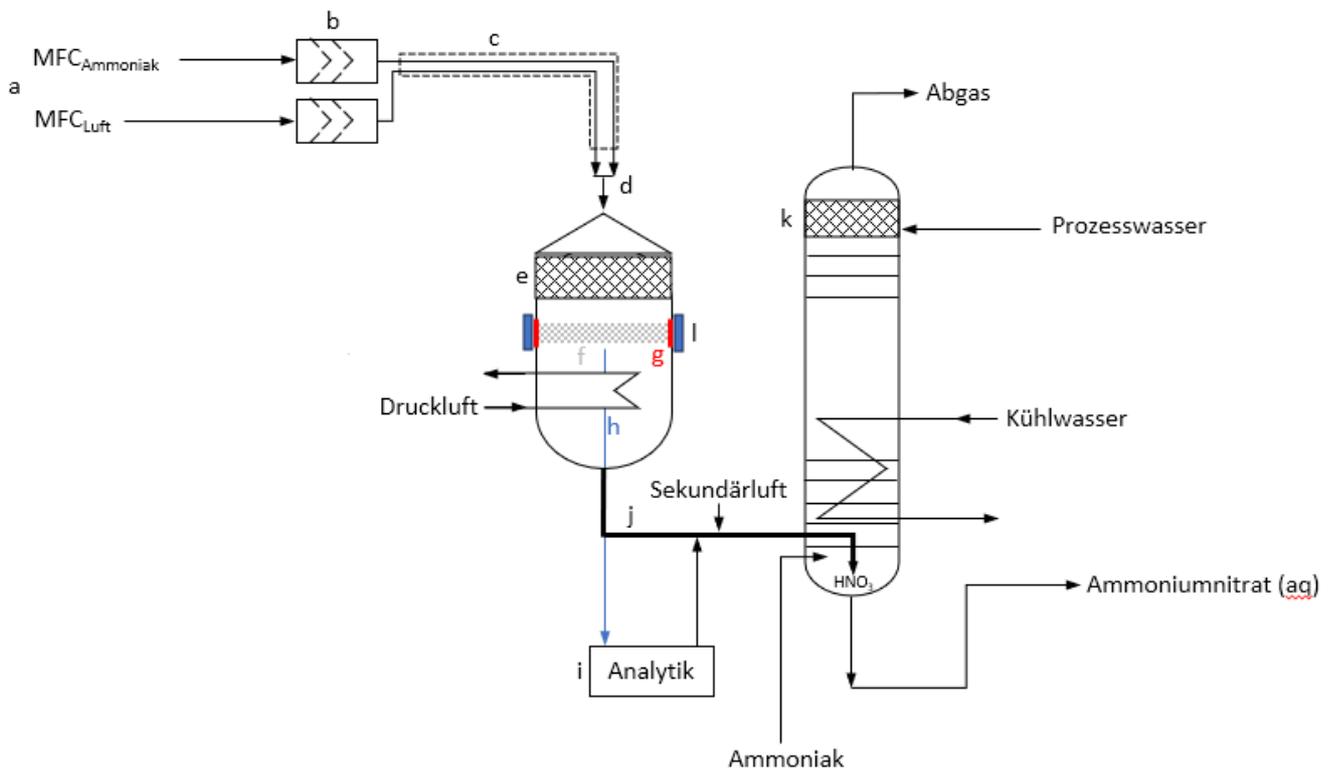


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Fließbild der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation unter industriellen Bedingungen. a) Gasversorgung über MFC, b) Ammoniak- und Luftfilter, c) Dreistufige Eduktgasvorheizung, d) Y-Stück, e) Statischer Mischer, f) Katalysatornetze, g) Katalysatorhalterung / Hülse, h) Quarzglaskapillare zur Probenahme, i) Massenspektrometer, j) Hauptabgasleitung, k) Kolonne zur Abgasaufarbeitung, l) Heizmantel.

Der Fokus des gesamten Anlagenaufbaus liegt auf dem Reaktor, insbesondere auf dem Bereich, in dem die zu untersuchenden Edelmetallkatalysatoren eingebaut sind. Für die Fixierung der Katalysatoren werden spezielle Hülsen verwendet. Diese machen es möglich, einen Katalysator frei auflagernd auf der Hülsenwandung (Modellkatalysatoren) oder mit Edelstahlstütznetz (Netzkatalysatoren) im Bereich des freien Durchmessers zu positionieren. In einer früheren Ausbaustufe der Anlage war das gewählte Material zur Herstellung dieser Hülsen ein Hochtemperaturstahl (Stahlschlüssel 1.4841). Folgende Abbildung zeigt die beschriebene, aus Hochtemperaturstahl gefertigte Hülse.



Abbildung 4.4: Hülse zur Fixierung des Katalysators im Reaktor. Gefertigt aus Hochtemperaturstahl (Stahlschlüssel 1.4841). Zu erkennen sind beide Hülsesteile sowie das Katalysatornetzpaket und ein Edelstahlstütznetz (Megapyr®).

Zur Sicherstellung einer inerten Oberfläche um den Katalysator herum, wird Quarzglas als Material für die Hülse verwendet. Dies verhindert das Auftreten von Sekundärreaktionen im heißesten Bereich des Reaktors. Die folgenden Fotografien zeigen Quarzglashülsen verschiedener Versionen (für Netz- und Modellkatalysatoren), in denen der Katalysator fixiert werden kann.

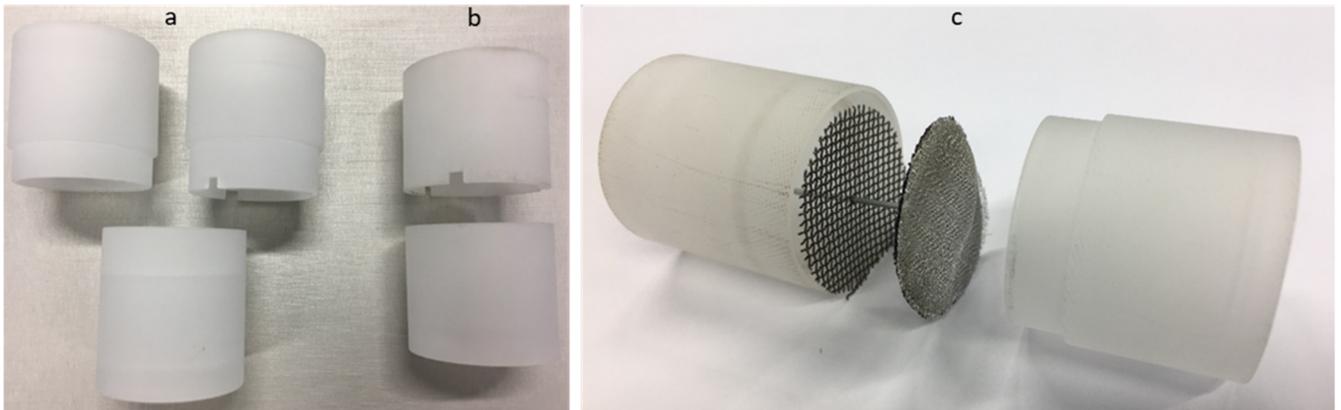


Abbildung 4.5: Bilder der Quarzglashülse zur Fixierung von a) Katalysatornetzen und Modellgeometrien und b) Modellgeometrien. c) Beispielhafte Darstellung des Einbaus eines Katalysatornetzpakets mit Stütznetz in Quarzglashülse.

Die Probenentnahme zur Analytik erfolgt über eine in den Reaktor eingeführte Quarzglaskapillare, die die Gasentnahme direkt hinter dem Katalysator ermöglicht [Hey2018, Sch2017]. Dies verhindert die Detektion von Produkten aus unselektiven Nebenreaktionen, die an Edelstahloberflächen ($T > 220\text{ °C}$) im Leitungssystem in Richtung QMS-Analytik auftreten könnten [Con1967, Jon2011]. Die beschriebene Quarzglaskapillare ist hierbei durch den Haarnadelwärmetauscher von unten in das Volumen der den Katalysator fixierenden Quarzglashülse geführt. Über die mit der Quarzglaskapillare verbundene Analytikleitung gelangt Analysegas zum *online*-Massenspektrometer. Nicht zur Analyse benötigtes

Restgas wird über eine rückführende Leitung in den Hauptabgasstrom eingespeist und gelangt ebenso in die Kolonne. Ein detailliertes Fließbild der Anlage befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Abbildung A.2).

4.2 Eingesetzte Katalysatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Netz- und Modellkatalysatoren wurden von der Firma UMICORE AG & CO. KG bereitgestellt. Neben kommerziell eingesetzten Stricknetztypen, kommen auch speziell angefertigte Pt/Rh-Webnetze zum Einsatz. Als Modellkatalysatoren wurden sowohl Platin/Rhodium-Scheiben als auch ein Platin/Rhodium-Millirohrzylinder eingesetzt.

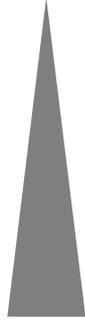
4.2.1 Katalysatornetze

In den folgenden Tabellen sind die verwendeten Netzkatalysatorarten mitsamt ihren spezifischen Parametern (Drahtdurchmesser (d_{Draht}) / Legierung / Maschenzahl / Flächengewicht) beschrieben.

Tabelle 4.1: Stricknetz, das zur Durchführung des Standardversuchs und der Reaktionsparametervariation verwendet wird.

Netztyp	Drahtdurchmesser / μm	Legierung / (g g^{-1})	Flächengewicht / g/m^2	Maschenzahl / cm^{-2}
Stricknetz	76	Pt: 95 % / Rh: 5 %	600	-

Tabelle 4.2: Stricknetze, die zur Durchführung der Legierungsvariation genutzt werden.

Netztyp	Drahtdurchmesser / μm	Legierung* / (g g^{-1})	Rhodiumgehalt (g g^{-1})	Flächengewicht / g/m^2	Maschenzahl / cm^{-2}
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %	 Gew.-% Rh	600	-
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %		600	-
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %		600	-
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %		600	-
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %		600	-
Stricknetz	76	Pt: X % / Rh: Y %		Gew.-% Rh	600

*keine Veröffentlichung der Legierungsgehalte

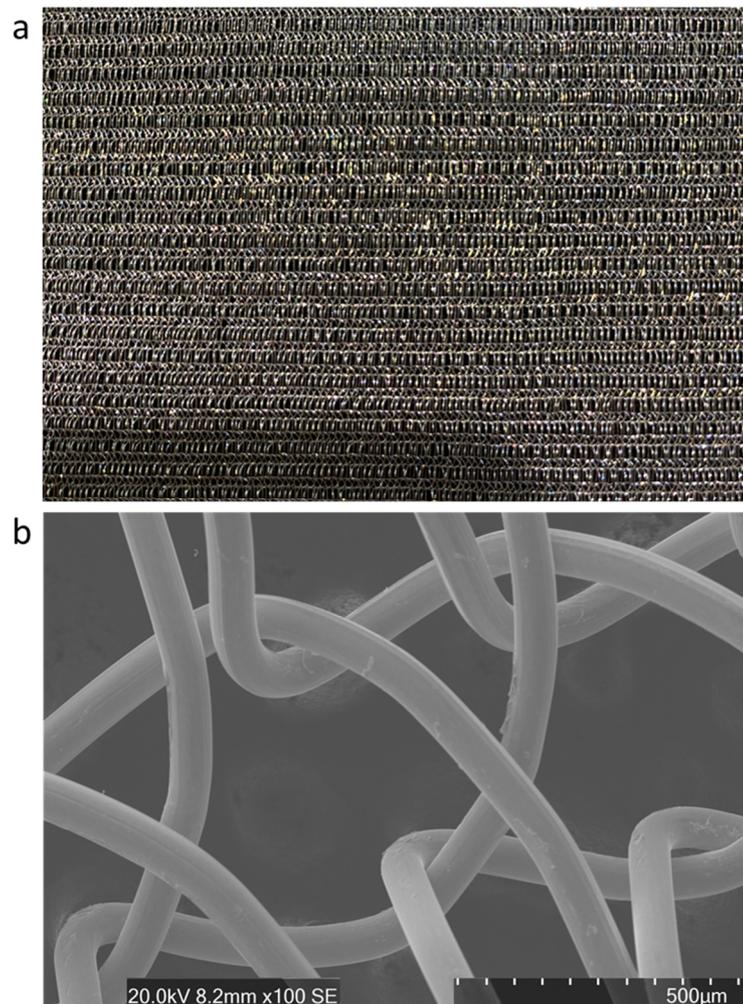


Abbildung 4.6: Eigene Aufnahmen eines Stricknetzes. a) Fotografie eines unbenutzten Netzes, b) REM-Aufnahme.

Tabelle 4.3: Webnetze, die zur Durchführung der Netzparametervariation genutzt werden.

Netztyp	Drahtdurchmesser / μm	Legierung / (g g^{-1})	Flächengewicht / g/m^2	Maschenzahl / cm^{-2}
Webnetz	60	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	1024
Webnetz	90	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	1024
Webnetz	120	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	1024
Webnetz	60	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	455
Webnetz	90	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	455
Webnetz	120	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	455
Webnetz	60	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	256
Webnetz	90	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	256
Webnetz	120	Pt: 95 % / Rh: 5 %	-	256

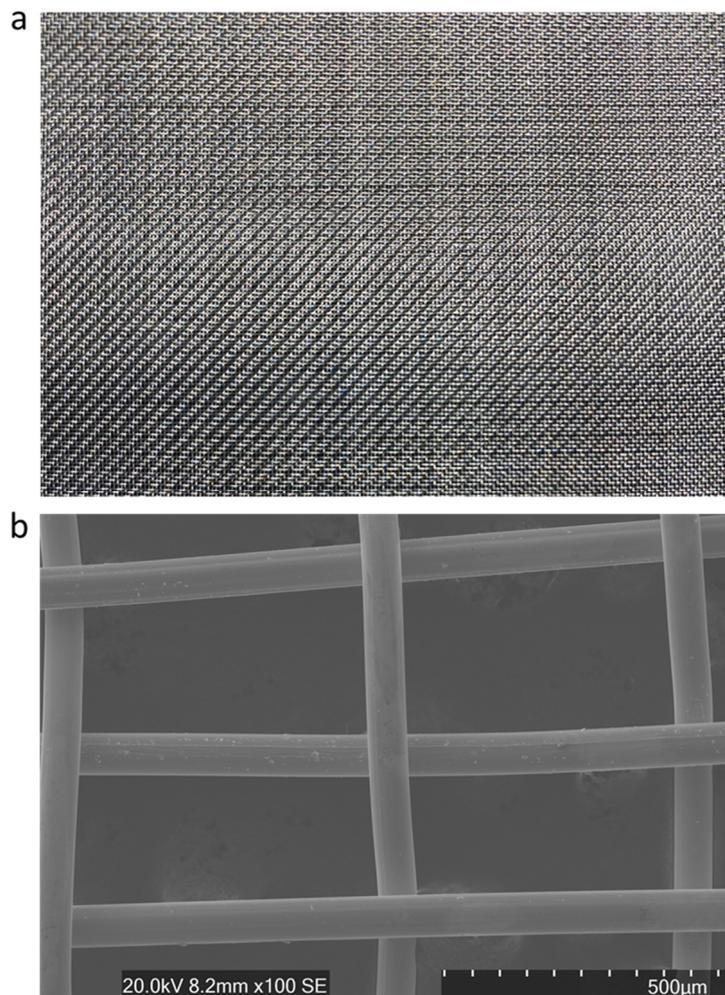


Abbildung 4.7: Eigene Aufnahmen eines Webnetzes. a) Fotografie eines unbenutzten Netzes, b) REM-Aufnahme.

4.2.2 Modellkatalysatoren

Als Modellkatalysatoren werden Pt/Rh-Scheiben und ein Pt/Rh-Millirohrzylinder eingesetzt. Die Scheibe ist so konzipiert, dass sie in die Quarzglashülse (siehe Kapitel 4.1, Abbildung 4.5) eingesetzt werden kann. Hierzu werden drei kleine Öffnungen in die Hülsenwandung eingebracht, in der die Auflagerarme der Scheibe fixiert werden. In folgender Tabelle sind die Abmaße und die Legierungen der verwendeten Scheiben aufgeführt. Abbildung 4.8 zeigt die technischen Zeichnungen der Scheibenkatalysatoren sowie ein Bild eines noch unbenutzten Modellkatalysators.

Tabelle 4.4: Daten der verwendeten Pt/Rh-Scheibenkatalysatoren.

Scheibe	Legierung / (g g ⁻¹)	Durchmesser / mm	Breite Auflagerarme / mm	Scheibendicke / mm
a	Pt: 90 % / Rh: 10 %	24	2	2,0
b	Pt: 90 % / Rh: 10 %	24	2	0,5

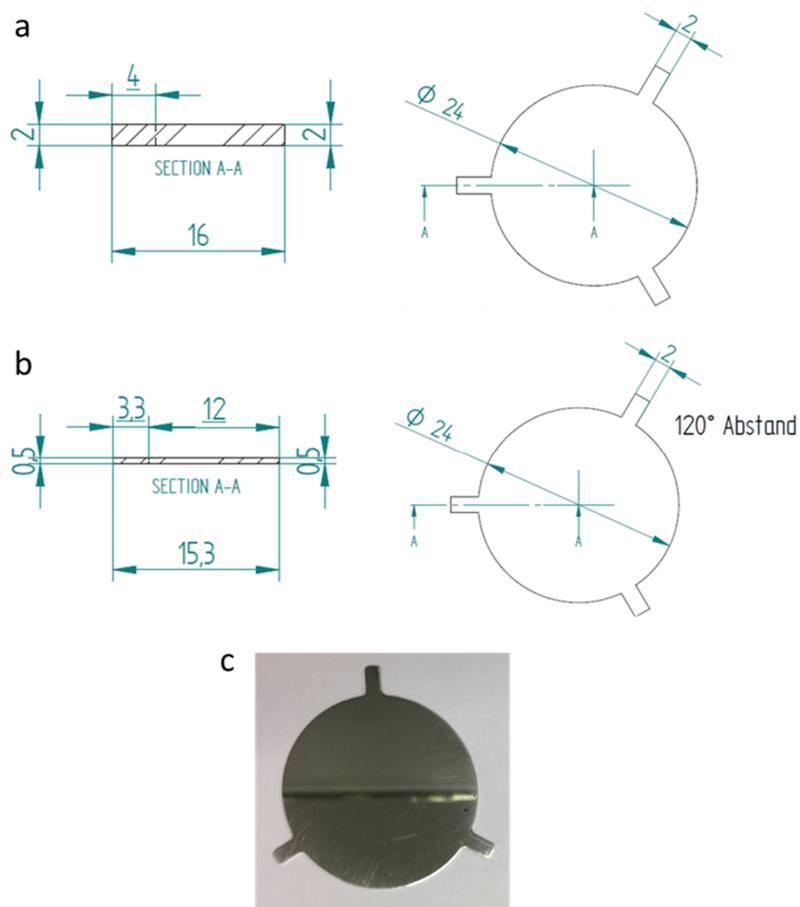


Abbildung 4.8: Technische Zeichnung der verwendeten Scheibenkatalysatoren, a) 2 mm Dicke, b) 0,5 mm Dicke. c) Fotografie der unbenutzten Katalysatorscheibe mit 0,5 mm Dicke.

Neben der Katalysatorscheibe wird ein aus einem Platinzylinder gefertigter Millirohrkatalysator eingesetzt. Dieser Millirohrkatalysator ist aus einem massiven Platin/Rhodium-Zylinder gedreht und anschließend auf das gewünschte Maß aufgebohrt worden. Die Innenfläche der Bohrung dient hierbei als aktive Katalysatoroberfläche. In folgender Tabelle (4.5) sind Abmaße und Legierungen des Millirohrkatalysators gezeigt. Abbildung 4.9 zeigt die technische Zeichnung und ein Bild des noch unbenutzten Modellkatalysators.

Tabelle 4.5: Daten des verwendeten Pt/Rh-Millirohrkatalysators.

Legierung / (g g^{-1})	Außendurchmesser / mm	Länge / mm	Bohrung (klein) / mm	Länge (Bohrung klein) / mm	Bohrung groß (beidseitig) / mm	Länge (Bohrung groß, beidseitig) / mm
Pt: 95 % / Rh: 5 %	15,0	25,0	1,5	15,0	6,2	5

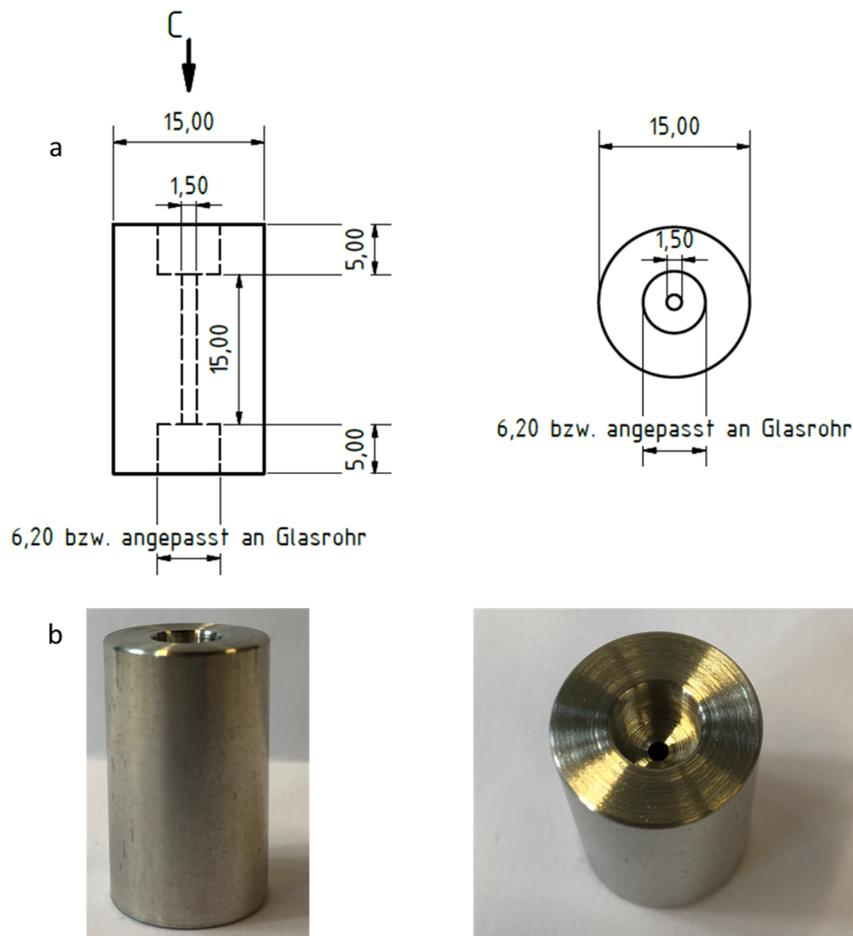


Abbildung 4.9: a) Technische Zeichnung des Millirohrkatalysators, b) Fotografien vor dem Einbau des Katalysators.

4.3 Versuchsdurchführung

Die grundlegende Methodik der Versuchsdurchführung an der hier beschriebenen Laboranlage wird bereits in den Arbeiten von HEYDT [Hey2018] und SCHÖPP [Sch2017] erörtert. Im Folgenden soll der Ablauf einer Versuchsdurchführung noch einmal im Detail dargestellt werden.

Zur Steuerung der Anlage wird die von MEASX vertriebene Software SARA[®] genutzt. Zur Kommunikation mit dem verwendeten EtherCAT-Feldbus-System wird TwinCAT 3 eingesetzt. Vor dem Versuchstart werden die ausgewählten Reaktionsparameter eingestellt. Hierzu zählen neben dem Reaktionsdruck, die Mantel- und Vorheiztemperatur, der Ammoniakanteil im Eduktgasstrom und die Versuchsdauer.

Die Versuche selbst laufen nach dem in SARA[®] festgelegten Versuchsprogramm ab. Zu Beginn befindet sich die Anlage in einer circa 20- bis 30-minütigen Vorheizphase während der die dreistufige Vorheizung (siehe Abbildung 4.2) auf Temperatur (standardmäßig 320 °C auf der letzten Stufe) gebracht wird. Gleichzeitig wird der in der Hülse fixierte und im Reaktor eingebaute Katalysator vorgeheizt (siehe Abbildung 4.5). Realisiert wird dies mithilfe der Katalysatorvorheizung TIRC60, einer Heizmanschette, die außen am Reaktor anliegt. Über kurze Haltephasen bei 250 °C und 350 °C wird hierbei schließlich auf 450 °C aufgeheizt, worauf eine 10-minütige Stabilisierungsphase zum Erreichen eines homogenen Temperaturprofils folgt. Abbildung 4.10 stellt den Reaktor mitsamt Regel- und Messeinrichtungen dar. Ebenso ist die in den Reaktor durch den Wärmetauscher geführte Quarzglaskapillare dargestellt [Sch2017].

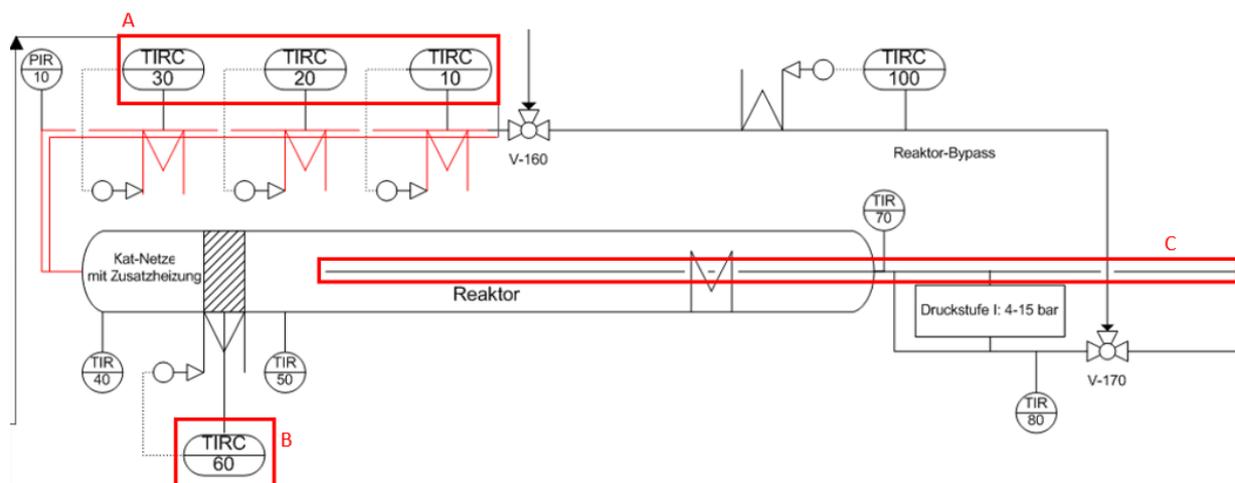


Abbildung 4.10: Fließbild des Reaktors mit dreistufiger Vorheizung (A), Heizmantel um den Reaktor (B) und eingebrachter Probenahmekepillare (C).

Der Stabilisierungsphase folgt die Zündung der Reaktion am Platin-Netzkatalysator. Hierzu wird dem reinen Luftstrom, mit dem der Katalysator vorgeheizt wird, der definierte Anteil Ammoniak zugeführt

und in den Reaktor geleitet. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, findet die Mischung der beiden Gase erst nach der getrennten Vorheizung unmittelbar vor dem Reaktor statt. Der Gesamtvolumenstrom steigt schrittweise auf den endgültig eingestellten Wert (Standardgesamtvolumenstrom: 1140 L h^{-1} (4,05 bar (abs))) an. Während dieser Phase wird über einen Vordruckregler permanent der Druck im Reaktor auf den Zielwert eingeregelt.

Um Versuchspläne abzufahren und mögliche Einflüsse von Parametervariationen auf die resultierenden Selektivitäten zu untersuchen, ist es, solange der Versuch (noch) am Laufen ist, möglich, Parameter zu variieren und anzupassen (siehe Kapitel 4.4, Tabelle 4.6 und Kapitel 5.1.2).

Nach der vorgegebenen Versuchszeit erfolgt das Abfahrprozedere. Hierbei wird der Ammoniakstrom abrupt unterbrochen und die Anlage mit Inertgas (Stickstoff) zuerst unter Druck bei 4,05 bar und anschließend bei Normaldruck gespült. Den letzten Schritt stellt eine Abkühlphase dar, bei der die dreistufige Vorheizung heruntergefahren und die Anlage in den Ruhezustand versetzt wird. Im Ruhezustand wird die Anlage permanent mit 150 L h^{-1} Stickstoff gespült.

Während des gesamten Versuchs werden sowohl die eingestellten Parameter als auch die tatsächlich gemessenen Werte gespeichert (im Abstand von 5 Sekunden). Hierzu zählen neben den gemessenen Temperaturen (Beispiel: Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) und Temperatur nach dem Katalysator beziehungsweise am Katalysatornetz (T_{nachKat})), die gemessenen Drücke, Volumenströme und ebenso zeitlich aufgelöst alle Werte der Analytik.

4.4 Testbedingungen

In Kapitel 4.3 ist die Durchführung eines Versuchs in der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation beschrieben. In diesem Kapitel ist noch einmal tabellarisch aufgezeigt, unter welchen Reaktionsparametern die Versuche gefahren werden.

Tabelle 4.6: Reaktionsbedingungen für die Durchführung des Standardtests, der Drahtdurchmesser/Maschenweite-Variation, der Legierungsvariation und der Parametervariationen. Die Heizmanteltemperatur beträgt in jedem Versuch 600 °C.

	Ammoniakanteil / % (L L ⁻¹)	Vorheiztemperatur / °C	Druck / bar (abs)	Gesamtvolumenstrom / L h ⁻¹ (4,05 bar)	Versuchsdauer / h
Standardtest / Variation Drahtdurchmesser-Maschenweite / Legierungsvariation					
	10,53	180	4,05	1140	5
Parametervariation / <i>Design of Experiment</i>					
RO 1	8	340	4,40	1035	~3,3
RO 2	11	47	3,04	1056	
RO 3	11	157	3,04	1056	
RO 4	9,5	192	4,05	1037	
RO 5	8	224	3,04	1056	
RO 6	8	225	5,07	632	~3,3
RO 7	11	153	4,40	1050	
RO 8	9,5	191	4,05	1037	
RO 9	8	340	5,07	632	
RO 10	11	153	3,04	1707	
RO 11	8	343	3,04	1056	~3,3
RO 12	9,5	192	4,05	1037	
RO 13	8	227	4,40	1035	
RO 14	11	47	5,07	632	
RO 15	11	40	3,04	1707	
RO 16	8	225	3,04	1707	~3,3
RO 17	11	45	4,40	1050	
RO 18	8	349	3,04	1707	
RO 19	11	153	5,07	632	

Testbedingungen Platin/Rhodium-Scheibenkatalysator

Im Unterschied zu den Versuchen der Netzkatalysatoren, wird bei der Analyse der idealisierten Edelmetallgeometrie drauf verzichtet, Versuche mit einer Laufzeit länger als 60 Minuten durchzuführen. Grund hierfür ist der vorhandene Teilumsatz. Dieser kann durch den noch im Abgasstrom vorhandenen Ammoniak, welcher mit Salpetersäure reagiert, zur Bildung von Ammoniumnitrat führen. Ammoniumnitrat wiederum neigt bereits in geringen Mengen zur gefährlichen, instantanen Zersetzung.

Tabelle 4.7: Reaktionsbedingungen für die Durchführung der Tests an Platin/Rhodium-Scheibenkatalysatoren. Die Heizmanteltemperatur beträgt 600°C.

Typ	Ammoniakanteil / % (L L ⁻¹)	Vorheiztemperatur / °C	Druck / bar (abs)	Gesamtvolumenstrom / L h ⁻¹ (4,05 bar)	Versuchsdauer / h
Scheiben- katalysator	10,53	180	4,05	1140	1

4.5 Analytik und Berechnungsgrundlagen

Verwendete Analytik

Zur Analytik wird das bereits in [Hey2018] und [Sch2017] beschriebene Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) *GAM 400* der Firma INPROCESS INSTRUMENTS GESELLSCHAFT FÜR PROZESSANALYTIK MBH eingesetzt. Wichtige Messparameter des QMS sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.8: Eingestellte Parameter am QMS *GAM400*.

SEV	1480 V
Dwell	0,5 sec
Resolution	35
Amp. Mode	Auto D
Range-L	E-10
Pause-Cal.	3.0
Ionisationsspannung	55 eV

Das eingesetzte Massenspektrometer ermöglicht es, alle in der Ammoniakoxidation auftretenden Komponenten (siehe Anhang, Tabelle A.4) zu detektieren. Dies gilt sowohl für die Edukte als auch die Produkte, die bei der Reaktion entstehen. Dies ist nötig, um hieraus Elementbilanzen berechnen zu können. Die Ionenstrommessungen sind aufgrund der kontrollierten Umgebungsbedingungen im

Inneren des Hochvakuumrezipienten unabhängig von Reaktionsdruck und -temperatur. Jedoch muss der Druck dort, wo die Probenahme stattfindet, konstant gehalten werden.

Im Spektrometer trennt der Massenanalysator die durch Zerfall nach der Ionisation entstehenden Fragmente bevor diese auf einen SEV-Detektor treffen [Gey2015, Gro2013, Sch1991]. Als Ergebnis werden Ionenströme auf den unterschiedlichen m/z -Verhältnissen erhalten. Der gemessene Ionenstrom eines m/z -Verhältnisses ist direkt proportional zu den eingestellten Volumenanteilen beziehungsweise zu den Konzentrationen der ursprünglichen Substanz, weshalb Einpunktkalibrierungen ausreichend sind. Argon aus der Reaktionsluft dient als interner Standard, dessen Kalibrierfaktor auf 1 festgelegt ist. Mithilfe des internen Standards werden gemessene Ionenströme über vorgegebene Kalibrierfaktoren $CF_{i,m/z}$ in spezifische Volumenanteile φ_i umgerechnet. Durch eine gaspezifische Kalibrierung der einzelnen Komponenten werden die Kalibrierfaktoren bestimmt. Verwendet werden hierzu Kalibriergase mit einer bekannten Komponentenkonzentration in Argon (siehe Anhang, Tabelle A.1). Die detaillierte Kalibrierprozedur des Massenspektrometers ist in [Hey2018] und [Sch2017] erläutert.

$$CF_{i,m/z} = \frac{I_{i,m/z} \cdot \varphi_{Ar}}{I_{Ar,40} \cdot \varphi_i} \quad (4.1)$$

Aufgrund der Tatsache, dass auf gleichem m/z -Verhältnis (im Weiteren auch als Masse bezeichnet) unter Umständen Fragmente unterschiedlicher Substanzen detektiert werden (Kreuzintensitäten), müssen diesen Substanzen Signalanteile zugeordnet werden. Der gemessene Gesamtionenstrom $I_{m/z}$ ist somit die Summe der Einzelbeiträge der verschiedenen Komponenten. Der hohe Grad an Komplexität dieser Interferenzen macht den Einsatz einer speziell entwickelten Rechenroutine zur Bestimmung der Volumenanteile nötig [Hey2018, Sch2017].

Berechnung von Selektivitäten und Umsätzen

Die Grundlagen der Berechnung von Selektivität und Umsatz sind bereits detailliert in [Hey2018] und [Sch2017] beschrieben.

Unter Annahme eines idealen Gasverhaltens können aus den bestimmen Volumenanteilen φ_i die Stoffmengenströme \dot{n}_i bestimmt werden (Gleichung 4.2).

$$\dot{n}_i = \varphi_i \cdot \dot{n}_{gesamt} \quad (4.2)$$

Die Berechnung der Selektivität S bezieht sich auf den Gesamtmassenstrom aller gebildeten stickstoffhaltigen Produkte $\dot{n}_{aus,N}$ (Gleichung 4.3) und wird für jede Komponente nach Gleichung 4.4

mit dem entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten v_i gewichtet. Der Ammoniak- und Sauerstoffumsatz wird nach Gleichung 4.5 beziehungsweise 4.6 berechnet.

$$\dot{n}_{aus,N} = \dot{n}_{aus,NO} - \dot{n}_{ein,NO} + \dot{n}_{aus,NO_2} - \dot{n}_{ein,NO_2} + 2 (\dot{n}_{aus,N_2O} - \dot{n}_{ein,N_2O}) + 2 (\dot{n}_{aus,N_2} - \dot{n}_{ein,N_2}) \quad (4.3)$$

$$S_i = \frac{v_i (\dot{n}_{aus,i} - \dot{n}_{ein,i})}{\dot{n}_{aus,N}} \quad \text{mit } v_i = \begin{cases} 1 \text{ für NO, NO}_2 \\ 2 \text{ für N}_2, \text{N}_2\text{O} \end{cases} \quad (4.4)$$

$$X_{NH_3} = \frac{\dot{n}_{ein,NH_3} - \dot{n}_{aus,NH_3}}{\dot{n}_{ein,NH_3}} \quad (4.5)$$

$$X_{O_2} = \frac{\dot{n}_{ein,O_2} - \dot{n}_{aus,O_2}}{\dot{n}_{ein,O_2}} \quad (4.6)$$

4.6 CFD-Modellierung idealisierter Katalysatorgeometrien

Wie in Kapitel 4.3 und 4.4 beschrieben, wird im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz einer Katalysatormodellgeometrie, hier einer Platin/Rhodium-Scheibe, in einem Laborreaktor untersucht. Neben der experimentellen Untersuchung soll festgestellt werden, ob sich das Strömungsfeld dieser Katalysatorgeometrie gegenüber den industriell angewandten Netzkatalysatoren vereinfacht beschreiben lässt. Die numerische Untersuchung des stationären Strömungsfelds sowie dessen Einfluss auf die Reaktionen am Scheibenkatalysator wird mittels *CFD* untersucht. Ziel ist hierbei unter anderem, einen geeigneten *in-situ* Messpunkt am Scheibenkatalysator im vorhandenen Laborreaktor zur Untersuchung von Katalysatornetzen zu finden und festzulegen [Rei2018].

CFD-Simulation

Um den Modellkatalysator beschreiben zu können, wird das System als Katalysatorscheibe in einem Rohreaktor betrachtet. Dieses System wird in ein *CFD*-Modell überführt und mit einem implementierten Oberflächenreaktionsmechanismus gelöst. Zusätzlich zu den Grundgleichungen der *CFD*, den dreidimensionalen NAVIER-STOKES-Gleichungen, die die Erhaltung von Masse, Energie und Impuls beschreiben, müssen weitere Gleichungen miteinbezogen werden, die die Erhaltung der Masse für jede auftretende Spezies und deren chemischen Reaktionen mit ihrer entsprechenden Kinetik beschreiben. Zusätzlich werden Näherungen wie die *mean-field*-Näherung eingesetzt, um die Verteilung von Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche zu beschreiben [Weh2016]. Die sich hierdurch ergebende, gekoppelte, partielle, nichtlineare Differentialgleichung wird mittels numerischer Mathematik und Algorithmen in speziellen Programmen gelöst [Flu2011, Scw2013, Fer2002].

Zum Einsatz kommt die Software *Fluent* von ANSYS (Version 18.0), die auf einem Server mit integriertem *Intel Core* Prozessor i7-4930 (6 Kerne getaktet auf 3,4 GHz, 64 GB Arbeitsspeicher) installiert ist. Durch Hyperthreading werden dabei aus jedem Kern zwei logische Kerne, was es ermöglicht, auf 12 Kernen zu rechnen. Nach Beendigung der Rechnung werden die Ergebnisse mit dem zusätzlich im Softwarepaket von ANSYS enthaltenen Programm *CFD-Post* weiterbearbeitet.

Um die Strömung in der untersuchten Geometrie beschreiben zu können, werden die Grundgleichungen zur Massen-, Impuls- und Energieerhaltung verwendet, wie sie im Folgenden dargestellt sind [Haa2022a, Haa2022].

Die Massenerhaltung kann allgemein durch die Dichte ρ , den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{u} und den NABLA-Operator ∇ ausgedrückt werden (Gleichung 4.5).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4.5)$$

Unter Annahme, dass es sich um ein inkompressibles Fluid handelt, kann Gleichung 4.5 zu 4.6 vereinfacht werden.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.6)$$

Im inkompressiblen Fall kann die Impulserhaltung durch Gleichung 4.6 ausgedrückt werden, wobei Δ der LAPLACE-Operator ist und $(\nabla \cdot \nabla)$ entspricht.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} \quad (4.5)$$

Die Energieerhaltungsgleichung besteht aus der Wärmeleitfähigkeit λ , dem Vektor des diffusiven Massenstroms der Spezies i , \mathbf{J}_i^m und einem Energiequellterm \dot{S}_h . T ist die absolute Temperatur des Fluids. Die Fluidenthalpie h wird, wie in Gleichung 4.8 gezeigt, aus den Enthalpien der einzelnen Spezies h_i berechnet.

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)h = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot \left(\sum_i h_i \mathbf{J}_i^m \right) + \dot{S}_h \quad (4.7)$$

$$h = \sum_i \omega_i h_i \quad \text{mit} \quad h = \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT' + h_i(T_{ref}) \quad (4.8)$$

In Gleichung 4.8 ist $c_{p,i}$ die spezifische Wärmekapazität der Komponente i , ω_i der Massenanteil der Komponente i .

Die Speziestransportgleichung wird in 4.9 gezeigt. Hierin ist \dot{S}_i der Quellterm der Spezies i .

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i^m + \dot{S}_i \quad (4.9)$$

Für den inkompressiblen Fall kann ρ als konstant angenommen werden und lässt sich somit durch das ideale Gasgesetz beschreiben (Gleichung 4.10).

$$\rho = \frac{p \bar{M}}{RT} \quad (4.10)$$

Hierin ist R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere molare Masse des Gasgemischs.

Simulierter Teil des Reaktors mit Modellkatalysator

Modelliert wird der Teil des Reaktors, in dem die Platin/Rhodium-Scheibe eingebaut in der Hülse (siehe Abbildung 4.5 und 4.8), lokalisiert ist.

Die zu modellierende Geometrie besitzt eine Rotationsachse (Achse in Flussrichtung), weshalb die Annahme einer radialsymmetrischen Strömung getroffen werden kann. Die Geometrie kann somit als 2D-Modell betrachtet werden, was wiederum die Rechenzeit positiv beeinflusst.

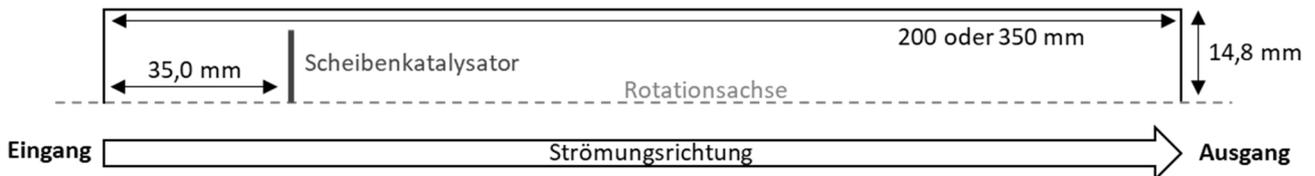


Abbildung 4.11: Radialsymmetrische 2D-Geometrie, wie sie für die Simulation des Scheibenkatalysators verwendet wird.

Die angegebenen Parameter entsprechen denen der Versuchsanlage. Hierbei ist der Durchmesser der Reaktorhülse 29,6 mm, die Länge vom Einlass in den Hülsenbereich bis zum Katalysator 35,0 mm. Als Katalysator wird die in Abbildung 4.8 beschriebene Scheibe mit einem Radius von 24 mm und einer Dicke von 2,0 beziehungsweise 0,5 mm angenommen. Aus modellierungstechnischen Gründen wird die Geometrie in zwei Längen (200 beziehungsweise 350 mm) modelliert (siehe *reverse-flow*-Problem in Kapitel 5).

Parameter und Randbedingungen der Simulation

Die Katalysatorscheibe, wie sie in Abbildung 4.8 dargestellt ist, wird als Prallkörper, an dem die Strömung aufprallt und seitlich in alle Richtungen gleichermaßen abgelenkt wird, beschrieben. Die Simulationsparameter werden passend zu diesem Fall gewählt.

ANSYS *Fluent* 18.0 ermöglicht es, dieses zweidimensionale, achsensymmetrische Strömungsfeld mithilfe eines speziellen *Solvers* zu lösen. Hierbei werden neben der Kontinuitäts-, Impuls-, und Energiegleichung auch Speziesgleichungen gelöst. Die Konvergenz der Lösung wird auf zwei Wegen überprüft, der Verfolgung der Residuen von Energie, Spezies, Kontinuität und Geschwindigkeit sowie dem Vergleich der N-Spezies im Gemisch am Strömungsein- und -ausgang.

Die Katalysatorscheibe wird als reines, festes Platin definiert, an dessen Oberfläche die Reaktionen ablaufen und hierbei sogenannte *no-slip*-Bedingungen herrschen. Die Katalysatorscheibe ist über das Temperaturfeld der Strömung um die Katalysatorscheibe mit der auf konstant 600 °C geheizten Reaktorwand gekoppelt.

Die Randbedingungen am Einlass der Domäne sind an den experimentellen Aufbau angelehnt (siehe Kapitel 4.4), wobei der Ammoniakanteil im Eduktgasgemisch 10,53 % (L L⁻¹) beträgt, der Sauerstoffanteil bei 18,79 % (L L⁻¹) liegt. Der restliche Anteil ist Stickstoff. Das Gemisch wird mit 453 K und einer Geschwindigkeit von 0,71 ms⁻¹ in den Reaktionsraum gefördert. Der Druck am Auslass beträgt 4,04 bar (abs).

Es werden sowohl die Fälle einer laminaren als auch einer turbulenten Strömung betrachtet. Im Falle der turbulenten Strömung wird diese durch ein *k- ω -SST*-Modell angenähert, wobei hier am Einlass die Turbulenzintensität auf 5 % bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,03 m festgelegt wird.

Die an der Oberfläche stattfindenden chemischen Reaktionen werden unter Verwendung des von KRÄHNERT und BAERNS [Kra2008] publizierten Mechanismus gelöst (Kapitel 2.2.2). Der Mechanismus wird jedoch leicht angepasst. Die *Platinum site density* um Faktor 10 im Vergleich zum KRÄHNERT-Mechanismus erhöht, um die Oberflächenvergrößerung durch die stattfindende Restrukturierung entsprechend widerzuspiegeln [Beg1996].

Umsatz und Selektivitätsberechnung

Die Umsatzberechnung erfolgt über die Ammoniakmassenströme sowohl im Edukt- als auch im Produktgemisch nachfolgender Gleichung:

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{\dot{m}_{\text{NH}_3,\text{inlet}} - \dot{m}_{\text{NH}_3,\text{outlet}}}{\dot{m}_{\text{NH}_3,\text{inlet}}} \quad (4.7)$$

Die Selektivitätsberechnung wird auf der Katalysatoroberfläche in differentieller Form und global in integraler Form durchgeführt. Die differentielle Selektivität ^DS basiert auf der Bildungsrate des Produkts *P* im Vergleich zur Netto-Adsorptionsrate des Reaktanten *A* an der Platinkatalysatoroberfläche. Die integrale Selektivität ^IS wird aus dem Verhältnis der molaren Ausgangsdurchsätze des gewünschten Produkts und des umgewandelten Reaktanten mit ihren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ν gemäß Gleichung (4.9) berechnet [Vog2004].

$${}^D S = \frac{|\nu_A|(\text{Bildungsrate des Produktes P})}{\nu_P(\text{Adsorptionsrate Reaktant A} - \text{Desorptionsrate Reaktant A})} \quad (4.8)$$

$${}^I S = \frac{\frac{\dot{m}_P}{M_P \nu_P}}{\frac{\dot{m}_{A,\text{Einlass}} - \dot{m}_{A,\text{Auslass}}}{M_A |\nu_A|}} \quad (4.9)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 5 dieser Arbeit werden die experimentellen Versuche, die an der Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation mit Edelmetall-Netzkatalysatoren durchgeführt wurden, diskutiert. Auswertung und Interpretation erfolgen anhand von Selektivitäten, Umsätzen und den gemessenen Temperaturen. Als Vergleichsbasis jedes durchgeführten Versuchs kommt ein Standardtest zum Einsatz. Gleichzeitig dient dieser Versuch dazu, die Reproduzierbarkeit der Messung auch innerhalb einer längeren Versuchsreihe, sicherzustellen.

Um die Methode der laborskaligen Untersuchung der Ammoniakoxidation, beginnend bei Parametervariationen über die Analyse des Einflusses der Katalysatorgeometrie bis hin zur Analyse des Einflusses des einzelnen Drahtes, zu beschreiben, liegt der Fokus dieser Arbeit auf entsprechenden Versuchsreihen, die genau dies untersuchen.

Beginnend mit der Analyse des Einflusses von Reaktionsparametervariationen zwischen einzelnen Versuchen und innerhalb einer Versuchsreihe, wird der Einfluss von Variationen geometrischer Netzkatalysatoreigenschaften untersucht. Hierbei liegt das Augenmerk neben der eigentlichen Einzelnetzgeometrie auch auf dem Gesamtaufbau eines Netzkatalysatorpakets. Zuletzt wird untersucht, wie sich eine Modifikation des spezifischen Rhodiumgehalts in der Drahtlegierung auf die Effizienz eines Katalysators auswirkt.

Sowohl die durchgeführten Versuche als auch die gewählten Reaktionsparameter können Kapitel 4.4 entnommen werden.

5.1 Untersuchung von Katalysatornetzen unter industriellen Bedingungen

5.1.1 Standardtest - Reproduzierbarkeit und Validierung

Der Standardtest wird immer unter gleichen Reaktionsbedingungen und mit dem gleichen Netztyp durchgeführt (siehe Kapitel 4.2 und 4.4). Er dient zum einen als Vergleichsbasis, um durchgeführte Versuchsreihen einordnen zu können. Zum anderen dazu, die eingesetzte Analytik (Kapitel 4.5) zu prüfen und um insbesondere nach Neukalibrierungen eine Reproduzierbarkeit gleicher Versuchsparameter sicherstellen zu können.

In [Sch2017] und [Hey2018] wird gezeigt, dass die Wahl des Katalysatornetzes, benutzt oder unbenutzt, wichtig für die Reproduzierbarkeit ist. Lediglich ein neues Netz garantiert, dass die Ergebnisse zwischen Einzelversuchen reproduziert werden können. Wie in Tabelle 4.1 beschrieben, dient ein gestricktes Platin/Rhodium-Katalysatornetz als Standardtyp. Die Drahtlegierung besteht aus 95 % (g g^{-1}) Platin und 5 % (g g^{-1}) Rhodium. Der Drahtdurchmesser beträgt $76 \mu\text{m}$. Eingesetzt werden acht Netzlagen. Die Reaktionsparameter entsprechen denen aus Tabelle 4.6.

Ergebnisse des Standardversuchs

Zunächst wird ein Einzelversuch diskutiert und der gemessene Umsatz, die Selektivitäten sowie die gemessene Temperatur vor und hinter dem Netz dargestellt.

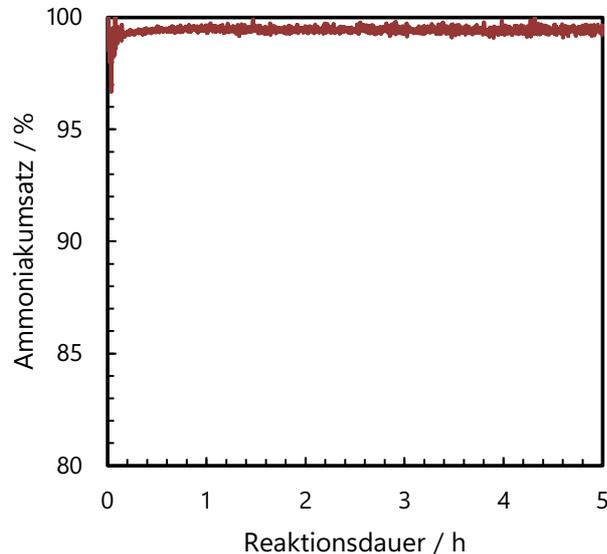


Abbildung 5.1: Ammoniakumsatzdiagramm des Standardversuchs über eine Versuchsdauer von 5 Stunden.

Die obige Abbildung zeigt den Umsatz der Ammoniakoxidation während eines Standardtests. Dieser liegt bei über 99,5 %, was als Vollumsatz angesehen werden kann. Die in Kapitel 4.5 und den Arbeiten von [Hey2018, Sch2017] beschriebene, komplexe Rechenroutine zur Bestimmung der Volumenanteile und schließlich der resultierenden Umsätze und Selektivitäten führt durch die hohe Anzahl an Kreuzintensitäten dazu, dass ein geringer Teil des Ionenstroms des gebildeten Wassers als Ionenstrom von nicht umgesetztem Ammoniak angerechnet wird. Da dieser Anteil jedoch verhältnismäßig gering ist, ist er für die weitere Auswertung der durchgeführten Versuche nicht von Relevanz. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche an Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren zeigen einen Vollumsatz.

Bei der Untersuchung des ausgewählten Netzes für den Standardversuch liegt die Lachgasselektivität bei etwa 1 % (siehe Abbildung 5.2). Es wird deutlich, dass bis zur Erreichung einer konstanten Selektivität, eine gewisse zeitliche Einfahrphase benötigt wird. Durchschnittlich stellt sich diese nach etwa drei Stunden Reaktionsdauer ein – abhängig davon, ob innerhalb eines Versuchs Reaktionsparameter variiert oder konstant gehalten werden.

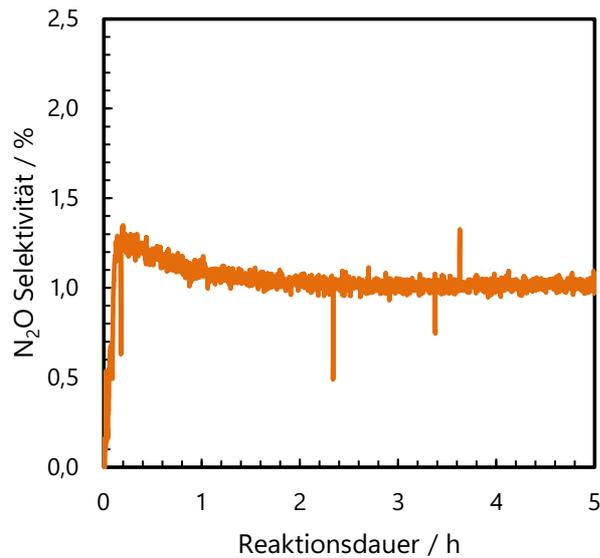


Abbildung 5.2: Resultierende N_2O -Selektivität eines Standardversuchs unter den in Tabelle 4.6 beschriebenen Bedingungen. Eingesetzt wurde ein Stricknetz, wie es in Tabelle 4.1 beschrieben ist.

Das beschriebene Einfahrverhalten lässt sich gleichermaßen in der Messung der Stickoxide feststellen. Auch hier stellt sich nach etwa drei Stunden ein konstanter Wert ein.

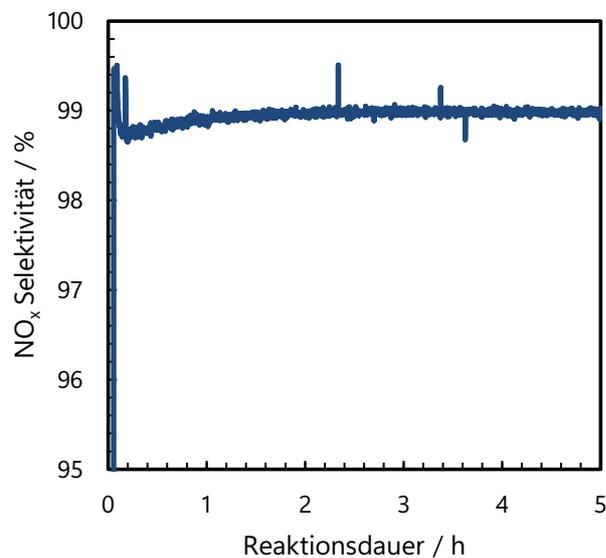


Abbildung 5.3: Resultierende NO_x -Selektivität eines Standardversuchs unter den in Tabelle 4.6 beschriebenen Bedingungen. Eingesetzt wurde ein Stricknetz, wie es in Tabelle 4.1 beschrieben ist.

Die obigen beiden Abbildungen zeigen die Selektivitäten der bestimmten N-Spezies, die während der Reaktion gebildet werden. Eine Selektivität hin zum Stickstoff kann nicht bestimmt werden. Grund hierfür ist die Tatsache, dass es sich beim Reaktionsmedium um reine, getrocknete und gefilterte

Druckluft und Ammoniak handelt. Die Druckluft besteht im Mittel aus 78 % Stickstoff, was es erschwert, die geringe gebildete Menge N_2 , die während der Ammoniakoxidation gebildet wurde, zu detektieren und zuzuordnen.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ist es in der Laboranlage zur Untersuchung von Netzkatalysatoren möglich, die während der Reaktion auftretenden Temperaturen vor und hinter dem Katalysatornetz zu bestimmen. Folgende Abbildung zeigt die Temperaturen, die während eines Standardtests gemessen werden. Aufgetragen sind sowohl die Temperatur vor dem Netz als auch dahinter. Bei der Diskussion der Temperaturen muss berücksichtigt werden, dass die Messstellen sich jeweils in einem Abstand von 10 mm vor und hinter dem eingebauten Katalysator befinden. Dies wirkt sich auf die gemessenen Temperaturen aus.

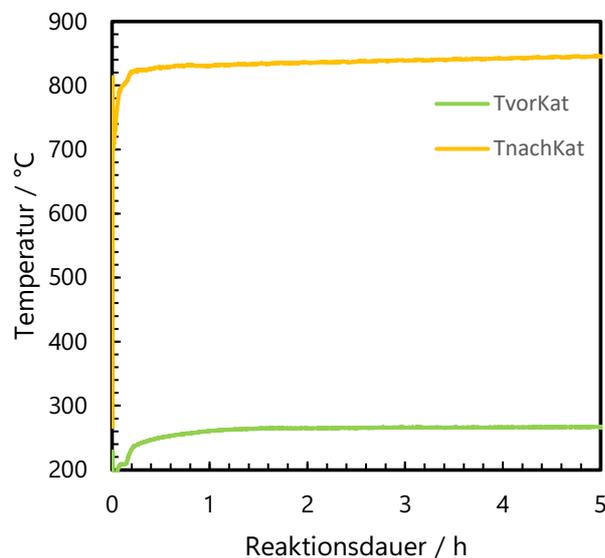


Abbildung 5.4: Temperaturen vor und nach dem Katalysatornetz in Abständen von 10 mm zum Netzkatalysator.

Unter Standardbedingungen, das heißt bei einer Reaktion von 10,53 % ($L L^{-1}$) Ammoniak in Luft und einer Vorheiztemperatur von 180 °C, wird eine adiabatische Temperaturerhöhung von etwa 895 °C erwartet [Thi2000, Hat2008]. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Messspitze des Thermoelements in einer Entfernung von 10 mm hinter dem Katalysatornetz befindet, sind die im Standardtest gemessenen etwa 850 °C somit ein realistischer Wert.

Reproduzierbarkeit des Standardtests

Im vorherigen Abschnitt werden die Ergebnisse für Selektivitäten, Umsätze und gemessene Temperaturen des Standardtests aufgezeigt und diskutiert. In diesem Abschnitt soll nun die Reproduzierbarkeit des Standardtests bewertet werden.

Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, wird für die Analyse des Produktgasgemischs ein *online*-Massenspektrometer verwendet, das die Ionenströme, die für die komplexe Auswertungswertungsroutine benötigt werden, komponentenaufgelöst detektiert. Diese Analytik muss in regelmäßigen Abständen kalibriert werden (genutzte Kalibriergase, siehe Anhang, Tabelle A.1), um wieder passend auf die sich im zeitlichen Verlauf ändernden Konstitutionen der elektrischen Bauteile, wie beispielsweise des Sekundärelektronenvervielfachers, eingestellt zu werden.

Nach Abschluss des Kalibrierprozederes ist es nötig, die neue Kalibrierung mittels Standardtest zu validieren. Um Vergleichbarkeit der Messungen zwischen den Kalibrierungen zu erlangen, müssen die Ergebnisse der durchgeführten Standardtests reproduzierbar sein. Besonderes Augenmerk liegt hierbei, neben der Bildung von Stickoxiden, auf der Entstehung von Lachgas. Lachgas wird zwar lediglich in geringen Konzentrationen während des Ammoniakoxidationsprozesses gebildet [Thi2000, Hat2008], steht aber gleichzeitig im industriellen Maßstab als Kostentreiber im Fokus. Umso herausfordernder und wichtiger ist es, dass die eingesetzte Analytik und in diesem Zusammenhang auch die Rechenroutine in der Lage ist, die geringe Lachgasselektivität repräsentativ zu bestimmen.

Im Folgenden sind Standardversuche nach durchgeführter Kalibrierung aufgetragen. Nach jeder Kalibrierung wird ein Satz von drei Standardversuchen zum Test der Reproduzierbarkeit durchgeführt.

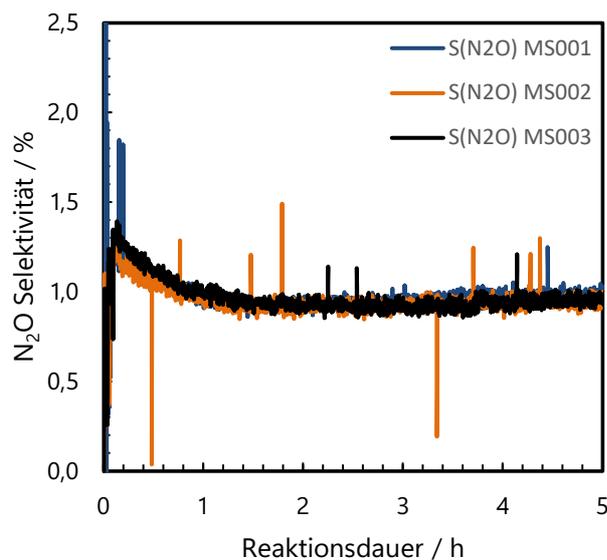


Abbildung 5.5: Gemessene N₂O-Selektivitäten der Standardversuche MS001-003. Gezeigt sind drei aufeinander folgende Versuche nach einer Kalibrierung.

Abbildung 5.5 zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Versuchen MS001 – 003 (die Versuchsbezeichnung MSXXX wurde zur Versuchszuordnung während der Durchführung der hier diskutierten Arbeit gewählt. Gleichzeitig gibt sie die tatsächliche Reihenfolge der Versuchsdurchführungen an).

Zu erkennen sind aus dem Verlauf der Graphen hervortretende Messwerte. Es handelt sich hierbei um elektronische Artefakte, die während der Ionenstrommessung des Massenspektrometers zustande kommen. Grund hierfür können bereits geringfügige Ungleichheiten in der elektronischen Stromversorgung sein.

Neben der Reproduzierbarkeit innerhalb einer Versuchsreihe nach erfolgter Kalibrierung ist es wichtig, auch deren Langzeitstabilität zu prüfen, um hierdurch die Verlässlichkeit der erhaltenen Ergebnisse sicherzustellen. In folgender Abbildung ist sowohl die Versuchsreihe von Standardtests nach der Kalibrierung (MS001 - 003) als auch ein Standardtest gezeigt, der in einem Abstand von neun Versuchen (entspricht in diesem Fall etwa einem Zeitraum von einem Monat) durchgeführt wurde.

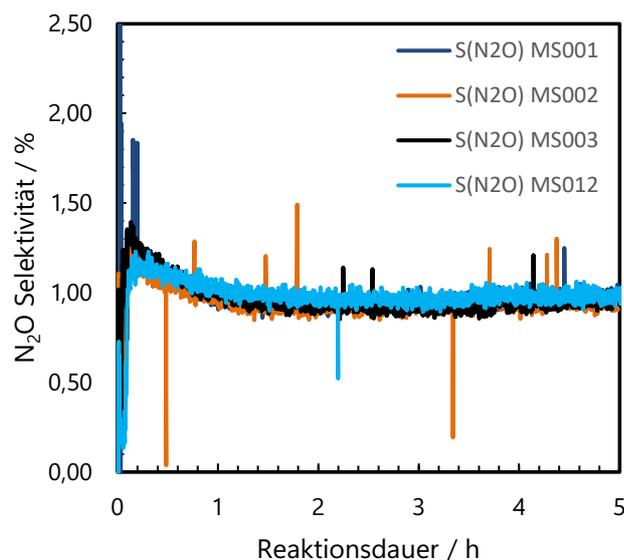


Abbildung 5.6: N₂O-Selektivitäten der Standardtests MS001-003 (direkt zeitlich aufeinander folgend) und MS012.

Die im Standardversuch MS012 N₂O-Selektivität ist sehr gut vergleichbar mit der in MS001 – 003 gemessenen. Fast identisch zu der Versuchsreihe MS001 – 003 ist auch das Einlaufverhalten bis hin zum konstanten Wert. Der Versuch zeigt somit, dass auch nach längerer Zeit von einer stabilen Kalibrierung ausgegangen werden kann, die repräsentative Werte liefert. Dennoch wird im Rahmen dieser Arbeit ein Kalibrierintervall von 2 - 3 Monaten eingehalten und die Kalibrierung zusätzlich alle 4 Wochen mit einem Standardtest überprüft.

Neben den vergleichbaren Ergebnissen innerhalb eines Kalibrierintervalls ist es wichtig, dass auch zwischen den Neukalibrierungen eine Reproduzierbarkeit sichergestellt werden kann. Aus diesem Grund werden in folgender Abbildung die Standardversuchsreihen nach zwei zeitlich versetzt stattfindenden Kalibrierungen des Quadrupol-Massenspektrometers miteinander verglichen.

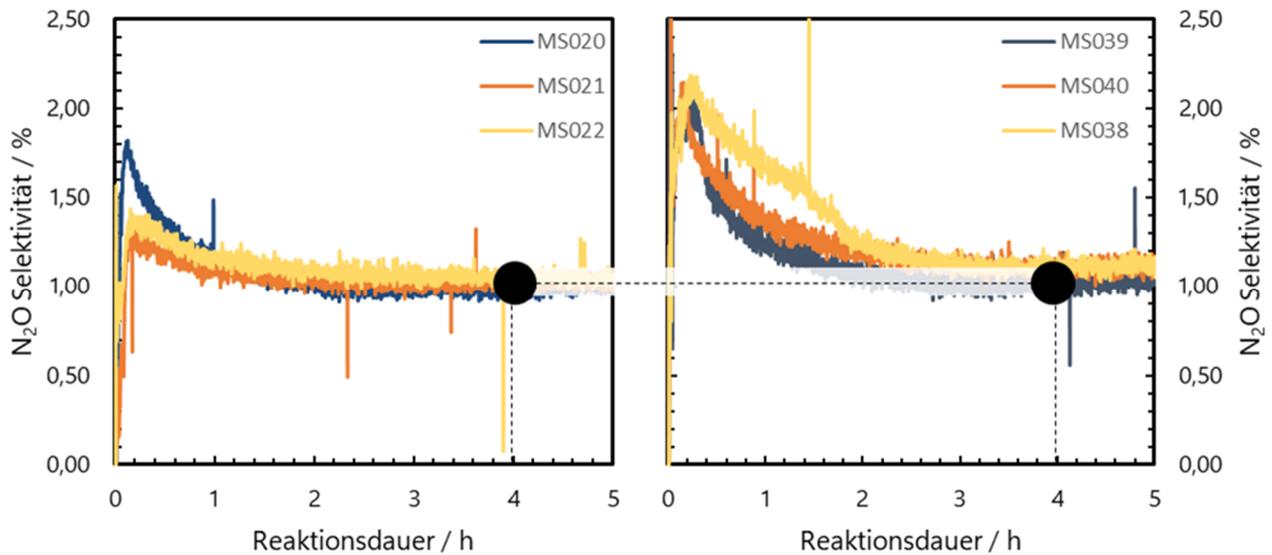


Abbildung 5.7: Vergleich der Standardversuchsreihen (MS020 - 022 & MS038 - 040) nach zwei zeitlich versetzten Kalibrierungen des Quadrupol-Massenspektrometers.

Abbildung 5.7 bestätigt Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zwischen zwei zeitlich getrennt voneinander durchgeführten Kalibrierungen. Wichtige Voraussetzung hierfür ist, wie bereits erwähnt, derartige Reproduktionstests stets mit neuen, unbenutzten Netzen durchzuführen.

Zusammenfassung der Ergebnisse - Reproduzierbarkeit des Standardtests

Mit dem verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer und schließlich auch der komplexen Rechenroutine ist es möglich, reproduzierbare Ergebnisse bei der Untersuchung der Ammoniakoxidation in der in dieser Arbeit beschriebenen Laboranlage zu erhalten. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei gleichbleibenden Reaktionsparametern und mit Einsatz desselben, ungebrauchten Katalysatornetztyps repräsentative und vor allem vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Dies macht die Laboranlage zu einem wertvollen Werkzeug in der Untersuchung des Einflusses von sowohl Reaktions- als auch Katalysatorparametern auf Selektivitäten, Umsätze und Temperaturen.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse bieten somit die Grundlage für weiterführende Untersuchungen und repräsentative Auswertungen von Netzkatalysatoren und Vollumsatzbedingungen.

5.1.2 Einfluss von Reaktionsparametern

In den Arbeiten von [Sch2017] und [Hey2018] werden bereits erste Parametervariationen an der Anlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation beschrieben. Neben der Variation der Vorheiztemperatur T_{in} , des Ammoniakanteils $\varphi(NH_3)$, und des Drucks p , wurde auch die Strömungsgeschwindigkeit u variiert. Zwar ließen sich diese Versuche in Einzeltests problemlos durchführen und spiegeln in der Auswertung durchaus die auch im industriellen Maßstab beobachteten Trends wider, jedoch stellte sich darüber hinaus die Frage, inwiefern ein Netzkatalysator und die resultierenden Ergebnisse auf eine Parametervariation innerhalb eines Versuchs reagiert. Eine derartige Variation spiegelt nicht zuletzt auch die Realität in industriellen Anlagen wider. Je nach Säurebedarf werden unter Umständen Reaktionsparameter variiert, um die Produktion zu erhöhen oder zu drosseln.

Des Weiteren können Parametervariationen und die daraus resultierenden Ergebnisse genutzt werden, um mittels geeigneter Datenanalysemethoden komplexe Zusammenhänge von Reaktionsparametern zu erforschen und zu verstehen. Dies kann zukünftig beziehungsweise mittel- bis langfristig dazu dienen, die Effizienz von Katalysatoren durch angepasste Parameter zu erhöhen.

In dieser Arbeit wird erstmalig eine Parametervariation an Platin/Rhodium-Netzgeometrien in der Laboranlage innerhalb eines Versuchs durchgeführt. Variiert wird neben dem Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} , der Ammoniakvolumenanteil $\varphi(NH_3)$, der Reaktionsdruck p sowie die Vorheiztemperatur T_{in} . Die genauen Parameter sind Tabelle 4.6 zu entnehmen. Zur Abdeckung eines möglichst großen Temperaturbereichs, wird die Vorheiztemperatur bis auf 350 °C angehoben. Es muss deshalb jedoch sichergestellt werden, dass keine Nebenreaktionen in der Vorheizstrecke auftreten. Die hierfür speziell entwickelte, getrennte Vorheizung von Ammoniak und Luft erfüllt genau diesen Zweck, sodass die Eduktgase erst unmittelbar vor dem Katalysator, im statischen Mischer, aufeinandertreffen. Die modifizierte Eduktvorheizung ist in Kapitel 4.1, Abbildung 4.2 beschrieben.

Besonderes Augenmerk wird in der Diskussion der Daten auf die Entstehung von Distickstoffmonoxid (N_2O) gelegt, weshalb die Ergebnisse und Zusammenhänge mit den Reaktionsparametern vor allem anhand der Lachgasselektivität betrachtet werden. Neben $S(N_2O)$ spielen vor allem die Temperaturen vor und nachdem dem Katalysator eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der erhaltenen Daten.

Zur einfacheren Einordnung der Ergebnisse werden zu jedem Graphen noch einmal die Werte der variierten Parameter aufgeführt. Die Werte entsprechen hierbei den tatsächlich gemessenen Werten. *RO* steht hier für *Run Order* und gibt die Reihenfolge der Parametervariationen vor (im Folgenden wird *RO* als Abkürzung für *Run Order* verwendet).

Tabelle 5.1: Parameterübersicht der *RO* 1 - 5. Zusätzlich die Parameter eines Standardversuchs.

Run Order (RO)	Standard	1	2	3	4	5
Volumenstrom / L h ⁻¹	1140,00	1035	1056	1056	1037	1056
φ_{NH_3} / %	10,53	8,00	11,00	11,00	9,50	8,00
Druck / bar	4,05	4,4	3,04	3,04	4,05	3,04
Vorheiztemperatur / °C	190,00	340,00	47,00	157,00	192,00	224,00

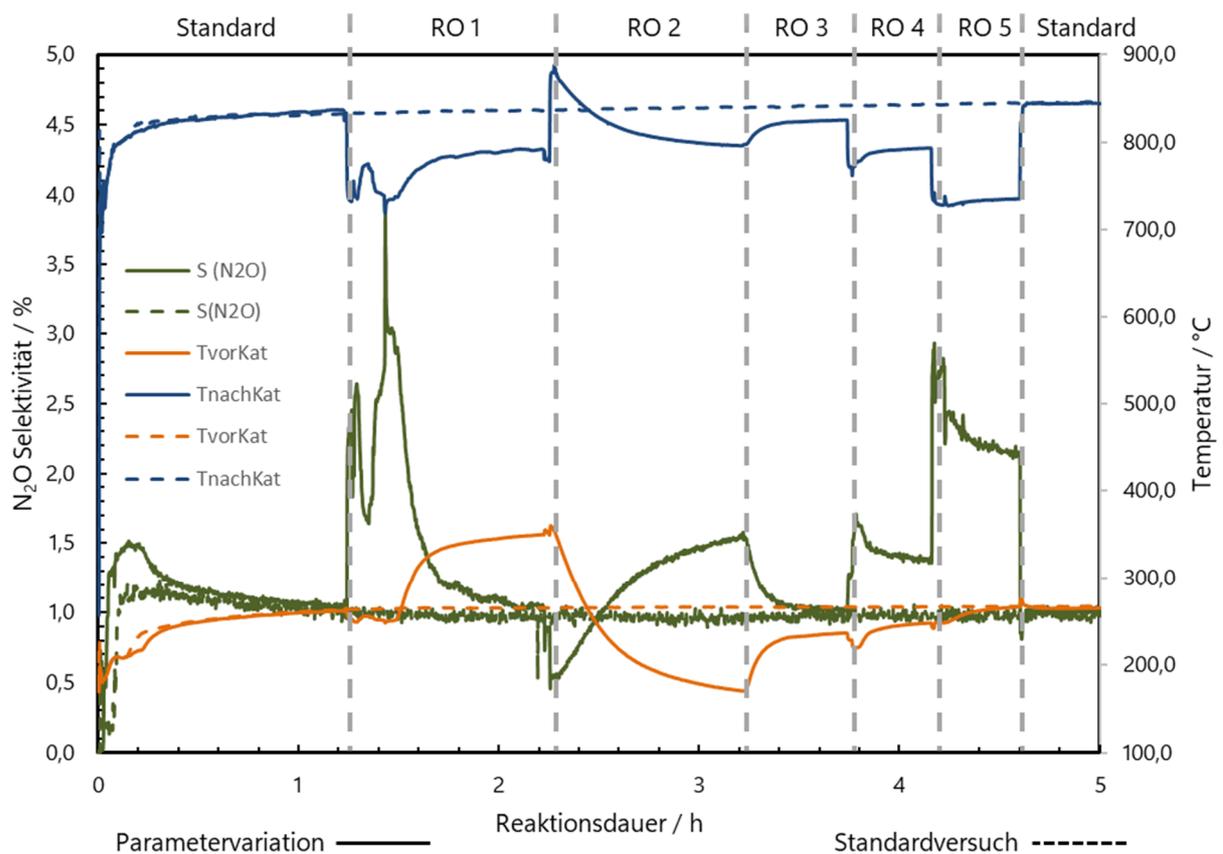


Abbildung 5.8: Ergebnisse der Parametervariation von *RO* 1 bis *RO* 5. Als Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse eines Standardtests aufgeführt.

Jede Versuchsreihe beziehungsweise Parametervariation wird unter den Bedingungen eines Standardtests begonnen und endet auch unter ebendiesen. In oben gezeigter Abbildung sind zusätzlich zu den Ergebnissen der Parametervariation, die Ergebnisse eines Standardtests, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, aufgetragen. Diese dienen dem direkten Vergleich von Variation und Standard. Nachdem die Reaktion zunächst unter Standardbedingungen gestartet wurde und für etwa 70 Minuten eingelaufen ist, erfolgt erstmalig die Variation von Volumenstrom, Ammoniakvolumenanteil, Druck und Vorheiztemperatur. *RO* 1 zeigt einen sprunghaften Abfall der Temperatur nach dem Katalysator ($T_{nachKat}$,

nachfolgend vereinfacht als Netztemperatur bezeichnet), während die N_2O -Selektivität rapide ansteigt. Die Temperatur vor dem Katalysator (bezeichnet als T_{vorKat}) verändert sich zunächst kaum. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Netztemperatur zu steigen, was sich sowohl in der Lachgasselektivität als auch in der Temperatur vor dem Katalysator widerspiegelt. Die Verläufe von Selektivität und Temperatur zeigen, dass das Anlagensystem (Heizschnüre der Vorheizung, Regelung und Stabilisierung der *MFC*, Einregelung des Drucks) nach einer Parametervariation eine gewisse Stabilisierungsphase benötigt, um wieder konstante Werte zu liefern. Aus diesem Grund wird in der weiteren Ergebnisdiskussion immer der gemittelte Wertesatz der letzten fünf Minuten zu Interpretationszwecken genutzt. Für die *RO* 1 – 5 sind die Mittelwerte der Temperaturen und Selektivitäten in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.2: Mittelwerte der letzten fünf Minuten der *RO* 1 - 5.

Run Order (<i>RO</i>)	Standard	1	2	3	4	5
Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) / °C	265,2	349,3	171,8	236,0	247,3	265,7
Temperatur hinter dem Katalysator ($T_{nachKat}$) / °C	844,4	791,3	796,5	825,1	793,0	735,1
N_2O -Selektivität (S_{N_2O}) / %	1,0	1,1	1,6	1,0	1,4	2,2

RO 1 zeigt eine Veränderung der Temperaturen sowohl vor als auch nach dem Katalysatornetz. Die höhere Vorheiztemperatur von 340,0 °C führt zu einer fast identischen Temperatur vor dem Katalysator. Trotz der höheren Eingangstemperatur schlägt sich der geringere Ammoniakanteil direkt in der Netztemperatur nieder. Diese ist in etwa 55 °C kälter als in einem Standardversuch beobachtet. Der Effekt von höherer Vorheiztemperatur bei gleichzeitig geringerem Ammoniakanteil auf die Lachgasselektivität gleicht sich in etwa aus. Die Selektivität erhöht sich bei diesem Parametersatz um 0,1 % im Vergleich zum Standardversuch.

RO 2 wird bei einem geringeren Druck und geringerer Vorheiztemperatur, dafür jedoch mit einem höheren Ammoniakanteil gefahren als der Standardversuch. Der geringere Druck sollte zu einer geringeren Lachgasselektivität führen, die niedrigere Vorheiztemperatur sowie der höhere Ammoniakvolumenanteil zu einer erhöhten Lachgasentstehung [Hec1982, Per2003]. Tatsächlich zeigt sich in *RO* 2, dass der Einfluss von höherem $\varphi(NH_3)$ und niedrigerer Vorheiztemperatur von nur 47,0 °C überwiegt und die $S(N_2O)$ im Vergleich zum Standardversuch somit 0,6 % höher ist.

RO 3 entspricht im Parametersetup *RO* 2. Allerdings ist die Vorheiztemperatur 110 °C höher gewählt als in *RO* 2. Wie zu erwarten, wirkt sich dies direkt auf die Netztemperatur aus, die in etwa 30 °C höher ist als in *RO* 2. Die Lachgasselektivität wird hiervon stark beeinflusst und sinkt um 0,6 % auf einen dem Standardversuch identischen Wert. Diese Beobachtung ist insofern interessant, als dass eine identische Selektivität über zwei sehr diverse Parametersetups erlangt werden kann. Es darf jedoch gleichermaßen nicht außer Acht gelassen werden, dass zwar die identische Selektivität erreicht wird, sich die *RO*s allerdings stark in ihrem Ammoniakdurchsatz unterscheiden, was wiederum im industriellen Maßstab zu unterschiedlichen Produktionskapazitäten führen würde [Per2003].

Bei RO 4 handelt es sich, wie im späteren Verlauf auch bei RO 8 und RO 12, um die in der Testreihe eingebauten Wiederholversuche. Diese werden zum Schluss des Abschnitts als Einheit noch einmal genauer diskutiert.

RO 5 ist in dieser ersten Testreihe der vorletzte Versuch bevor die Parameter wieder auf die des Standardversuchs eingestellt werden. RO 5 wird mit ähnlichen Parametern wie RO 3 und RO 2 durchgeführt. Im Vergleich jedoch mit 3,0 % ($L L^{-1}$) weniger Ammoniak dafür mit einer Vorheiztemperatur von 224,0 °C. Die gemessene Temperatur vor dem Katalysator ist im Vergleich zu RO 4 etwa 18,0 °C höher. Durch den wesentlich geringeren Ammoniakvolumenanteil fällt jedoch die Netztemperatur auf 735,1 °C ab. Dies spiegelt sich direkt in der $S(N_2O)$ wider, die hierdurch stark ansteigt und mit einem Mittelwert der letzten 5 Minuten von 2,2 % den höchsten Wert in dieser Reihe zeigt. Der Einfluss einer niedrigeren Netztemperatur ist somit signifikant hoch im Vergleich zum Einfluss der Vorheiztemperatur und des Drucks. [Hec1982, Per2003]

Zuletzt werden die Standardparameter eingestellt und das System wieder für etwa eine halbe Stunde einlaufen gelassen. Die letzten 5 Minuten der Versuchsreihe zeigen wieder identische Werte zum Standardversuch. Diese letzte Parametervariation erbringt den Beweis, dass ein Edelmetall-Netzkatalysator in der Ammoniakoxidation reversibel arbeitet und, vorausgesetzt die Anlage wird innerhalb einer Versuchsreihe nicht abgefahren, Ergebnisse, selbst nach vielfältiger Änderung der Reaktionsparameter, reproduziert.

Wie die erste Versuchsreihe wird auch die zweite unter Standardbedingungen begonnen. Es folgen Variationen (RO 6 – RO 10) wie in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Parameterübersicht der RO 6 - 10. Zusätzlich die Parameter eines Standardversuchs.

Run Order (RO)	Standard	6	7	8	9	10
Volumenstrom / $L h^{-1}$	1140	632	1050	1037	632	1707
φ_{NH_3} / %	10,53	8,00	11,00	9,50	8,00	11,00
Druck / bar	4,05	5,07	4,5	4,05	5,07	3,04
Vorheiztemperatur / °C	190	225	153	191	340	153

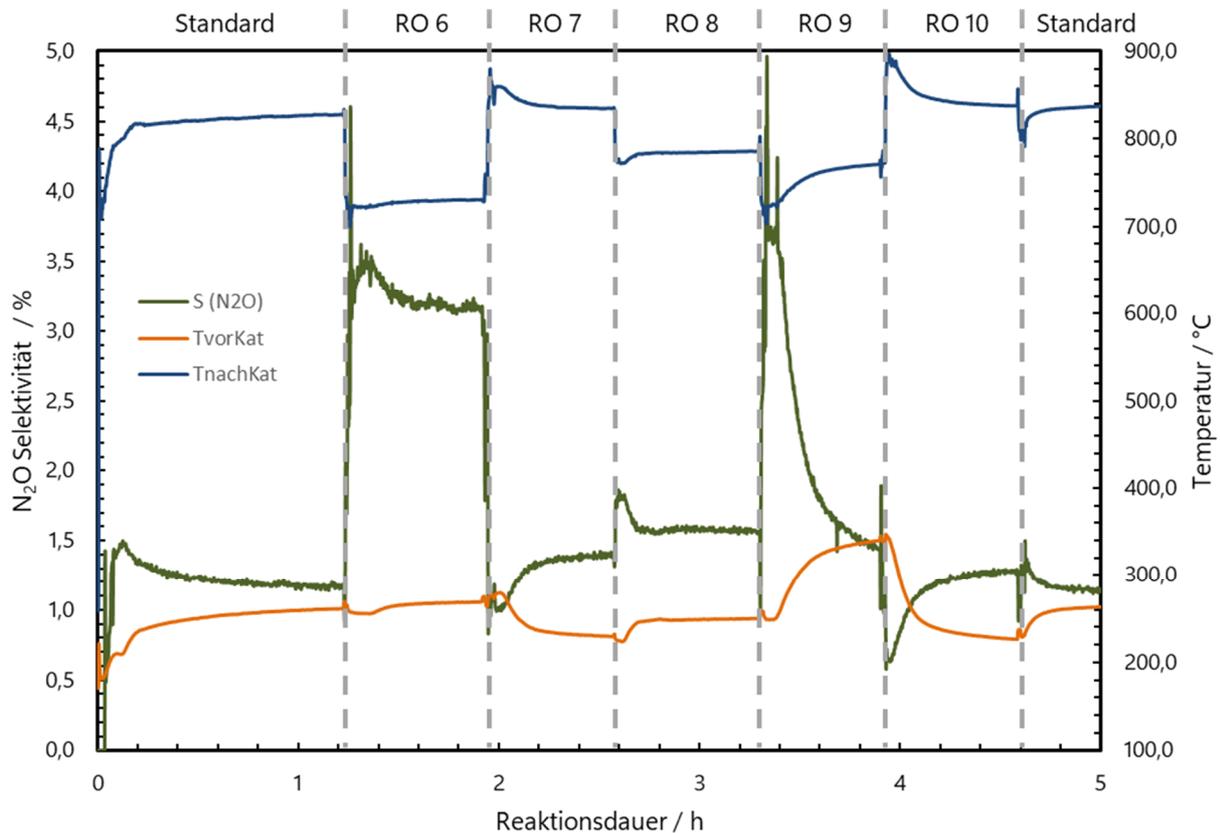


Abbildung 5.9: Ergebnisse der Parametervariation von RO 6 bis RO 10.

Nach einer etwa 70-minütigen Einlaufphase wird das Parametersetup entsprechend RO 6 eingestellt, das im Vergleich zum Standard einen stark verringerten Ammoniakvolumenanteil aufweist. Der Gesamtvolumenstrom ist trotz des um 1,02 bar höheren Drucks, mehr als 1000 L h^{-1} geringer als im Standardversuch. Die Daten zeigen, dass sich der höhere Druck und das geringere $\varphi(\text{NH}_3)$ signifikant auf die Lachgasentstehung auswirken. Grund hierfür ist die vergleichsweise geringe Netztemperatur [Hec1982]. Auch die leicht erhöhte Vorheiztemperatur von 225 °C kann diesen Trend nicht umkehren. Es resultiert eine N_2O -Selektivität von 3,2 %.

Die Verringerung des Drucks und die gleichzeitige Erhöhung des Ammoniakanteils in RO 7 resultieren in einem starken Abfall der Lachgasselektivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Netztemperatur. Nach einer Einlaufphase von etwa 30 Minuten stabilisiert sich das System. Die Temperatur vor dem Katalysator stellt sich auf etwa 230 °C ein, die Netztemperatur auf $834,9 \text{ °C}$, was mehr als 100 °C höher ist, als in RO 6. Der Einfluss von höherer Netztemperatur bei gleichzeitig geringerem Druck senkt, wie erwartet, die Entstehung von Lachgas am Netzkatalysator [Hec1982, Per2003].

Das Parametersetup von RO 8 ist wenig vergleichbar mit den bisherigen Variationen, am ehesten kann es jedoch mit dem Standardtest verglichen werden, wenn auch bei geringerem Volumenstrom und Ammoniakvolumenanteil durchgeführt. Dies spiegelt sich auch direkt in der Temperatur nach dem Katalysator (als Netztemperatur bezeichnet) wider. Der Unterschied dieser Temperatur im Vergleich

zum Standardtest ist mit mehr als 60 °C signifikant hoch. Hierbei lässt sich deutlich der Einfluss der resultierenden Netztemperatur auf die Temperatur vor dem Katalysator erkennen. Trotz vergleichbarer Vorheiztemperatur (Standardtest: 190 °C, RO 8: 192 °C) ist die resultierende Temperatur, die vor dem Katalysator gemessen wird, 15 °C geringer. Grund hierfür sind sowohl die geringere Wärmestrahlung des Katalysatorpakets, als auch die geringere Wärmemenge, die auf die Reaktorwandung übertragen wird und das Gasgemisch vor dem Katalysator aufheizt. RO 8 ist der zweite Wiederholversuch und wird somit am Ende des Abschnitts noch einmal detaillierter diskutiert.

Das Parameterset von RO 9 liefert sehr interessante Ergebnisse. Trotz des hohen Drucks und des geringen Ammoniakvolumenanteils ist die gemessene N₂O-Selektivität mit 1,5 % sogar geringer als bei RO 8, die eine 15 °C heißere Netztemperatur zeigt. RO 9 zeigt deutlich, welchen Einfluss eine hohe Vorheiztemperatur (in diesem Fall 340 °C) hat. Diese gleicht in diesem Fall sowohl den um 1 atm höheren Druck, als auch den um 1,5 % (L L⁻¹) geringeren Ammoniakvolumenanteil aus. Es resultiert eine Lachgasselektivität von 1,5 %.

RO 10 zeigt eine $S(N_2O)$ von 1,3 %, was im Vergleich zu den restlichen Ergebnissen dieser Reihe der geringste Wert ist. Grund hierfür ist das Zusammenspiel von hohem Ammoniakanteil, einer moderaten Vorheiztemperatur von 153 °C und dem geringen Druck von 3,04 bar. Es resultiert die höchste Netztemperatur der Reihe, die wiederum die geringe N₂O-Selektivität erklärt [Hec1982]. Auch diese Testreihe wird unter Standardbedingungen beendet. Es zeigen sich die erwarteten Werte für Selektivität und Temperaturen.

In folgender Tabelle sind noch einmal die Ergebnisse des Mittelwerts der letzten fünf Testminuten jeder RO dargestellt.

Tabelle 5.4: Mittelwerte der letzten fünf Minuten der RO 6 - 10.

Run Order (RO)	6	7	8	9	10
Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) / °C	269,7	230,0	249,9	339,5	227,0
Temperatur hinter dem Katalysator ($T_{nachKat}$) / °C	732,9	834,9	785,9	770,1	838,0
N ₂ O-Selektivität (S_{N_2O}) / %	3,2	1,4	1,6	1,5	1,3

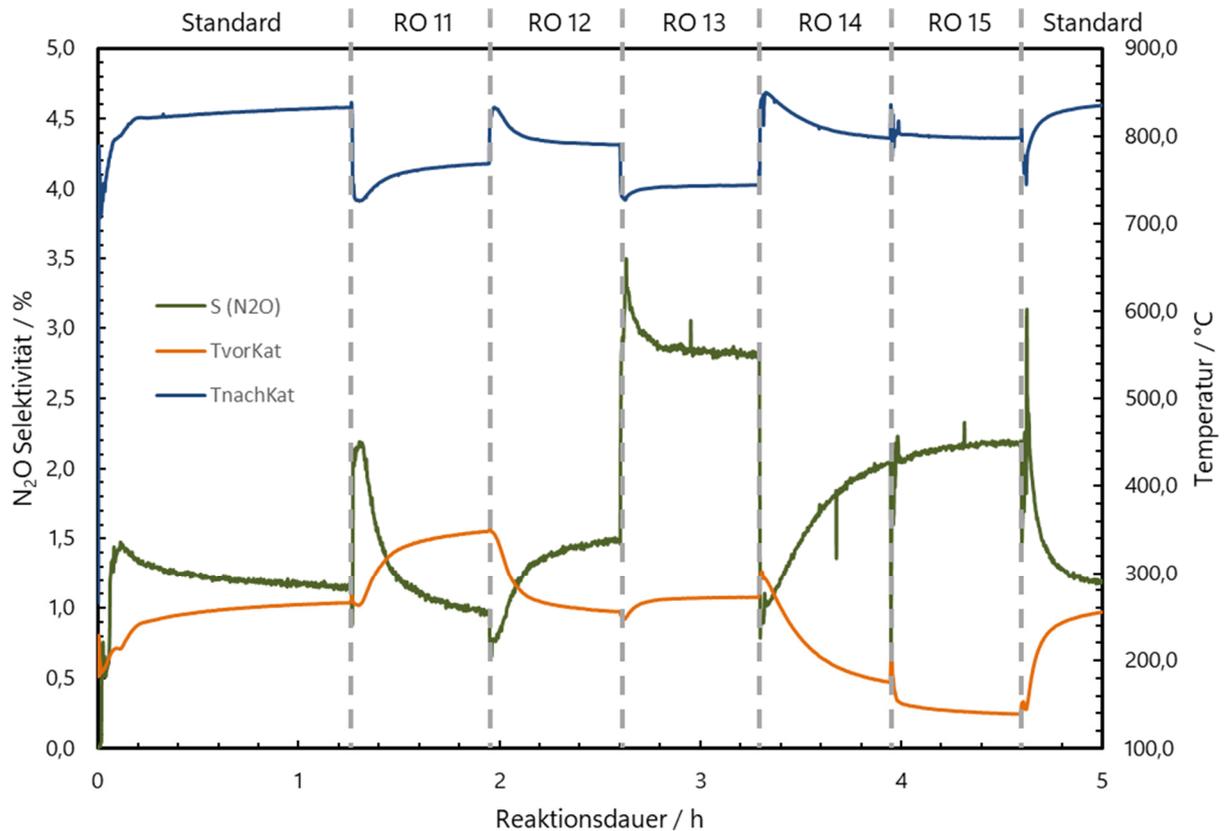


Abbildung 5.10: Ergebnisse der Parametervariation von RO 11 bis RO 15.

Tabelle 5.5: Parameterübersicht der RO 11 - 15.

Run Order (RO)	Standard	11	12	13	14	15
Volumenstrom / L h ⁻¹	1140	1056	1037	1035	632	1707
φ_{NH_3} / %	10,53	8,00	9,50	8,00	11,00	11,00
Druck / bar	4,05	3,04	4,05	4,5	5,07	3,04
Vorheiztemperatur / °C	190	343	192	227	47	40

Abbildung 5.10 zeigt die Versuchsergebnisse der dritten Testreihe der Parametervariationen RO 11 – RO 15. Bei RO 12 handelt es sich um den dritten Wiederholversuch zwischen den einzelnen Testreihen. Die gewählten Parameter der einzelnen ROs sind zur Veranschaulichung noch einmal in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Wie die beiden vorherigen Versuchsreihen wird auch die Dritte unter den Parametern eines Standardversuchs begonnen. In RO 11 folgt eine starke Erhöhung der Vorheiztemperatur auf 343,0 °C bei gleichzeitig 2,5 % (L L⁻¹) geringerem Ammoniakanteil. Der Druck ist um 1,01 bar verringert im Vergleich zum Standardtest. Die gemessene Temperatur vor dem Katalysator ist mit 347,7 °C sehr hoch und führt zusammen mit dem geringeren Druck zu einer vergleichsweise niedrigen Lachgasselektivität von 1,0 %.

Der höhere Druck und die geringere Vorheiztemperatur resultieren in RO 12 in einer Lachgasselektivität von 1,5 %. Die um etwa 22 °C höhere Netztemperatur im Vergleich zu RO 11 gleicht diesen Einfluss nicht aus.

RO 13 zeigt mit 2,8 % die höchste Lachgasselektivität innerhalb dieser Reihe. Grund hierfür ist höherer Druck von 4,5 bar und der geringe Ammoniakanteil von nur 8 % ($L L^{-1}$). Die Vorheiztemperatur von 227 °C reicht nicht aus, den Einfluss hohen Drucks und geringen $\varphi(NH_3)$ auszugleichen.

RO 14 und RO 15 sind die letzten beiden Parametervariationen bevor die Versuchsreihe unter Standardbedingungen abgeschlossen wird. Interessanterweise scheinen die beiden Parametersets passend aneinander anzuschließen. Der Verlauf beziehungsweise der Übergang von Lachgasselektivität und Temperaturen zwischen den Versuchen ist nicht abrupt, wie in den meisten anderen Versuchen, sondern fließend. Mit $S(N_2O) = 2,0\%$ in RO 14 scheint der Einfluss des hohen Drucks und der sehr niedrigen Vorheiztemperatur besonders groß zu sein. Der hohe Ammoniakanteil im Feedstrom erhöht zwar die Netztemperatur auf 798,6 °C. Dies hat in diesem Fall allerdings keinen großen Einfluss auf die Bildung von N_2O . RO 15 zeigt ein ähnliches Verhalten. Hier ist jedoch zu erkennen, dass die Laboranlage beziehungsweise die Regelung der Vorheiztemperatur eine gewisse Trägheit mit sich bringt. Durch den geringeren Druck in RO 15 wird eine sinkende Lachgasselektivität im Vergleich zu RO 14 erwartet. Dies ist allerdings nicht der Fall. Grund hierfür ist, dass zwar zu Beginn von RO 14 die Vorheizung komplett ausgeschaltet wurde, der Abkühlprozess allerdings bis zur Beendigung von RO 15 noch nicht vollends abgeschlossen war. Es zeigt sich somit, dass die Vorheiztemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Lachgasselektivität hat. Im Fall von RO 15 spiegelt sich dies in einer verhältnismäßig hohen Lachgasentstehung wider.

Auch die dritte Versuchsreihe wird, wie die ersten beiden Versuchsreihen auch, unter Standardbedingungen abgefahren. Tabelle 5.6 stellt abschließend die Mittelwerte der letzten fünf Minuten jeder Parametervariation in der dritten Versuchsreihe dar.

Tabelle 5.6: Mittelwerte der letzten fünf Minuten der RO 11 - 15.

Run Order (RO)	11	12	13	14	15
Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) / °C	347,7	256,4	272,3	177,3	139,4
Temperatur hinter dem Katalysator ($T_{nachKat}$) / °C	768,1	790,4	744,1	798,6	797,9
N_2O -Selektivität (S_{N_2O}) / %	1,0	1,5	2,8	2,0	2,2

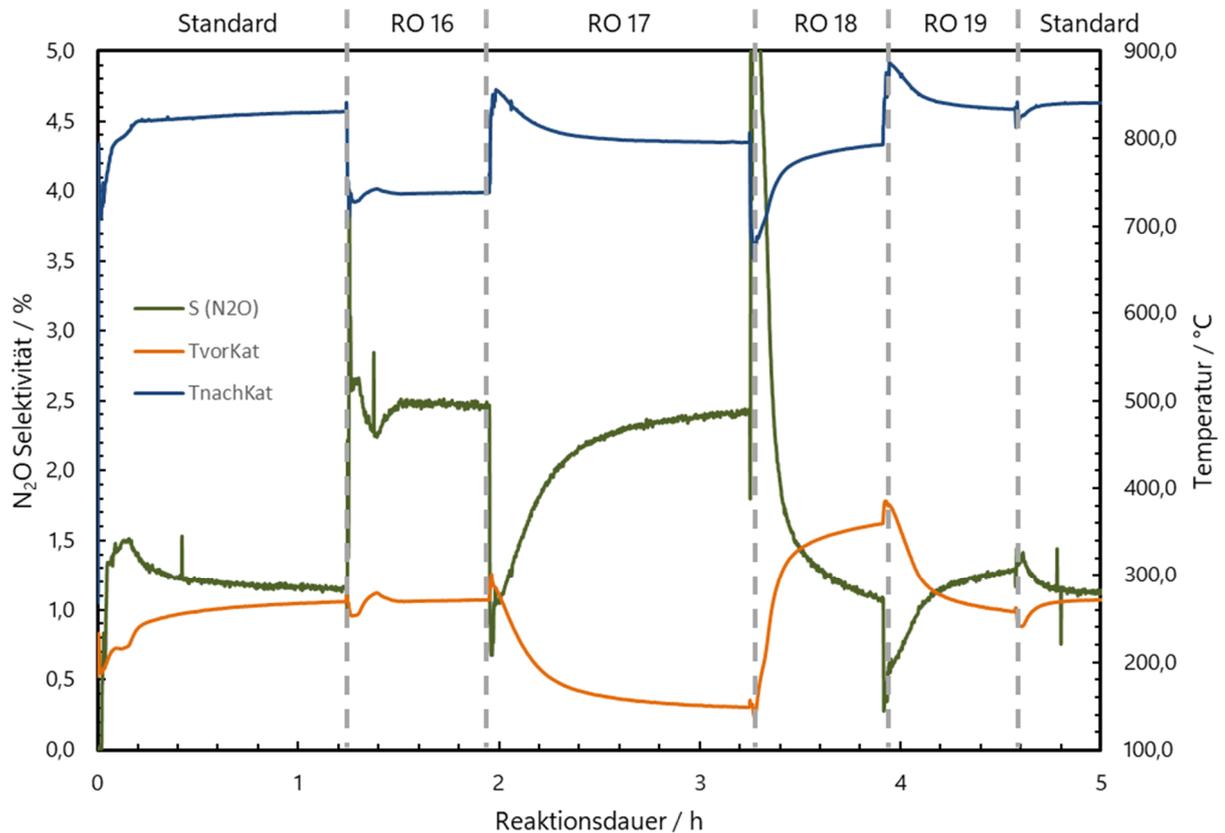


Abbildung 5.11: Ergebnisse der Parametervariation von RO 16 bis RO 19.

Tabelle 5.7: Parameterübersicht der RO 16 - 19.

Run Order (RO)	Standard	16	17	18	19
Volumenstrom / L h ⁻¹	1140	1730	1040	1730	640
φ_{NH_3} / %	10,53	8,00	11,00	8,00	11,00
Druck / bar	4,05	3,04	4,5	3,04	5,07
Vorheiztemperatur / °C	190	225	45	349	156

Die zuletzt durchgeführte Testreihe beinhaltet die ROs 16 – 19. Die Parameter der einzelnen ROs sind zur Veranschaulichung in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Wie in Abbildung 5.11 zu erkennen, steigt die Lachgasselektivität beim Übergang vom Standardparameterset zu RO 16 signifikant an. Die gemessene Temperatur vor dem Katalysator ist hierbei vergleichbar mit der eines Standardtests. Ein klarer Unterschied ist jedoch in der gemessenen Netztemperatur erkennbar, die um mehr als 100 °C geringer ist als bei einem Standardtest. Dies wirkt sich direkt auf die $S(N_2O)$ aus und bewirkt einen Anstieg um mehr als 1,5 %.

RO 17 zeigt ein interessantes Verhalten im Hinblick auf die Vorheiztemperatur, wie zuvor bereits in RO 14 beziehungsweise RO 15 festgestellt. Beim Parameterwechsel von RO 16 auf RO 17 wird die Heizung der Vorlaufstrecke abgeschaltet. Da der Abkühlprozess des Systems eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, bleibt die Temperatur des Feedgases zunächst recht hoch und führt zusammen mit dem hohen Ammoniakanteil von RO 17 zu einer starken Verminderung der N₂O-Bildung. Mit

zunehmender Zeit kühlt das kalte Feedgas die Vorheizungsleitung herunter, was letztlich auch dazu führt, dass das Gas kälter auf den Katalysator trifft. Dies führt zu steigender Lachgasselektivität, wie sie im Verlauf von RO 17 beobachtet werden kann.

Bei RO 18 lässt sich gleichermaßen ein Zusammenhang zur Trägheit des Systems erkennen. Zwar wird beim Parameterwechsel von RO 17 auf RO 18 die Vorheiztemperatur abrupt von 45 °C auf 349 °C erhöht, dennoch führt die Verringerung des Ammoniakanteils bei gleichzeitiger Volumenstromerhöhung zu einem Auskühleffekt des Katalysatornetzes. Dies zeigt auch die Verringerung der Netztemperatur zu Beginn von RO 18. Erst mit der Zeit regelt sich die Vorheiztemperatur und hierdurch die gemessene Temperatur vor dem Netz ein. Die Netztemperatur steigt hierbei, während die Lachgasselektivität abnimmt und sich auf einem Wert von etwa 1,1 % einpendelt.

Die letzte, durchgeführte Parametervariation ist RO 19, die bei geringerer Vorheiztemperatur, dafür aber, im Vergleich zu RO 18, bei höherem Druck und Ammoniakanteil durchgeführt wird. Es resultiert eine Lachgasselektivität von 1,3 %, vor allem bedingt durch den Einfluss des höheren Drucks und der geringeren Vorheiztemperatur. Abgeschlossen wird diese vierte und letzte Versuchsreihe mit den Parametern des Standardversuchs.

Folgende Tabelle gibt abschließend eine Übersicht über die gemessenen Werte der einzelnen ROs (Mittelwert der letzten 5 Minuten).

Tabelle 5.8: Mittelwerte der letzten fünf Minuten der RO 16 - 19.

Run Order (RO)	16	17	18	19
Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) / °C	271,3	149,0	357,8	259,2
Temperatur hinter dem Katalysator (T_{nachKat}) / °C	738,5	195,9	792,2	833,9
N ₂ O-Selektivität (S_{N2O}) / %	2,5	2,4	1,1	1,3

Vergleich der durchgeführten Wiederholversuche

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angemerkt, wurden über verschiedene Testreihen hinweg gleiche Parametersätze untersucht. Hierzu zählen RO 4 in der ersten Testreihe, RO 8 in der zweiten und RO 12 in der dritten Testreihe. Diese Versuche dienen hauptsächlich dazu, sicherzustellen, dass reproduzierbar und somit verlässlich gemessen wurde. Gleichzeitig sind sie eine Überprüfung darauf, ob die eingesetzten Netzkatalysatoren reversibel sind und unabhängig von den an ihnen durchgeführten Parametervariationen gleiche Ergebnisse bei gleichem Parametersatz liefern.

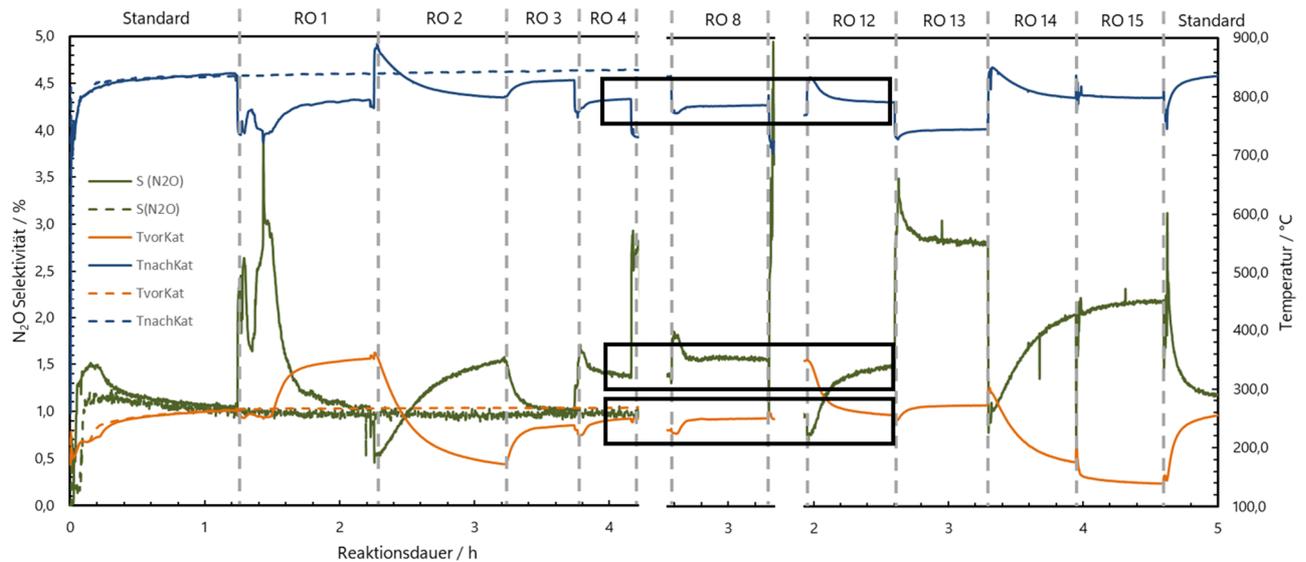


Abbildung 5.12: Vergleich der Wiederholversuche zwischen den einzelnen Testreihen. Wiederholversuche sind RO 4, RO 8 sowie RO 12.

In Abbildung 5.12 ist deutlich erkennbar, dass die Wiederholversuche Werte auf vergleichbarem Niveau liegen. Die Ergebnisse der letzten 5 Minuten der jeweiligen Versuche sind in Tabelle 5.9 dargestellt:

Tabelle 5.9: Übersicht der Ergebnisse (Mittelwert der letzten 5 Minuten) der Wiederholversuche RO4, RO8 und RO12.

Run Order (RO)	4	8	12
Temperatur vor dem Katalysator (T_{vorKat}) / °C	247,3	249,9	256,4
Temperatur hinter dem Katalysator ($T_{nachKat}$) / °C	793,0	785,9	790,4
N ₂ O-Selektivität (S_{N2O}) / %	1,4	1,6	1,5

Die Temperaturen vor dem Katalysator befinden sich in einem Intervall von 10 °C (247 - 257 °C), die der Temperatur hinter dem Katalysator zwischen 786 – 793 °C, also in einem Intervall von 7 °C. Diese, wenn auch nur marginalen Unterschiede, lassen sich höchstwahrscheinlich auf eine gewisse vorherrschende Trägheit des Reaktorsystems (vor allem bei Temperaturwechsel) zurückführen. Das heißt konkret, vor allem die Parameter der unmittelbar vor den Wiederholversuchen durchgeführten ROs beeinflussen auch die Wiederholversuche selbst. Weiterhin spielen womöglich auch die Anzahl der ROs einer Testreihe insgesamt und die dabei vorherrschenden Bedingungen (auch hier insbesondere

Temperaturen) eine Rolle. Denn dadurch wird nicht nur der Reaktor an sich aufgeheizt, sondern auch dessen Peripherie (Rohrleitungen, Einhausung etc.). Dies wiederum hat auch einen Einfluss auf die gemessene Lachgasselektivität. Die $S(N_2O)$ bewegt sich über alle Versuche hinweg in einem Rahmen von 0,2 %. Der Grund für die höchste aller gemessenen Lachgasselektivitäten in RO 8 lässt sich auf einen Stromausfall im Laborbetrieb zwischen den Versuchsreihen RO 1 – RO 5 und RO 6 – RO 10 zurückführen, der die Kalibrierung des Massenspektrometers beeinflusste. Die durchgeführte Nachkalibrierung zeigt in RO 12, dass der Einfluss des Stromausfalls durchaus abgemindert kann.

In diesem Kapitel wird deutlich, dass die modifizierte Anlage zur Untersuchung von Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren ermöglicht, Parametervariationen innerhalb eines Tests, ohne zwischenzeitliches Abfahren der Reaktion, durchzuführen. Die Ergebnisse spiegeln die literaturbekannten Erwartungen in großen Teilen wider. Es zeigt sich, dass die eingesetzte Analytik sehr sensibel auf die Veränderung der Produktgaszusammensetzung reagiert und diese sauber detektiert. Die Standardparametersätze, die an Anfang und Ende einer Versuchsreihe angefahren wurden, zeigen einen hohen Grad an Reproduzierbarkeit und liefern den Nachweis dafür, dass ein Netzkatalysator reversibel auf Parametervariationen reagiert. Voraussetzung hierfür ist der Einsatz eines neuen Netzpakets zu Beginn einer jeden Testreihe. Die Versuche zeigen, dass es mit der vorhandenen Laboranlage möglich ist, große und komplexe Versuchspläne (*Design of Experiment*) durchzuführen, die zu einem späteren Zeitpunkt zu Datenauswertungs- und Analysezielen genutzt werden können.

Die in diesem Kapitel dargelegten Sachverhalte sind der erste Schritt auf dem Weg zu einem besseren Verständnis und einer verbesserten Untersuchung der katalytischen Ammoniakoxidation. Die Reaktionsparameter sind der makroskopische Hebel, um die Effizienz der Ammoniakoxidation zu steigern.

5.1.3 Einfluss von Netzparametern

In Kapitel 5.1.2 wird der Einfluss von Reaktionsparametern auf die Ammoniakoxidation an Platin/Rhodium-Katalysatornetzen untersucht. Diese stellen in der industriellen Anlage den „Eingriff von außen“ in die Reaktion dar. Die Ergebnisse von Parametervariationen finden nicht unabhängig voneinander statt, wie im vorherigen Kapitel deutlich geworden ist. Viel mehr sind sie miteinander verknüpft und hängen voneinander ab.

Unter der Annahme gleicher Reaktionsparameter ergeben sich bei Einsatz des gleichen Katalysatornetzes auch identische Ergebnisse (siehe Standardtest, Kapitel 5.1.1). Die Frage, wie Versuchsergebnisse durch den Einsatz verschiedener Netzgeometrien und Oberflächengrößen beeinflusst werden, soll nun in diesem Kapitel diskutiert werden. Die Untersuchung von Netzparametern stellt die hier nächstkleinere Ebene in der Untersuchung der Ammoniakoxidation dar

Das Kapitel ist in zwei Abschnitte geteilt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Versuchsreihe von Webnetzen, die in ihrer Maschendichte, dem Drahtdurchmesser und der Maschenweite unterschiedlich sind. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Webnetze:

Tabelle 5.10: Untersuchte Webnetzpakete mit spezifischen Parametern. Identische Gesamtoberflächen sind farblich markiert.

Netznummer	Maschendichte / cm ⁻²	Drahtdurchmesser (d_{Draht}) / μm	Maschenweite (L) / μm	Katalysatoroberfläche / m ² (Einzelnetz)	Anzahl Netzlagen	Oberfläche Netzpaket / m ²
1	1024	60	312,5	0,000853	8	0,006822
2	1024	90	312,5	0,001279	8	0,010233
3	1024	120	312,5	0,001705	6	0,010233
4	455	60	468,8	0,000568	9	0,005116
5	455	90	468,8	0,000853	8	0,006821
6	455	120	468,8	0,001137	9	0,010232
7	256	60	625,0	0,000426	12	0,005116
8	256	90	625,0	0,000640	8	0,005116
9	256	120	625,0	0,000853	12	0,010233

Wie in Tabelle 5.10 zu erkennen, werden Webnetze mit einer unterschiedlichen Anzahl an Maschen pro Quadratcentimeter, Drahtdurchmessern und Maschenweiten untersucht. Je nach Anzahl der Lagen ergeben sich unterschiedliche Gesamtoberflächen des Katalysatorpakets. In dieser Versuchsreihe sind die Oberflächen nicht auf den gleichen Wert ausgelegt. Das bedeutet, dass bei Interpretation der Daten

berücksichtigt werden muss, dass auch die Gesamtkatalysatoroberfläche einen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse haben kann.

Die Messwerte werden zunächst innerhalb eines Drahtdurchmessers und dann zwischen den Drahtdurchmessern bei gleicher Maschenweite diskutiert. Im Fokus steht hier gebildetes N₂O und dessen Abhängigkeit von den gewählten Netzparametern. Alle weiteren Daten (Stickoxidselektivität und Temperaturen) sind im Anhang in den Abbildungen A.3 – A.6 zu finden.

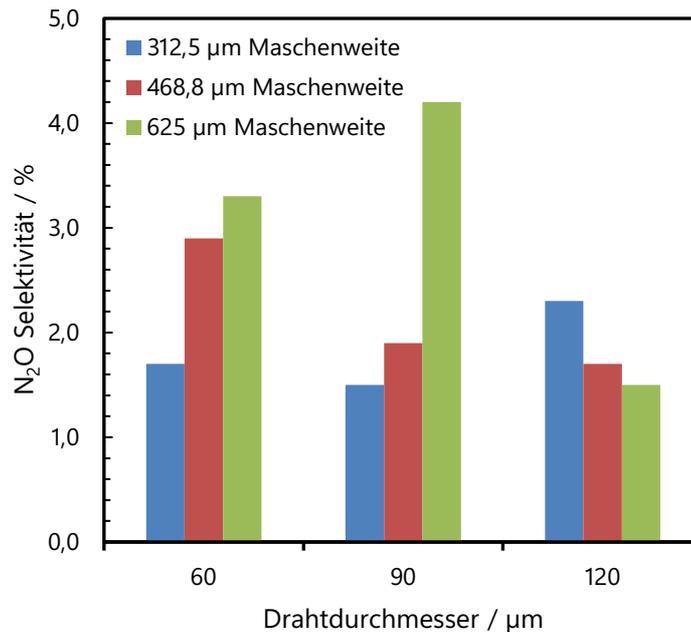


Abbildung 5.13: Lachgasselektivitäten der einzelnen Webnetzversuche, wie sie in Tabelle 5.10 gezeigt sind.

Tabelle 5.11: N₂O-Selektivitäten nach 5 h Reaktionsdauer.

Drahtdurchmesser / μm	60	60	60	90	90	90	120	120	120
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0	312,5	468,8	625,0	312,5	468,8	625,0
N ₂ O-Selektivität / %	1,7	2,9	3,3	1,5	1,9	4,2	2,3	1,7	1,5

Abbildung 5.13 stellt die Lachgasselektivitäten der untersuchten Webnetze dar. Die Katalysatornetzpakete mit einem Drahtdurchmesser von 60 μm zeigen mit zunehmend größerer Maschenweite höhere N₂O-Selektivitäten. Angefangen mit einer Lachgasselektivität von 1,7 % bei einer Maschenweite von 312,5 μm, über 2,9 % bei 468,8 μm Maschenweite bis hin zu 3,3 % bei 625,0 μm Maschenweite kommt dies einer Zunahme von über 2,6 % gleich. Wie eingangs bereits erwähnt, kann hierbei aber auch die Gesamtkatalysatoroberfläche ursächlich sein. Diese umfasst für das Netz 60/312,5 etwa 0,006822 m² und somit etwa 30 % mehr als die beiden anderen 60 μm-Netze (siehe Tabelle 5.12).

Tabelle 5.12: Netzparameter der 60 μm -Webnetzpakete.

Versuchsbezeichnung	60/312,5_1	60/468,8_1	60/625,0_1
Drahtdurchmesser / μm	60	60	60
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	1,7	2,9	3,3
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,006822	0,005116	0,005116
Aufschlag im Vergleich zu kleinster Gesamtfläche / %	33,3	0,0	0,0

Die Netze mit 90 μm Drahtdurchmesser zeigen den gleichen Trend wie die 60 μm -Webnetze. Mit zunehmender Maschenweite steigt die N_2O -Selektivität signifikant an. Auch hier muss der Einfluss der Gesamtkatalysatoroberfläche berücksichtigt werden.

Tabelle 5.13: Netzparameter der 90 μm -Webnetzpakete.

Versuchsbezeichnung	90/312,5_1	90/468,8_1	90/625,0_1
Drahtdurchmesser / μm	90	90	90
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	1,5	1,9	4,2
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,010233	0,006822	0,005116
Aufschlag im Vergleich zu kleinster Gesamtfläche / %	100,0	33,3	0,0

Beim Vergleich der Netze mit 120 μm Drahtstärke fällt hingegen ein umgekehrter Trend auf. Mit zunehmend größerer Maschenweite sinkt die N_2O -Selektivität.

Tabelle 5.14: Netzparameter der 120 μm -Webnetzpakete.

Versuchsbezeichnung	120/312,5_1	120/468,8_1	120/625,0_1
Drahtdurchmesser / μm	120	120	120
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	2,3	1,7	1,5
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,010233	0,010233	0,010233
Aufschlag im Vergleich zu kleinster Gesamtfläche / %	0	0	0

Beim Vergleich innerhalb einer Drahtstärke lässt sich erkennen, dass es Abhängigkeiten der gemessenen Lachgasselektivität von der Maschenweite gibt. Als vergleichbar angesehen werden können die Versuche 60/468,8_1 und 60/625,0_1 sowie 120/312,5_1, 120/468,8_1 und 120/625,0_1, da diese Versuche innerhalb eines Drahtdurchmessers gleiche Gesamtoberflächen aufweisen. Besonders interessant ist der bei den 60 μm -Versuchen auftretende Anstieg der Lachgasselektivität bei Vergrößerung der Maschenweite. Ein dem entgegengesetztes Verhalten lässt sich wiederum in der 120 μm -Versuchsreihe

erkennen. Hieraus lässt sich schließen, dass bei größerem Drahtdurchmesser eine größere Maschenweite im Hinblick auf die Reduktion der Lachgasentstehung von Vorteil ist. Für dünnere Drähte scheint der umgekehrte Fall zutreffend zu sein. 60 μm -Drähte zeigen eine geringere Lachgasentstehung bei kleineren Maschenweiten.

Wie bereits eingehend beschreiben, teilt sich dieses Kapitel in zwei Teile. Im ersten, bereits diskutierten Teil, wurden Webnetzpakete mit unterschiedlichen Maschenweiten, Drahtdurchmessern und Gesamtoberflächen untersucht. Es konnte hier bereits gezeigt werden, dass die Laboranlage ermöglicht, den Einfluss von Netzparametern im μm -Bereich sichtbar zu machen. Da jedoch unterschiedlich große Gesamtoberflächen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Ergebnisse zu haben scheinen, wird im zweiten Teil der Versuchsplan dahingehend umgestellt. Zur besseren Einordnung ist in Tabelle 5.15 noch einmal eine Übersicht der Parameter der untersuchten Webnetze dargestellt.

Tabelle 5.15: Untersuchte Webnetzpakete mit spezifischen Parametern. Angepasste Versuchsreihe mit vergleichbaren Gesamtoberflächen.

Netznummer	Maschendichte / cm^{-2}	Drahtdurchmesser (d_{draht}) / μm	Maschenweite (L) / μm	Katalysatoroberfläche / m^2 (Einzelnetz)	Anzahl Netzlagen	Oberfläche Netzpaket / m^2
1	1024	60	312,5	0,000853	6	0,005116
2	1024	90	312,5	0,001279	4	0,005116
3	1024	120	312,5	0,001705	3	0,005116
4	455	60	468,8	0,000568	9	0,005116
5	455	90	468,8	0,000853	6	0,005116
6	455	120	468,8	0,001137	5	0,005684
7	256	60	625,0	0,000426	12	0,005116
8	256	90	625,0	0,000640	8	0,005116
9	256	120	625,0	0,000853	6	0,005116

Tabelle 5.15 zeigt den angepassten Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses von Drahtdurchmesser und Maschenweite. Es wird deutlich, dass die Oberflächen der verschiedenen Netzpakete nun, durch Variation der Netzlagenanzahl, aneinander angeglichen worden sind. Lediglich das Netz mit einer Maschenweite von 455 μm und 120 μm Drahtdurchmesser weist eine geringfügig größere Oberfläche auf. Aufgrund der spezifischen Netzoberfläche dieses Webnetzes war es nicht möglich, exakt die benötigte Oberfläche mit einer vollen Anzahl an Netzlagen (kein Einsatz von halben Netzlagen) zu generieren.

Die in dieser Testreihe erhaltenen Ergebnisse für $S(N_2O)$ sind in folgender Abbildung dargestellt:

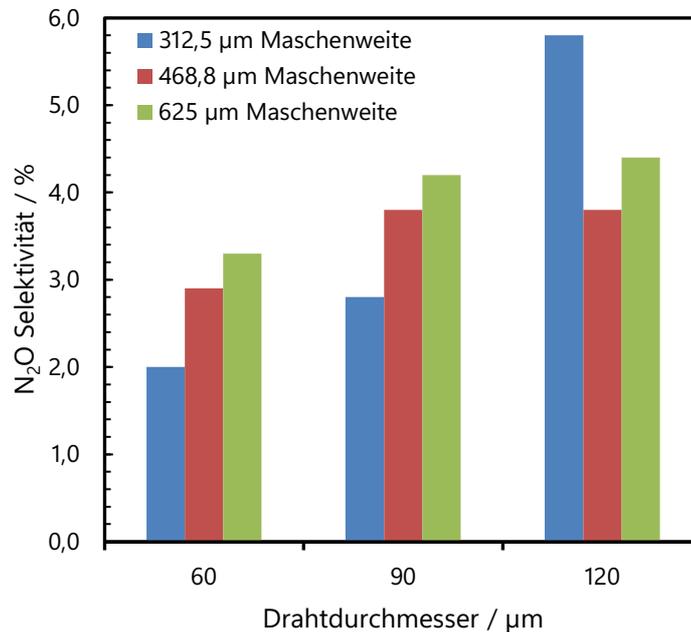


Abbildung 5.14: Lachgasselektivitäten der einzelnen Webnetzversuche, wie sie in Tabelle 5.16 gezeigt sind.

Abbildung 5.14 stellt die Lachgasselektivitäten der untersuchten Webnetze dar. Die Katalysatornetzpakete mit einem Drahtdurchmesser von $60 \mu\text{m}$ zeigen mit zunehmend größerer Maschenweite höhere N_2O -Selektivitäten, was auch dem ersten Versuchsplan entspricht. Der gleiche Trend lässt sich innerhalb der $90 \mu\text{m}$ -Testreihe erkennen. Auch hier steigt mit größer werdender Maschenweite die Bildung von N_2O an. Besonders hervor sticht die Versuchsreihe mit $120 \mu\text{m}$ -Drähten. Hier zeigt die kleinste Maschenweite einen extrem hohen Wert für die Lachgasselektivität. Ein genereller Trend innerhalb der $120 \mu\text{m}$ -Versuchsreihe lässt sich allerdings nicht erkennen. Nachdem die Lachgasselektivität für die Maschenweite von $468,8 \mu\text{m}$ fällt, steigt sie bei einer Maschenweite von $625,0 \mu\text{m}$ wieder an.

Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, werden diese zusammen mit den Netzparametern in folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 5.16: Netzparameter der $60 \mu\text{m}$ -Webnetzpakete.

Drahtdurchmesser / μm	60	60	60
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	2,0	2,9	3,3
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,005116	0,005116	0,005116
Versuchsbezeichnung	60/312,5_2	60/468,8_2	60/625,0_2

In der Testreihe mit 60 μm -Drähten zeigt sich, dass mit größerer Maschenweite die Bildung von N_2O am Netzkatalysator zuzunehmen scheint. Dies spiegeln auch die Versuche 60/468,8_1 und 60/625,0_1 wider, die die exakt identischen Werte für die Lachgasselektivität liefern.

Die Netze mit 90 μm -Drahtdurchmesser zeigen den gleichen Trend wie die 60 μm -Webnetze. Mit zunehmender Maschenweite steigt die N_2O -Selektivität signifikant an. Von einer Interpretation der Ergebnisse im Vergleich zu den Versuchen im ersten Teil des Kapitels wird an dieser Stelle aufgrund der unterschiedlichen Gesamtkatalysatoroberflächen jedoch abgesehen.

Tabelle 5.17: Netzparameter der 90 μm -Webnetzpakete.

Drahtdurchmesser / μm	90	90	90
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	2,8	3,8	4,2
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,005116	0,005116	0,005116
Versuchsbezeichnung	90/312,5_2	90/468,8_2	90/625,0_2

Wie bereits beschrieben, zeigen die Versuche mit 120 μm -Drähten keinen definierten Trend und lassen hierdurch keine Aussage über den Zusammenhang von Drahtdurchmesser und Maschenweite auf die Selektivität zu.

Tabelle 5.18: Netzparameter der 120 μm -Webnetzpakete.

Drahtdurchmesser / μm	120	120	120
Maschenweite / μm	312,5	468,8	625,0
N_2O -Selektivität / %	5,8	3,8	4,4
Gesamtkatalysatoroberfläche / m^2	0,005116	0,005684	0,005116
Versuchsbezeichnung	120/312,5_2	120/468,8_2	120/625,0_2

Neben dem Vergleich der Maschenweiten bei gleichem Drahtdurchmesser (Ergebnisse in den Tabellen 5.16 bis 5.18), soll darüber hinaus der Einfluss des Drahtdurchmessers bei gleicher Maschenweite herausgestellt werden.

Folgende Tabellen geben eine Übersicht der erlangten Ergebnisse und erlauben somit einen Vergleich.

Tabelle 5.19: Vergleich der Netzparameter und Ergebnisse von Webnetzen mit 312,5 μm Maschenweite.

Drahtdurchmesser / μm	60	90	120
Maschenweite / μm	312,5	312,5	312,5
N ₂ O-Selektivität / %	2,0	2,8	5,8
Delta $S(N_2O)$	0,0	0,8	3,0
Gesamtkatalysatoroberfläche / m ²	0,005116	0,005116	0,005116
Versuchsbezeichnung	60/312,5_2	90/312,5_2	120/312,5_2

Tabelle 5.20: Vergleich der Netzparameter und Ergebnisse von Webnetzen mit 468,8 μm Maschenweite.

Drahtdurchmesser / μm	60	90	120
Maschenweite / μm	468,8	468,8	468,8
N ₂ O-Selektivität / %	2,9	3,8	3,8
Delta $S(N_2O)$	0,0	0,9	0,0
Gesamtkatalysatoroberfläche / m ²	0,005116	0,005116	0,005684
Versuchsbezeichnung	60/468,8_2	90/468,8_2	120/468,8_2

Tabelle 5.21: Vergleich der Netzparameter und Ergebnisse von Webnetzen mit 625,0 μm Maschenweite.

Drahtdurchmesser / μm	60	90	120
Maschenweite / μm	625,0	625,0	625,0
N ₂ O-Selektivität / %	3,3	4,2	4,4
Delta $S(N_2O)$	0,0	0,9	0,2
Gesamtkatalysatoroberfläche / m ²	0,005116	0,005116	0,005116
Versuchsbezeichnung	60/625,0_2	90/625,0_2	120/625,0_2

Schon in der graphischen Darstellung der gemessenen Selektivitäten (Abbildung 5.14) ist deutlich ein Trend zu erkennen, der zeigt, dass die Lachgasselektivität bei gleicher Maschenweite und gleichzeitig größer werdendem Drahtdurchmesser steigt. Dies trifft für alle Maschenweiten und Drahtdurchmesser zu. Eine wirklich vergleichbare Zunahme der Selektivität lässt sich jedoch nur zwischen den 60- und 90 μm -Drähten feststellen. Diese beträgt zwischen 0,8 und 0,9 %.

In diesem Kapitel wird deutlich, dass es mit der modifizierten Anlage zur Untersuchung von Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren möglich ist, Netzparameter und deren Einfluss auf die Selektivität der Reaktion zu untersuchen. Variationen im μm -Bereich einer Netzstruktur können verglichen und der

Effizienzunterschied sichtbar gemacht werden. Hier spielt insbesondere die hochauflösende Analytik zusammen mit dem modifizierten Reaktoraufbau eine entscheidende Rolle.

Nicht nur Netzparameter wie Maschenweite und Drahtdurchmesser wurden in diesem Kapitel näher betrachtet, auch der Einfluss der eingebauten Gesamtkatalysatoroberfläche hinreichend beleuchtet. Die in diesem Kapitel durchgeführten Versuche stellen den nächsten Schritt dar, die Einflüsse auf die katalytische Ammoniakoxidation im μm -Bereich, also dort, wo die Reaktion tatsächlich stattfindet, zu erforschen.

5.1.4 Einfluss der Drahtlegierung

In den Kapiteln 5.1.2 und 5.1.3 wird der Einfluss der Reaktions- und Netzparameter auf die Ergebnisse der Platin-katalysierten Ammoniakoxidation untersucht. Beginnend vom makroskopischen Bereich der Parametervariation, wie sie von außen an OSTWALD-Anlagen vorgenommen wird, über den μm -Bereich, bei dem das Augenmerk auf den eingesetzten Netzen und ihren Eigenschaften liegt, soll in diesem Kapitel nun der einzelne Draht beziehungsweise dessen spezifische Zusammensetzung und deren Auswirkung auf die Effizienz im Fokus stehen [Han1934, Hat2008].

Untersucht werden hierbei gestrickte Netzkatalysatoren mit unterschiedlichen Rhodiumanteilen. Die verwendeten Netze werden von der Firma UMICORE AG & CO. KG zur Verfügung gestellt. Da es sich bei den durchgeführten Versuchen und den erlangten Ergebnissen um geistiges Eigentum der UMICORE AG & CO. KG handelt, werden die Ergebnisse anonymisiert dargestellt.

Zum Einsatz kommen sechs unterschiedliche Platin/Rhodium-Legierungen, die sich lediglich in ihren Pt/Rh-Gewichtsanteilen ($\text{Gew.}\%$, g g^{-1}) unterscheiden. Alle weiteren Netzparameter wie Drahtdurchmesser und Strickstruktur sind identisch (siehe Kapitel 4.2.1, Tabelle 4.2).

Wie auch in den Kapiteln zuvor, liegt das Augenmerk besonders auf dem Einfluss der Legierung auf die gemessene Lachgasselektivität, die in Abbildung 5.15 dargestellt ist:

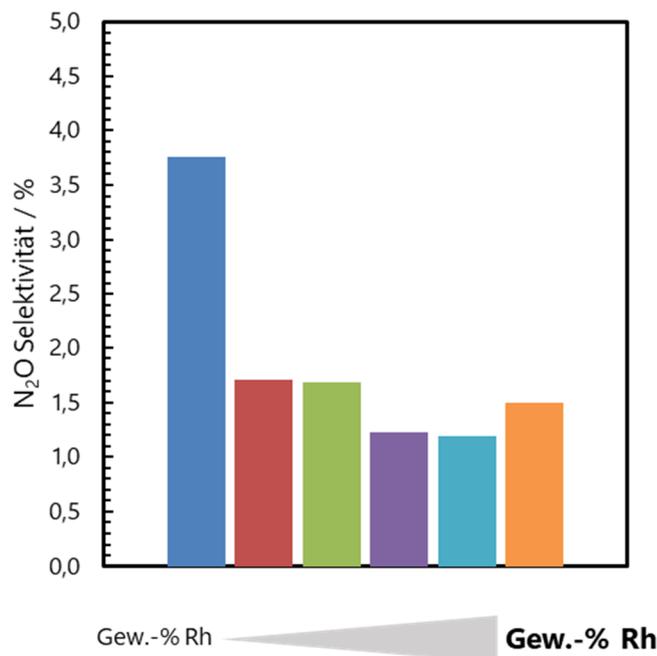


Abbildung 5.15: Testreihe verschiedener Rhodiumanteile in der Netzlegierung. Die Gewichtsprozent (Gew.-%) Rhodium nehmen von links nach rechts zu.

In Abbildung 5.15 lässt sich die Abhängigkeit der Lachgasselektivität vom Rhodiumanteil in der Legierung sehr gut erkennen. Es zeigt sich, dass am Netz mit dem geringsten Rhodiumanteil das meiste Lachgas entsteht. Mit steigendem Rhodiumgehalt verbessert sich die Effizienz des Katalysators. Es zeigt sich eine geringere Lachgasselektivität [Hat2008]. Auffällig ist, dass es ein Optimum zu geben scheint, das während der Testreihe durchlaufen wird. Der letzte Versuch dieser Reihe, also das Netz mit dem höchsten Rhodiumanteil, zeigt wieder eine leicht erhöhte Selektivität zum N₂O.

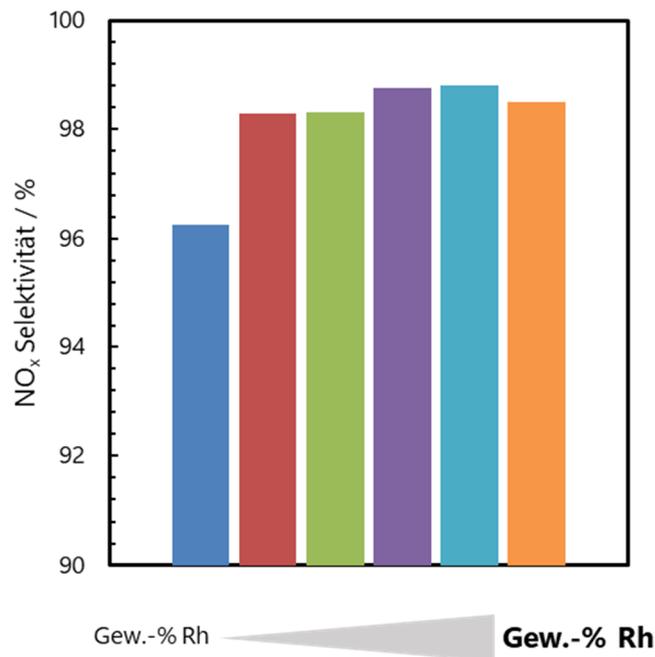


Abbildung 5.16: Testreihe verschiedener Rhodiumlegierungen. Die Gew.-% Rhodium nehmen von links nach rechts zu. Dargestellt ist die NO_x-Selektivität.

Die gemessenen NO_x-Selektivitäten zeigen, dass sich die Performance des Katalysators mit zunehmendem Rhodiumanteil erhöht. Auch hier ist sichtbar, dass es ein Optimum gibt, das die höchsten Selektivitäten zeigt. Wie in der Literatur bekannt, spielt die Rhodiumanreicherung an der Katalysatoroberfläche eine wichtige Rolle bei der Oberflächenrestrukturierung und somit der Ausbildung einer hoch aktiven und vor allem selektiven Struktur [Nil2001, Han2005, Hat2008]. In industriellen Anlagen steigt der Rhodiumanteil an der Katalysatoroberfläche meist durch Diffusion des Rhodiums aus der Legierung über die gesamte Kampagnendauer an. Ein zu hoher Rhodiumanteil führt nicht selten zu schlechterer Effizienz und zu kürzeren Kampagnenlaufzeiten durch einen dann auftretenden, erhöhten Rhodiumverlust [Nil2001, Han2005]. Mit Versuchen, wie sie in diesem Kapitel beschrieben werden, lassen sich gezielt Platin/Rhodium-Legierungen entwickeln, die auf das jeweilige Parameterset der Anlage, in denen sie eingesetzt werden, adaptiert sind.

Aus den obigen Ausführungen wird deutlich, dass es folglich möglich ist, den Einfluss der Drahtlegierung in der laborskaligen Anlage zu untersuchen. Für die hier verwendeten Reaktionsparameter lässt sich eindeutig ein optimaler Rhodiumanteil in der Legierung feststellen.

5.2 Untersuchung von Modellgeometrien unter industriellen Bedingungen

Die in Kapitel 4 beschriebene Laboranlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation hat sich als sehr effektiv im Hinblick auf die Untersuchung und Charakterisierung von Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren erwiesen. Die Reproduzierbarkeit von Versuchen sowie die Möglichkeit spezifischer Untersuchungen verschiedener (Netz-)Parameter und Performance-Vergleiche, machen die beschriebene Anlage besonders wertvoll im Hinblick auf die Erforschung der Ammoniakoxidation unter industriellen Bedingungen.

Die Qualität der beschriebenen Anlage soll nun dazu genutzt werden, tiefere Einblicke in den zugrunde liegenden Mechanismus und die Kinetik zu erlangen. Hierfür soll ein Katalysatortyp entwickelt werden, der sowohl im Experiment gut zu untersuchen als auch in der Theorie beschreibbar ist. Ein Abgleich von Ergebnissen aus Experiment und Simulation und somit zwischen Labortests und theoretischen, strömungsdynamischen Modellierungen ist das Ziel [Rei2018].

Ein erster Versuch, die vorhandene Laboranlage zur Untersuchung einer idealisierten Katalysatorgeometrie unter industriellen Bedingungen zu nutzen, ist der Einsatz eines Pt/Rh-Scheibenkatalysators (Kapitel 4.2.2) in einer speziell dafür entwickelten Halterung (Abbildung 4.5) [Rei2018].

5.2.1 Numerische Simulation des Scheibenkatalysators

Allgemein wird zwischen laminaren und turbulenten Strömungen unterschieden. Als Indikator dafür, wie eine Strömung ausgebildet ist, kann die REYNOLDS-Zahl ($Re = ud\rho/\mu$) zu Rate gezogen werden. Es werden prinzipiell folgende Bereiche unterschieden: REYNOLDS-Zahlen < 2300 bedeuten, dass eine Strömung laminar ist, bei Re -Zahlen zwischen $2300 - 10000$ spricht man von einem labilen Strömungsprofil beziehungsweise einem Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung. In diesem Bereich ist die Strömung stark abhängig von Einflüssen wie Rohrrauigkeiten. Zur Ausbildung von konstanten Strömungsprofilen sind hier längere Einlaufstrecken nötig. $Re > 10000$ deuten auf voll ausgebildete, turbulente Strömungen hin [Vog2004].

Im Fall des hier betrachteten Scheibenkatalysators in einem Rohr ist die charakteristische Länge zur Berechnung der REYNOLDS-Zahl der Innendurchmesser des Rohrs. Unter Verwendung der Einlassbedingungen und einer dynamischen Viskosität $\mu = 2,494 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}^{-1}$ aus der *Fluent*-Datenbank, wird für das beschriebene System einer Scheibe im Rohr $Re = 2480$ berechnet, was am unteren Ende des Übergangsbereichs liegt. Da der Schwellenwert zum labilen Strömungsprofil ($2300 - 10000$) nur geringfügig überschritten wird, ist dennoch von einer laminaren Strömung auszugehen. Bei genauerer Betrachtung des Strömungsfelds um den Scheibenkatalysator im Rohr finden sich zwei sehr unterschiedliche Strömungsbereiche wieder, die sich in einen oberhalb und einen unterhalb der Scheibe

befindlichen Bereich teilen. Oberhalb der Scheibe, beginnend am Einlass der Domäne, ist die Strömung homogen und radial gleichförmig. Unmittelbar vor dem Scheibenkatalysator nimmt die Gasgeschwindigkeit axial ab, bevor sie im Spalt zwischen Modellkatalysator und Wandung stark ansteigt. In diesem Bereich beginnt auch die Änderung der Strömungsrichtung. Die Vektoren zeigen, dass es eine Vorzugsströmung in Richtung des Spalts zwischen Katalysatorscheibe und Wandung gibt. An dieser Stelle beginnt in axialer Richtung gesehen das zweite Strömungsregime. Durch die Beschleunigung im Spalt und bedingt durch die Tatsache, dass hinter der Scheibe ein ruhiges Totvolumen fast unbewegt steht, kommt es zu einer Strömungsablösung unmittelbar hinter der Platinscheibe. Das Gas rezirkuliert in diesem Bereich und bildet eine Kehrströmung mit Turbulenzen aus [Bös2014].

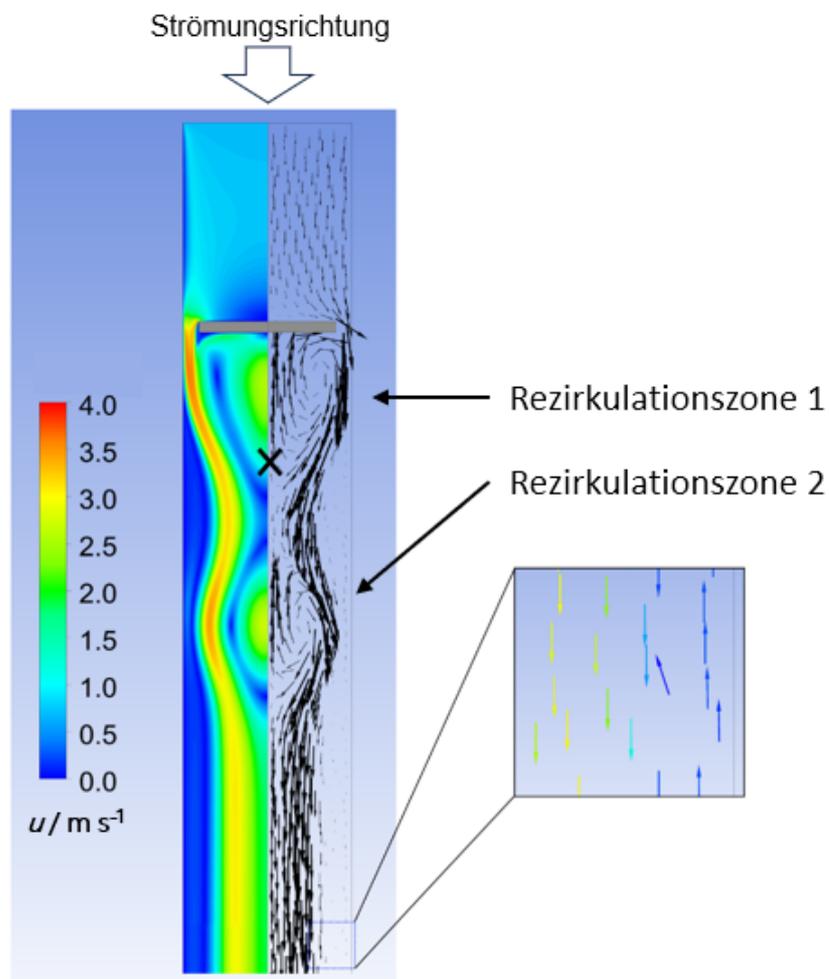


Abbildung 5.17: Konturplot (linke Seite) und Vektorplot (rechte Seite) der Strömungsgeschwindigkeit um den eingebauten Pt/Rh-Scheibenkatalysator mit 2 mm Dicke unter Annahme einer laminaren Strömung. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt Geschwindigkeitsvektoren, die der Strömungsrichtung entgegengesetzt sind. Adaptiert nach [Rei2018].

Wie durch den Messpunkt (schwarzes Kreuz) angedeutet, wird genau in diesem Bereich der Nachlaufströmung mithilfe der implementierten Quarzglaskapillare die Probe zur QMS-Analytik genommen [Hey2018, Sch2017]. Welche Auswirkungen dies auf die Ergebnisse hat, wird zu einem späteren Zeitpunkt weiter diskutiert.

In obiger Abbildung 5.17 ist auf der rechten Bildseite vergrößert der Auslassbereich der simulierten Domäne dargestellt. In der konvergierten Lösung sind Geschwindigkeitsvektoren sichtbar, die der Strömungsrichtung entgegengesetzt sind. Der Versuch, die Streckenlänge zum Auslass hin zu verlängern (von 250 auf 350 mm, siehe Abbildung 4.11), verändert das Strömungsbild nicht.

Um auszuschließen, dass die Annahme einer laminaren Strömung in dieser Domäne fehlerhaft ist, wird das Strömungsfeld normal zum Scheibenkatalysator analysiert. Die Katalysatorscheibe stellt in diesem System einen Prallkörper dar, für den die kritische REYNOLDS-Zahl für turbulente Strömung deutlich niedriger ist, als sie für Strömungen im Rohr postuliert ist. Die REYNOLDS-Zahl für eine kreisförmige Scheibe ist definiert als $Re = ud\rho/\mu$ mit dem Scheibendurchmesser d als charakteristische Länge [Bob2014]. Die Strömung hinter der Scheibe geht schnell von einer laminaren, achsensymmetrischen Strömung ($Re = 50$), über eine asymmetrische Strömung mit gegenläufigen Wirbeln ($Re = 135$), zu einer völlig instationären Strömung mit Strömungsablösungen ($Re = 180$) über. Bei hohen Re von 3000 zeigt die Nachlaufströmung hinter der Scheibe großflächige Wirbelablösung und einen vollständigen Zusammenbruch des laminar-symmetrischen Strömungsbildes [Jia2017].

JIANZHI *et al.* [Jia2017] konnten zeigen, dass die Strömung hinter einer kreisförmigen Scheibe in freier Strömung bei einer vergleichsweise geringen REYNOLDS-Zahl stark instationär und damit turbulent ist. Die inhärent turbulente Natur der Strömung um den Scheibenkatalysator führt zu numerischen Problemen, wenn ein laminares Strömungsprofil angenommen wird. Sowohl die beobachtete, umgekehrte Strömung am Auslass als auch die zweite Rezirkulationszone sind ein Anzeichen dafür. Die turbulente Strömung muss daher angemessen beschrieben werden, um gültige Simulationsergebnisse für die Katalysatoren unter den angewandten Bedingungen zu erhalten.

Ein möglicher Ansatz, statistisch turbulente Strömung zu berücksichtigen, aber zeitgleich die Wirbel nicht aufzulösen, ist das Arbeiten mit RANS-Modellen. Diese gehen von einer mittleren Lösung für Fluktuationen aus [Flu2011]. Für den simulierten Fall einer Platinscheibe in einem Rohr wird ein $k-\omega$ -SST-Modell von MENTER gewählt, das die turbulente Strömung durch die Lösung von zwei zusätzlichen Transportgleichungen für die turbulente kinetische Energie k und die spezifische turbulente Dissipationsrate ω beschreibt [Men1994].

Abbildung 5.18 zeigt das resultierende Strömungsprofil beziehungsweise das Geschwindigkeitsfeld, wenn mit dem Turbulenzmodell simuliert wird. Das Konvergenzverhalten gegenüber dem des laminaren Falls ist deutlich stabiler. Bei genauerer Betrachtung des Strömungsfelds um den Scheibenkatalysator

im Rohr finden sich, wie zuvor auch im laminaren Fall, zwei sehr unterschiedliche Strömungsbereiche wieder. Der obere Bereich vom Einlass der Domäne bis zur Katalysatorscheibe ähnelt dem laminaren Fall, wobei die Strömungsgeschwindigkeit zum Spalt hin und im Spalt selbst geringer ist als im zuvor betrachteten laminaren Fall. Der Bereich unterhalb der Katalysatorscheibe unterscheidet sich bei Annahme einer turbulenten Strömung sehr deutlich vom betrachteten laminaren Fall. So gibt es hier lediglich noch eine Rezirkulationszone, in der die Strömung langsamer ist als im laminaren Fall. Die Vermischung von Strömen unterschiedlicher Geschwindigkeit stromabwärts der Rezirkulationszone ist deutlicher ausgeprägt. Des Weiteren treten bei Verwendung des Turbulenzmodells am Auslass der Domäne keine gegenläufigen Geschwindigkeitsvektoren auf, was dafürspricht, dass die turbulente Lösung eine physikalisch genauere Beschreibung der Realität darstellt. Mit dem $k-\omega$ -SST-Modell wird das Strömungsfeld über den Scheibenkatalysator effizient gelöst und liefert im Gegensatz zum laminaren Fall das plausible Ergebnis.

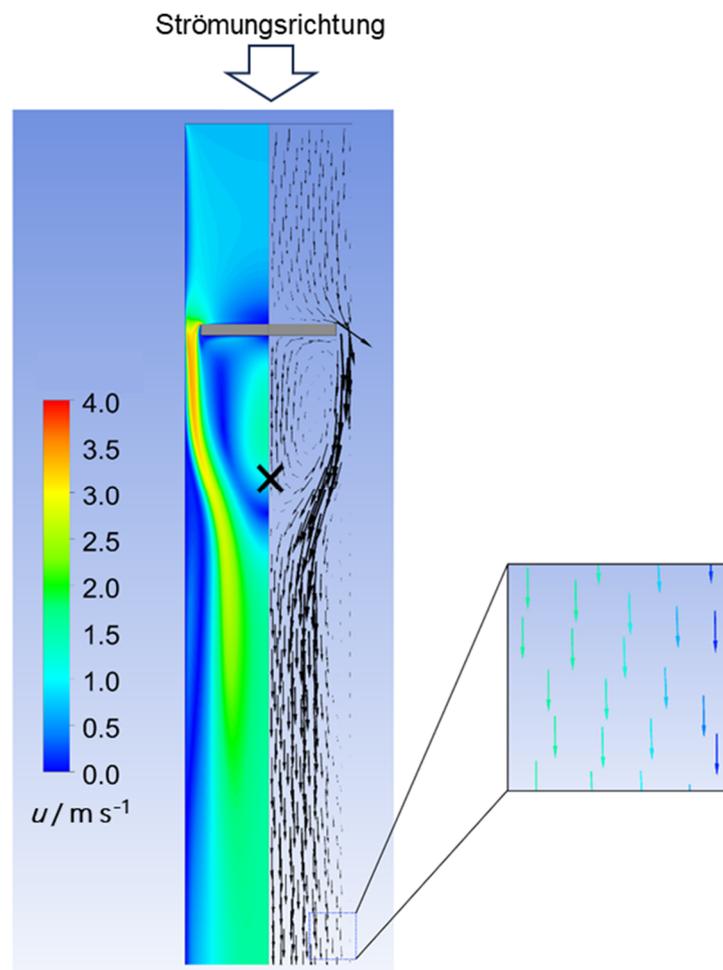


Abbildung 5.18: Konturplot (linke Seite) und Vektorplot (rechte Seite) der Strömungsgeschwindigkeit um den eingebauten Pt/Rh-Scheibenkatalysator mit 2 mm Dicke unter Annahme einer turbulenten Strömung. Der vergrößerte Ausschnitt des Auslasses der Domäne zeigt, dass keine Geschwindigkeitsvektoren der Strömungsrichtung entgegengesetzt sind. Adaptiert nach [Rei2018].

In den zuvor beschriebenen Simulationen wurde der Scheibenkatalysator mit einer Dicke von 2,0 mm untersucht. Wie in Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.8 gezeigt, werden im Rahmen dieser Arbeit neben 2,0 mm dicken Scheibenkatalysatoren auch dünnere, lediglich 0,5 mm dicke Scheiben eingesetzt. Da die Strömung über kreisförmige Scheiben durch das d/h -Verhältnis beeinflusst wird, sollte die Variation der Scheibenstärke zu unterschiedlichen Strömungsregimen im Nachlauf der Scheibe führen. Um zu beurteilen, wie sich dies auf das Gesamtströmungsfeld auswirkt, werden zwei Scheiben mit gleichem Durchmesser, aber unterschiedlicher Dicke als Modellkatalysatoren simuliert (siehe Abbildung 5.19). Vom Bereich des Einlasses der Domäne bis zum Scheibenkatalysator ist das Geschwindigkeitsfeld bei beiden Scheiben identisch und wird somit nicht von der Scheibendicke beeinflusst. Unterschiede treten erst im Ringspalt zwischen Katalysatorscheibe und Reaktorwand auf, wo die Dicke der Scheibe das Stromablöseverhalten beeinflusst. Dies führt zu unterschiedlich ausgeprägten Rezirkulationszonen, wobei die Rezirkulationsströmung bei der 0,5 mm dicken Scheibe stärker ausgeprägt ist.

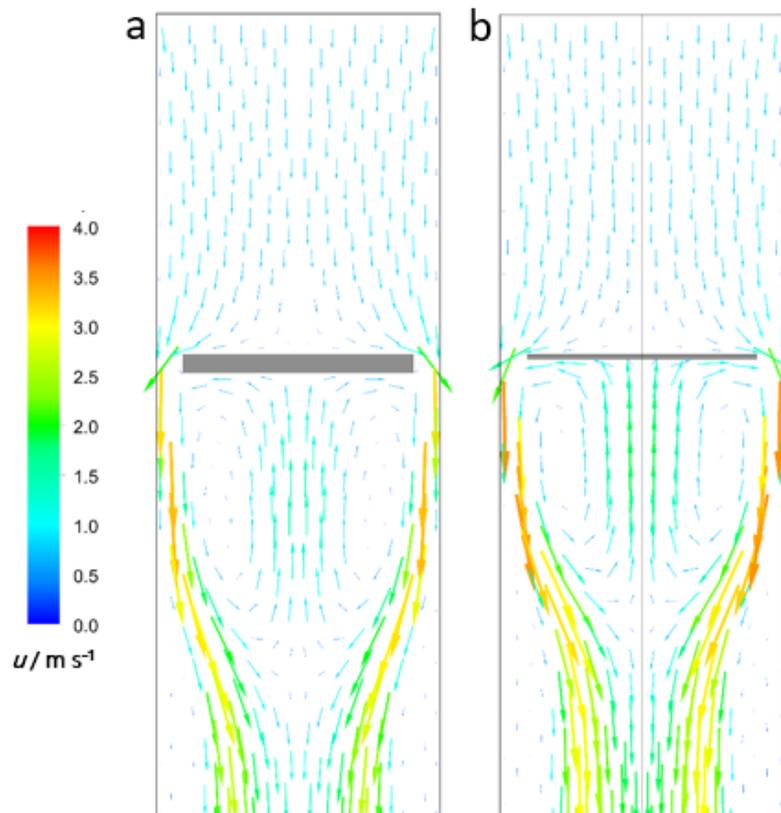


Abbildung 5.19: Vergleich der Strömungsgeschwindigkeiten um einen Scheibenkatalysator mit a) 2,0 mm und b) 0,5 mm Dicke. Adaptiert nach [Rei2018].

Strömung mit Reaktion gekoppelt

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Strömung (laminar und turbulent) auf katalytische Aktivität des zuvor fluiddynamisch untersuchten 2,0 mm dicken Scheibenkatalysators untersucht. Verglichen werden beide Strömungsmodelle sowohl im Hinblick auf Umsatz von Ammoniak an der katalytisch aktiven Oberfläche als auch auf die resultierenden Selektivitäten zu NO, N₂O und N₂. Der Ammoniakumsatz ist bei turbulenter Strömung geringfügig höher und beträgt aufgrund der vergleichsweise geringen Katalysatoroberfläche insgesamt etwa 6 %. Die Produktselektivitäten zu NO, N₂O und N₂ sind in beiden Fällen identisch. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird kein Stickstoff gebildet.

Tabelle 5.22: Bestimmte Werte für den Umsatz und die Selektivitäten im laminaren oder turbulenten Fall.

	Parameter	laminare Strömung	turbulente Strömung
Ammoniakumsatz	$X_{NH_3} / \%$	5,9	6,0
Selektivität NO	$S_{NO} / \%$	99,7	99,7
Selektivität N ₂ O	$S_{N_2O} / \%$	0,3	0,3
Selektivität N ₂	$S_{N_2} / \%$	0,0	0,0
Ausgangstemperatur	$T_{\text{Rektorausgang}} / ^\circ\text{C}$	308	355

Die niedrigere Ausgangstemperatur $T_{\text{Rektorausgang}}$ im laminaren Fall passt nicht zu den Selektivitätsmustern, die für beide Fälle vergleichbar sind und somit gleiche Reaktionswärme freisetzen sollten. Grund hierfür ist, die im laminaren Fall auftretende Rückströmung in die Domäne. Eine weitere Ursache liegt im Unterschied des Wärmeübergangs von der heißen Wand auf das kalte Gas, der wiederum durch das Strömungsfeld bestimmt wird. Der Anteil des Wärmeintrags durch die Reaktion kann in beiden Fällen als nahezu gleich angenommen werden.

Neben der globalen *end-of-pipe*-Bestimmung der Selektivitäten und des Umsatzes werden die Auswirkungen von laminarer und turbulenter Strömung auf die Bildung von N₂O auf der Vorder- und Rückseite des Scheibenkatalysators untersucht. Folgende Abbildung (5.20) stellt den Konturplot der N₂O-Selektivität auf Vorder- und Rückseite des Scheibenkatalysators für den laminaren und den turbulenten Fall dar.

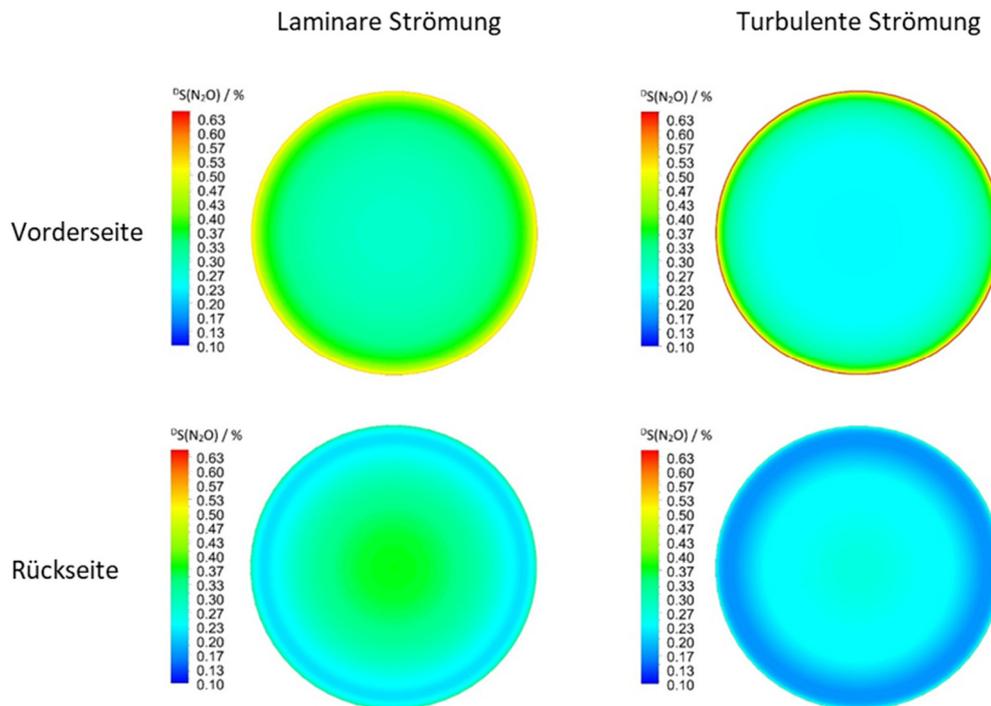


Abbildung 5.20: Lachgasselektivität an Vorder- und Rückseite des Scheibenkatalysators für den laminaren und den turbulenten Fall. Adaptiert nach [Rei2018].

Die höchste S_{N_2O} kann beim turbulenten Strömungsfall an den Rändern des stromaufwärts gerichteten Teils der Scheibe festgestellt werden. Im Vergleich dazu, ist die N_2O -Selektivität in der Mitte der Oberfläche und auf der stromabwärts gelegenen Oberfläche nur gering. Die mittlere N_2O -Selektivität ist bei laminarer Strömung höher und gleichmäßiger über Vorder- und Rückfläche verteilt. Die höhere Selektivität auf der Rückseite bei laminarer Strömung ist auf die ausgeprägtere Kehrströmung zurückzuführen, durch die nicht umgewandeltes NH_3 effizient zur Katalysatoroberfläche transportiert wird. Die N_2O -Selektivität nimmt zu, wenn die Diffusionsgrenzschicht mit zunehmender Geschwindigkeit abnimmt, da es hierdurch zu erhöhtem NH_3 -Transport zur Oberfläche und somit zu erhöhten Bildungsgeschwindigkeiten aller Produkte, besonders N_2O , kommt. Es ist erkennbar, dass die Oberflächentemperatur des Katalysators unabhängig von der Art der Strömung ist. Ob laminar oder turbulent, sie liegt in beiden Fällen im Bereich von 925 - 930 °C.

Zur Untersuchung der lokalen Auswirkungen einer laminaren beziehungsweise turbulenten Strömung auf die durch eine Scheibenmodellgeometrie katalysierte Ammoniakoxidation, werden zwei spezifische Positionen in der untersuchten Domäne genauer betrachtet. Hinter der Scheibe wird die Stelle untersucht, die der Position des Kapillareingangs im Laborreaktor entspricht, das heißt 20 mm zentral unterhalb der Modellgeometrie. Die zweite Position befindet sich im oberen Teil der Domäne, 10 mm oberhalb des Scheibenkatalysators. Auch diese Position befindet sich zentral in der Mitte des

Reaktorrohres. Sowohl die mittels *CFD* bestimmten Stoffmengenanteile von NH_3 , NO , N_2O , O_2 als auch die bestimmten Temperaturen sind in Tabelle 5.23 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 5.23: Bestimmte Werte für den Umsatz und die Selektivitäten im laminaren oder turbulenten Fall für den Messpunkt 10 mm oberhalb der Katalysatorscheibe.

Messposition 10 mm vor dem Scheibenkatalysator	Parameter	laminare Strömung	turbulente Strömung
Stoffmengenanteil NH_3	x_{NH_3}	0,11	0,11
Stoffmengenanteil NO	x_{NO}	0,00	0,00
Stoffmengenanteil N_2O	$x_{\text{N}_2\text{O}}$	0,00	0,00
Stoffmengenanteil O_2	x_{O_2}	0,19	0,19
Temperatur	$T_{10\text{mm}} / ^\circ\text{C}$	180	180

Tabelle 5.24: Bestimmte Werte für den Umsatz und die Selektivitäten im laminaren oder turbulenten Fall für den Messpunkt 20 mm unterhalb der Katalysatorscheibe.

Messposition 20 mm unterhalb des Scheibenkatalysators	Parameter	laminare Strömung	turbulente Strömung
Stoffmengenanteil NH_3	x_{NH_3}	0,07	0,09
Stoffmengenanteil NO	x_{NO}	0,03	0,02
Stoffmengenanteil N_2O	$x_{\text{N}_2\text{O}}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Stoffmengenanteil O_2	x_{O_2}	0,15	0,17
Temperatur	$T_{20\text{mm}} / ^\circ\text{C}$	403	309

Wie durch die vorherigen Untersuchungen zu erwarten, sind die Stoffmengenanteile der Komponenten für den Messpunkt 10 mm oberhalb der Modellgeometrie für den laminaren und den turbulenten Fall identisch. Somit zeigt sich, dass der Transport durch Konvektion in axiale Richtung unter den untersuchten Bedingungen an diesem Ort im Bereich der stagnierenden Strömung stärkeren Einfluss hat als die Diffusion. Dieses hängt ebenfalls von der lokalen Geschwindigkeit ab, die zur Scheibe hin abnimmt.

Ein anderes Bild zeigt sich an der Position des Eingangs der Probenahmekapillare (Tabelle 5.24). Hier werden Strömungsfeldeffekte beobachtet. Aufgrund der beiden ausgeprägten Rezirkulationszonen im laminaren Fall, sind niedrigere NH_3 - und O_2 -Stoffmengenanteile zu erkennen. Grund hierfür ist, dass Edukte durch Rezirkulation wieder an die Katalysatoroberfläche gelangen und somit umgesetzt werden. Dies spiegelt sich auch in der Produktbildung wider, die für den laminaren Fall größer ist. Die turbulente

Strömung führt zu einer stärkeren Vermischung hinter der Platinscheibe. Die sich ergebenden Stoffmengenanteile der Produkte NO und N₂O sind geringer, da der Anteil an nicht umgewandeltem Ammoniak höher ist, was auch die im turbulenten Fall auftretende, niedrigere Temperatur erklärt.

Die vorherigen Untersuchungen haben eine in hohem Maße vom Ort der Probenahme abhängige Produktgaszusammensetzung gezeigt. Eine repräsentative Aussage über die auf der Platinscheibe ablaufenden Reaktionen lässt sich daher nicht treffen.

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei dem eingesetzten Modellkatalysator in Form einer Scheibe um einen Prallkörper, an dem die auftreffende Strömung radial gleichmäßig abströmt. Solche Katalysatorformen werden bereits seit langem in Stagnationsströmungsreaktoren untersucht, um Informationen über Oberflächenreaktionsmechanismen zu gewinnen [Hou1986, Die2014]. Aussagekräftige Daten werden aus Messungen in der viskosen Grenzschicht gewonnen, die sich an der Katalysatorwand, also auf der Oberfläche der Scheibe, bildet. Dies ist letztendlich auch der Bereich, der untersucht wird.

Abbildung 5.21 zeigt Stoffmengenanteile und Temperatur in Abhängigkeit vom axialen Abstand zur Mitte der stromaufwärts gelegenen Katalysatoroberfläche.

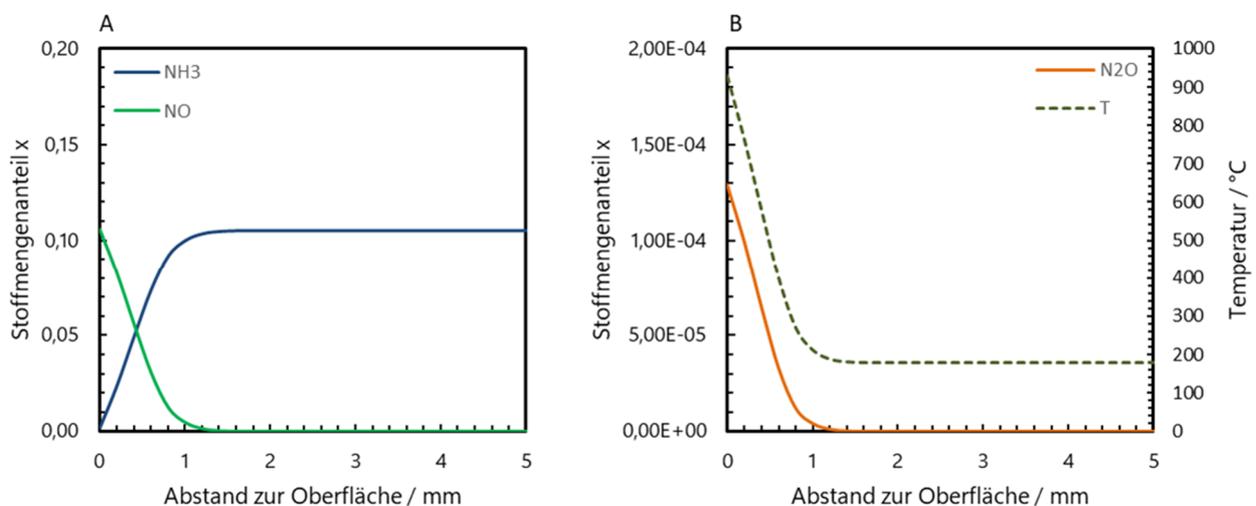


Abbildung 5.21: Stoffmengenanteile Ammoniak und Stickstoffmonoxid sowie Lachgas (A) und Temperatur (B) in Abhängigkeit vom axialen Abstand zur Mitte der Katalysatoroberfläche.

Es ist zu erkennen, dass bis zu einem Abstand von etwa 1,4 mm zur Scheibenoberfläche keine Veränderung der Eduktgaszusammensetzung beziehungsweise der Temperatur stattfindet. Erst näher an der Oberfläche, also im Grenzschichtbereich (0 - 1,4 mm) ist eine Veränderung der Stoffmengenanteile und der Temperatur erkennbar. Die steilen Gradienten signalisieren die Bildung der Grenzschicht, die etwa 0,8 mm dick ist. Die sehr niedrige Ammoniakkonzentration an der Oberfläche deutet darauf hin,

dass sich die Reaktion im Bereich der Massentransferlimitierung befindet. Als Produkte werden NO und N₂O detektiert. N₂ wird nicht gebildet. Um repräsentative Aussagen über die ablaufenden, katalytischen Reaktionen an einem Scheibenkatalysator treffen zu können, muss die Probenahme in der sehr dünnen Grenzschicht erfolgen. Dies erfordert neben speziellen Reaktorkonzepten den Einsatz von nur μm großen Probenahmekapillaren, deren Messpunkt genau ausgerichtet und bestimmt werden muss. So können örtlich aufgelöste Daten aus dem Grenzschichtbereich gewonnen werden, die unter den massentransferlimitierten Bedingungen eine Bewertung des implementierten mikrokinetischen Modells ermöglichen [Nog2008, Hor2010].

Kapitel 5.2.1 zeigt in der theoretischen Untersuchung eines Scheibenkatalysators als Modellgeometrie in der Laboranlage, dass es neben strömungstechnischen Besonderheiten auch Herausforderungen in der praktischen Umsetzung von geeigneten Probenahmepunkten gibt. Zwar lässt sich das System der Katalysatorscheibe im Rohr mit einem vereinfachten Turbulenzmodell beschreiben, es bleibt jedoch die Frage offen, ob es repräsentativ und nachhaltig ist, globale Reaktionsdaten, die unabhängig von Strömungsmustern sind, zu bestimmen. Zusätzlich ergeben sich mit derartigen *End-of-Pipe*-Messungen verbundene Probleme, wie zum Beispiel das Auftreten von Sekundärreaktionen unterhalb des Scheibenkatalysators, die das Ergebnis verfälschen können. Diese Ausführung kann nur dann eine Alternative darstellen, wenn keine detaillierten, räumlichen Informationen erforderlich sind. In Anbetracht der reaktionstechnischen Herausforderungen, die sich bei der Untersuchung der Ammoniakoxidation mit Katalysatormodellgeometrien aufgrund von Strömungsinstabilitäten bei niedrigen *Re* ergeben, lässt sich nach dieser theoretischen Betrachtung bereits erahnen, dass sich *In-situ*-Messungen innerhalb der derzeitigen Reaktorgeometrie voraussichtlich schwierig gestalten würden.

5.2.2 Experimentelle Untersuchungen des Scheibenkatalysators

Neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen, numerischen Untersuchungen des Scheibenkatalysators als Modellgeometrie, werden Experimente unter Einsatz dieses Scheibenkatalysators in der laborskaligen Anlage (siehe Kapitel 4.1) durchgeführt. Wie in der numerischen Untersuchung festgestellt, muss bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse bedacht werden, dass die Probenahme mithilfe der implementierten Quarzglas Kapillare in einem Bereich hinter der Platinscheibengeometrie stattfindet, die nicht repräsentativ für die globale, katalytische Aktivität ist und zusätzlich stark von der vorherrschenden Strömungseigenschaft abhängt (siehe Kapitel 5.2.1).

Im ersten durchgeführten Versuch wird ein scheibenförmiger Platinmodellkatalysator mit einem Durchmesser von 24,0 mm und einer Dicke von 2,0 mm in eine Stahlhülse (Abbildung 4.8) eingebaut und im Laborreaktor (Kapitel 4.1) unter Reaktionsbedingungen wie in Tabelle 4.7 beschrieben untersucht.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.1 untersuchten Pt/Rh-Netzkatalysatoren zeigt die Modellgeometrie ein verändertes Reaktionsverhalten und somit andere Selektivitätsmuster und Produktgaszusammensetzungen. In Abbildung 5.22 ist zu erkennen, dass nach der Zündung die Reaktion für etwa 28 Minuten mit einem Umsatz von 30 % abläuft. Kurz vor Versuchsminute 30 erfolgt ein plötzlicher Anstieg des Umsatzes auf über 80 %, was sich direkt auf das Selektivitätsmuster auswirkt. Die zuvor hohe N_2 -Selektivität von über 90 % innerhalb der ersten 30 Minuten kehrt sich um und sinkt signifikant bei Minute 30 auf unter 40 %. Gleichzeitig steigen NO- und N_2O -Selektivität auf 40 beziehungsweise 20 % an.

Die N_2O -Selektivität bleibt für den Rest der Versuchslaufzeit nahezu konstant, wobei die NO-Selektivität nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder stetig abnimmt. Nachdem die Stickstoffselektivität ein Minimum durchlaufen hat, steigt sie ab der 30. Minute stetig an. Dieser Trend lässt sich bis zum Versuchsende feststellen. Die beobachteten Verläufe der Selektivitäten und des Umsatzes zeigen, dass mit der untersuchten Katalysatorscheibe innerhalb des einstündigen Experiments kein stationärer Zustand der katalytischen Aktivität erreicht wird. Das Produktprofil zeigt, dass die Reaktion nicht selektiv zum gewünschten Produkt NO abläuft. Die hohe N_2 -Selektivität, die zum ersten Mal im Laborreaktor gemessen werden konnte, lässt sich auf eine geringe Katalysatortemperatur zurückführen. Stickstoff ist in einem Temperaturbereich von unter 330 °C das Hauptprodukt der Oxidation von Ammoniak [Bae2005, Per2003]. Ein Zusammenhang zwischen den Selektivitäten, dem Umsatz und der gemessenen Temperatur lässt sich nicht erkennen. Ab der 30. Reaktionsminute wäre zu erwarten, dass aufgrund der erhöhten NO- und N_2O -Selektivität, ein Anstieg der Temperatur folgt. Wie zu erkennen ist, bleibt die gemessene Temperatur hinter dem Katalysator jedoch unbeeinflusst.

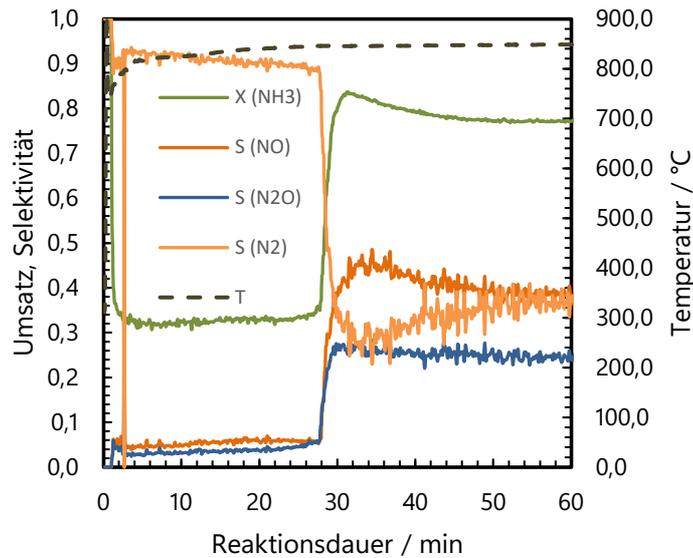


Abbildung 5.22: Vergleich von Umsatz, Selektivität und Reaktortemperatur für den Versuch mit Scheibenkatalysator (d = 24,0 mm, h = 2,0 mm), eingebaut in einer Edstahlhülse.

Die eingesetzte Katalysatorscheibe wird nach dem Versuch mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Wenn es zu Reaktionen an der Oberfläche gekommen sein sollte, sollte dies an einer Restrukturierung der Katalysatoroberfläche erkennbar sein [Nil2001, Han2005].

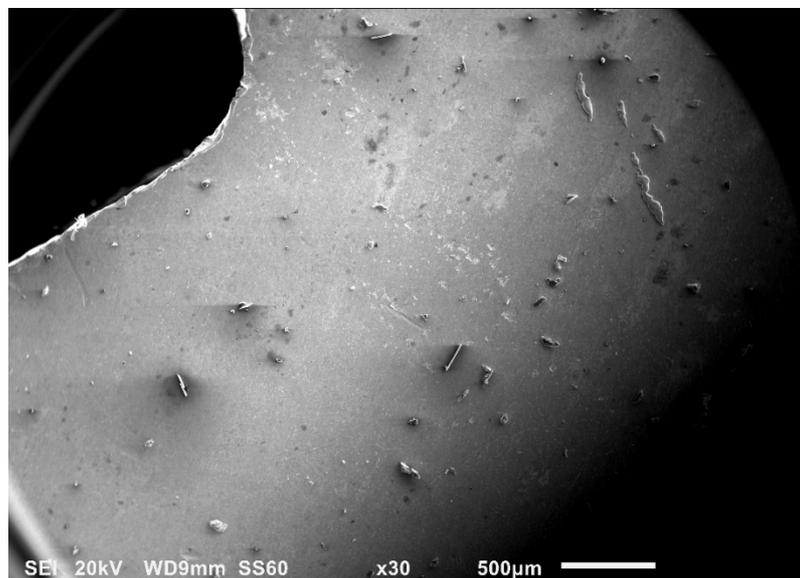


Abbildung 5.23: Eigene REM-Aufnahme des Edelmetallscheibenkatalysators (d = 24,0 mm, h = 2,0 mm) nach der Reaktion. Gezeigt ist der Übergang von der vollen Scheibe auf eine der drei Auflagerflächen.

Die in Abbildung 5.23 dargestellte REM-Aufnahme des Scheibenkatalysators zeigt, dass sich auf der Oberfläche lediglich Ablagerungen in Form von μm -großen Partikeln, die von der Herstellung der Scheibe rühren, befinden. Oberflächenrestrukturierungen in Form von Blumenkohlstrukturen [Nil2001,

Han2005], die auf eine stattgefundene, katalytische Oberflächenreaktion von Ammoniak hindeuten, lassen sich nicht erkennen. Dies deutet darauf hin, dass keine katalytischen Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche stattgefunden haben oder, dass die typischen Restrukturierungen unter den speziellen Strömungsbedingungen nicht auftreten.

Wie in Abbildung 5.23 zu erkennen, zeigt selbst die Auflagerfläche des Scheibenkatalysators, die in direktem Kontakt zur beheizten Reaktorwand steht und somit auch einer der heißesten Bereiche der Scheibe darstellen sollte, keine Oberflächenrestrukturierung. Somit bleibt die Frage, was zum beobachteten Ereignis zwischen Minute 28 - 30 führt. Die Temperaturmessung lässt hier keine Rückschlüsse zu. Dennoch muss es in einem Bereich des Reaktors um die Katalysatorscheibe zu einer Reaktion kommen, die das Selektivitätsmuster und den Umsatz entsprechend beeinflusst. Bei genauerer Betrachtung des Reaktorsystems fällt auf, dass die Scheibenmodellgeometrie vollständig von Hochtemperaturstahl umgeben ist. Wie in der Literatur bekannt [Con1967], sind Stahloberflächen hoch reaktiv und führen zu einer unselektiven Zersetzung von Ammoniak.

Um herauszufinden, ob es in dem oben beschriebenen Experiment tatsächlich zu einer Reaktion an der Edelstahloberfläche der Bauteile um den Modellkatalysator herum kam, wird ein Blindversuch ohne Katalysator aber unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt. Es wird lediglich ein Katalysatorhalter aus Edelstahl installiert.

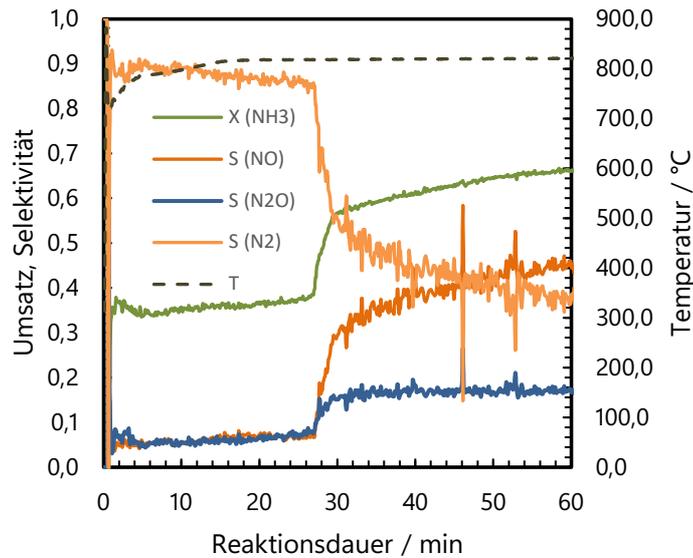


Abbildung 5.24: Leerrohrversuch mit eingebauter Edelmethallehülle.

Beim Vergleich des Versuchs mit eingebautem Edelmetallkatalysator gegenüber dem Leerrohrversuch fällt auf, dass sich die Verläufe der Selektivitäten und Umsätze grundsätzlich ähneln. Wie auch bereits beim Einsatz der Katalysatorscheibe lässt sich im Leerrohrversuch ebenfalls ein Ereignis kurz vor der 30. Reaktionsminute feststellen, bei dem sich abrupt sowohl Umsatz als auch Selektivität der Komponenten ändert.

Da im Leerrohr keine Reaktion stattfinden sollte, ist der hohe Ammoniakumsatz ein Indikator für eine katalytische Aktivität der stählernen Reaktorwand und eventuell der vorhandenen Einbauten, wie der des Thermoelements. Die große Übereinstimmung der Aktivitäten von Scheibenkatalysator und Leerrohr machen es schwer zu unterscheiden, welche Beiträge zur katalytischen Aktivität vom Leerrohr, somit vom Edelstahl und welche vom Scheibenkatalysator ausgehen. Der beim Versuch mit dem Modellkatalysator festgestellte, höhere NH₃-Umsatz lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass in der Rezirkulationszone hinter der Katalysatorscheibe der Ammoniakumsatz höher ist, was wiederum zu niedrigeren NH₃-Konzentrationen am Eingang der Quarzglaskapillare führt. Dieser Effekt wird im Leerrohrexperiment nicht beobachtet.

Wie bereits beschrieben, deuten die Beobachtungen auf eine unselektive, jedoch sehr reaktive Umgebung innerhalb des Reaktors hin, die nicht katalysatorabhängig ist. Diese Blindaktivität lässt sich auch an der eingesetzten Edelmethallehülle erkennen (Abbildung 5.25).

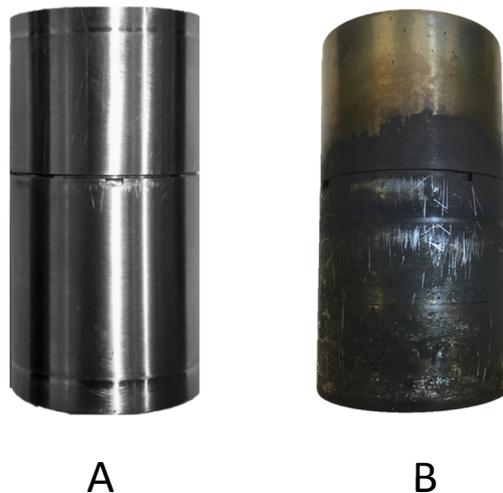


Abbildung 5.25: Bild einer neuen beziehungsweise polierten Edelstahlhülse (A) und der beim Leerrohrversuch eingesetzten Hülse (B).

Wie in obiger Abbildung (5.25) zu erkennen, zeigt die Edelstahlhülse nach der Reaktion (B) eine stark oxidierte Oberfläche. Dies trifft insbesondere für den unteren Hülseenteil, also unterhalb der Netzebene, zu. Da die Edelstahlhülse im Reaktor in einem Bereich lokalisiert ist, der durch den außen angebrachten Heizmantel auf 600 °C aufgeheizt wird, kann davon ausgegangen werden, dass das Ammoniak-Luft-Gemisch im Reaktor auf der Edelstahloberfläche der Hülse gezündet wird. Die Zersetzung von Ammoniak an heißen Edelstahloberflächen bei Temperaturen von größer 250 °C ist bekannt und wird in der Literatur beschrieben [Con1967]. Die hohe Blindaktivität des Reaktors wird daher auf katalytische Reaktionen an den Edelstahloberflächen im Reaktor zurückgeführt. Neben der Reaktorwandung ist das eingebaute Thermoelement (Schutzrohr aus *Inconel*[®], eine CrNi-Legierung) ein weiteres Bauteil, an dem unselektive Nebenreaktionen an einer Stahloberfläche auftreten können. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass über den Zeitraum mehrerer Versuche, Platinabscheidungen auf das Thermoelement gelangen. Diese könnten im weiteren Verlauf ebenfalls zu auftretenden Reaktionen führen und somit die Messung erhöhter Temperaturen bedingen.

Die zuvor festgestellte, katalytische Aktivität des Reaktors führt dazu, dass die Untersuchung eines Modellkatalysators mit der derzeit im Einsatz befindlichen Edelstahlhülse nicht möglich ist. Aus diesem Grund soll die Aktivität des Reaktors reduziert oder gar vollends eliminiert werden. Um den katalytisch aktivsten Bereich möglichst effizient zu inertisieren, wird der Reaktor in seinen einzelnen Bauteilen betrachtet und bewertet. Das vorgewärmte Reaktionsgemisch gelangt nach dem statischen Mischer in den Bereich der stählernen Verteilerplatte, die oberhalb des Katalysators lokalisiert ist. Hierunter befindet sich der eigentliche Katalysatorhalter, in dem der Modellkatalysator fixiert ist (siehe Abbildung 5.26). Der Hülse nachgelagert befinden sich die ProbenahmeKapillare und das

Thermoelement zur Messung der Temperatur unmittelbar hinter dem Katalysator. Alle beschriebenen Bauteile sind aus Edelstahl gefertigt und somit potenziell katalytisch aktiv.

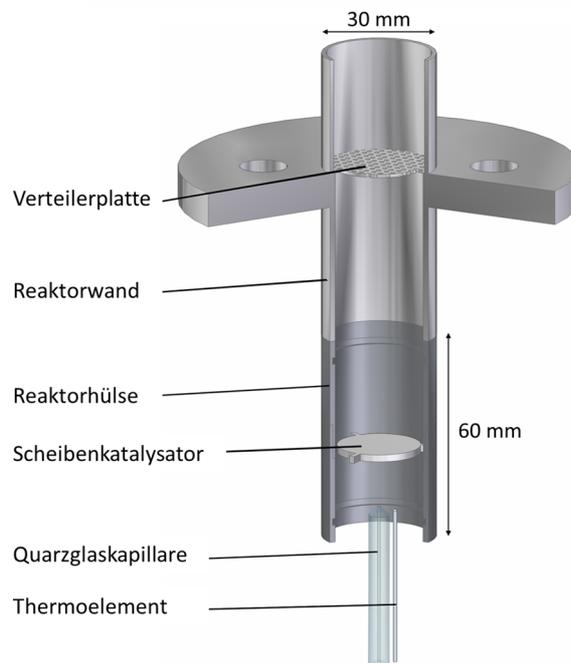


Abbildung 5.26: Schnittdarstellung des verwendeten Reaktors mit eingebauter Stahlhülse und Scheibenkatalysator. Adaptiert nach [Rei2018].

Die den Katalysator tragende Hülse befindet sich direkt unterhalb des auf der Außenwand angebrachten Heizmantels und besitzt hierdurch die höchste Temperatur (mindestens 600 °C). Der Fokus liegt somit darauf, besonders in diesem Bereich intertes Material zur Katalysatorfixierung einzusetzen. Ein möglicher Lösungsansatz hierfür ist der Ersatz der stählernen Katalysatorhülse durch einen Nachbau aus Quarzglas, um die katalytische Aktivität des Reaktors zu reduzieren (siehe Abbildung 5.27 A). Quarzglas ist temperaturbeständig bis 1350 °C und verfügt über eine hohe chemische Inertheit [Jon2011, Kra2005]. Um auch die zweite mögliche Quelle für unselektive Nebenreaktionen, nämlich die Oberfläche des Thermoelements, zu eliminieren, wird eine spezielle Quarzglasplatte angefertigt, die auf die Spitze des Thermoelements aufgesteckt wird. Die Quarzglasplatte verhindert die Zündung von nicht umgesetztem Ammoniak oder Sekundärreaktionen des Produktgasstroms und kann bei Bedarf beliebig oft getauscht werden.

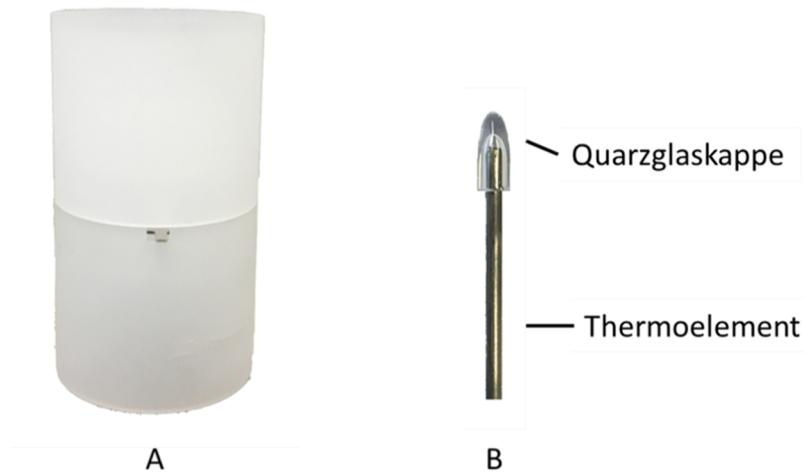


Abbildung 5.27: A) Neu entwickelte Quarzglashülse, in die der Scheibenkatalysator eingesetzt wird. B) Quarzglaskappe auf Thermoelement. Adaptiert nach [Rei2018].

Zur Untersuchung der Aktivität der Quarzglaskomponenten im Vergleich zu Edelstahl wird ein weiterer Leerrohrversuch durchgeführt. Im Fokus steht hierbei vor allem der Unterschied, der vom Thermoelement gemessenen Temperatur hinter dem Katalysator, die nun mehr als 200 °C geringer ist. Ein Isolationseffekt der Thermoelementspitze kann, wie in den Netzexperimenten mit und ohne Kappe gezeigt wurde (Temperatur blieb vom Einsatz der Quarzglaskappe unbeeinflusst), ausgeschlossen werden. Folglich sind die hohen Temperaturen, die mit dem Thermoelement in den Leerrohr- und Scheibenkatalysatorexperimenten gemessen wurden, das Ergebnis einer NH_3 -Oxidation auf der metallischen Oberfläche des Thermoelements. Ein weiterer Grund hierfür kann die Reaktion von Ammoniak an Pt-Ablagerungen auf dem Thermoelement sein, die aus früheren Experimenten stammen. Das gezündete Thermoelement misst die Zündtemperatur und nicht die tatsächliche Temperatur hinter der Katalysatorscheibe. Die höhere Ammoniakkonzentration hinter dem Scheibenkatalysator im turbulenten Fall erklärt somit auch die höhere gemessene Temperatur. Der Einsatz der Quarzglaskappe im Reaktionsaufbau erweist sich somit als zielführend und liefert die gewünschten Ergebnisse.

Auch die katalytische Aktivität der Quarzglashülse als Katalysatorträger wird in einem Leerrohrversuch untersucht. Anders als erwartet reduziert der Einsatz dieser Hülse die Blindaktivität jedoch nicht. Der gemessene Umsatz ist höher als in den vorherigen Leerrohr- und Modellkatalysatorexperimenten (siehe Abbildung 5.28).

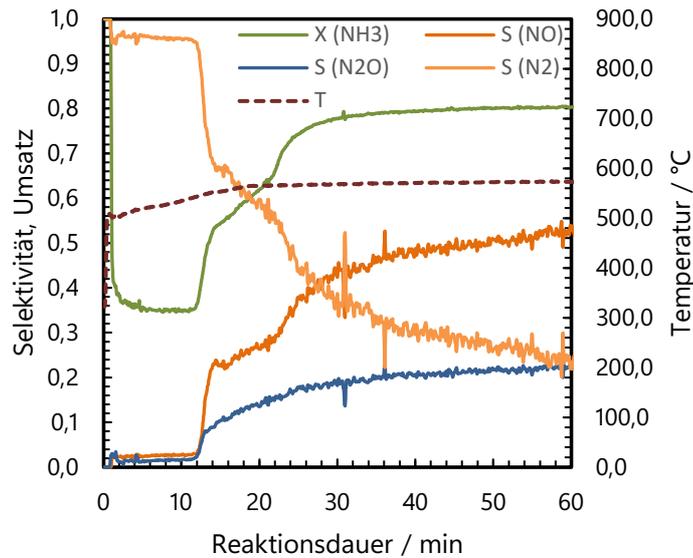


Abbildung 5.28: Leerrohrversuch mit eingebauter Quarzglashülse.

Die Ergebnisse des Leerrohrversuchs mit eingebauter Quarzglashülse und Quarzglaskappe auf dem Thermoelement zeigen einen vergleichsweise frühen Anstieg des NH₃-Umsatzes bereits nach etwa 12 Minuten. Nach rund 22 Minuten erfolgt ein weiterer Anstieg des NH₃-Umsatzes. Grund für diese schrittweise Erhöhung könnte die Aktivierung zusätzlicher Stahloberflächen im Reaktor durch Wärmeleitung sein. Die Selektivitätsverteilung ist vergleichbar mit der aus dem Leerrohrtest, der mit einer Stahlhülse durchgeführt wurde. Der starke Umsatzanstieg spiegelt sich nicht direkt in der gemessenen Temperatur wider. Beide Verläufe sind scheinbar unabhängig voneinander. Dieses Verhalten könnte ein Effekt der langsameren Wärmeübertragung auf das Thermoelement durch die Quarzglaskappe sein, wodurch es zu einem zeitlichen Versatz kommt.

Nachdem ein Teil des Reaktors, nämlich die heißeste Zone unmittelbar unter dem Heizmantel liegend, mittels einer Quarzglashülse intertisiert und zusätzlich das Thermoelement mit einer Quarzglaskappe geschützt wird, wird ein weiter Test mit einer Katalysatorscheibe durchgeführt. Die hier eingesetzte Scheibe entspricht in Durchmesser und Abmaßen der Auflagerflächen der Scheibe, wie sie auch in dem zuvor diskutierten Versuch untersucht wurde. Die Dicke der Scheibe ist jedoch auf 0,5 mm reduziert. Dies soll zu einer schneller Wärmeübertragung auf die Scheibe während des Vorheizprozesses führen und so die Zündung vereinfachen. In folgender Abbildung (5.29) werden die gemessenen Selektivitäten und der Umsatz des Versuchs dargestellt:

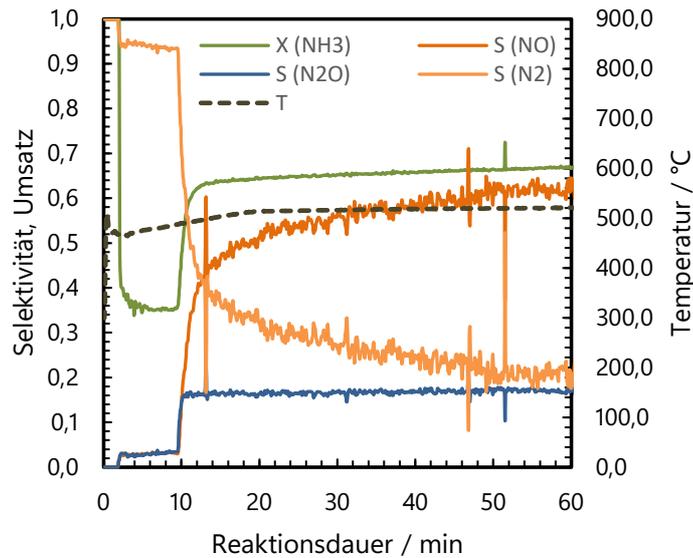


Abbildung 5.29: Vergleich von Umsatz, Selektivität und Reaktortemperatur für den Versuch mit Scheibenkatalysator ($d = 24,0 \text{ mm}$, $h = 0,5 \text{ mm}$), eingebaut in einer Quarzglashülse.

Es zeigt sich ein $\sim 20 \%$ niedrigerer Ammoniakumsatz als im Blind-Quarzglas-Experiment. Damit einher geht eine deutliche Temperaturabsenkung um $52 \text{ }^\circ\text{C}$. Die höhere NO-Selektivität deutet darauf hin, dass auf dem Scheibenkatalysator ein höherer Anteil NH_3 umgesetzt wird als auf unselektiven Oberflächen im Reaktor. Nicht nur, dass die Bildung von Nebenprodukten exothermer ist, was zu einer höheren Temperatur im Reaktor führt, sondern auch Sekundärreaktionen mit nicht umgesetztem NH_3 werden in ihrer Gegenwart gefördert. Dies führt infolgedessen zu einem höheren Ammoniakumsatz. Allerdings kann auch das gewünschte Produkt NO mit NH_3 zu N_2 reagieren. Im Hinblick auf die für die Katalysatormodellgeometrien gefundenen Bedingungen der partiellen Umwandlung ist diese Annahme sogar wahrscheinlicher. Zusätzlich steigt die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen durch die Rezirkulation hinter dem Scheibenkatalysator, was wiederum zu einer längeren Verweilzeit von Oxidationsprodukten in der heißen Reaktionszone führt und eine intensive Durchmischung fördert. Durch die Verwendung der Quarzglashülse ist weniger Edelstahloberfläche für potentiell daran ablaufende Sekundärreaktionen vorhanden.

Wie auch bereits vom ursprünglich verwendeten, dickeren Scheibenkatalysator werden REM-Untersuchungen der Scheibe durchgeführt. Diese sollen Aufschluss darüber geben, ob die anhand der Reaktionsdaten erhaltenen Beobachtungen zumindest teilweise auf eine Reaktion zurückzuführen sind. Folgende Abbildung zeigt die Katalysatorscheibe (Abbildung 5.30) vor und nach der Reaktion sowie die entsprechenden REM-Aufnahmen (Abbildung 5.31):

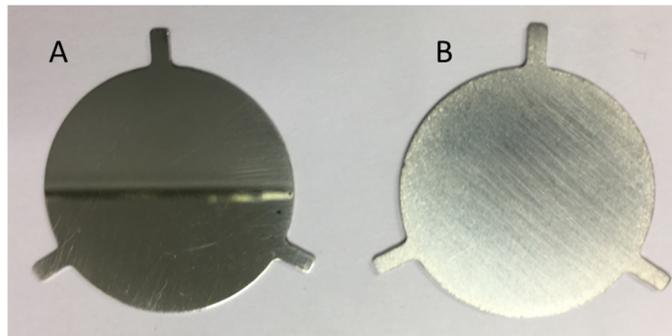


Abbildung 5.30: Bilder des Platin/Rhodium-Scheibenkatalysators. A) Unbenutzt, vor der Reaktion, B) Nach der Reaktion, eingebaut in der Quarzglashülse.

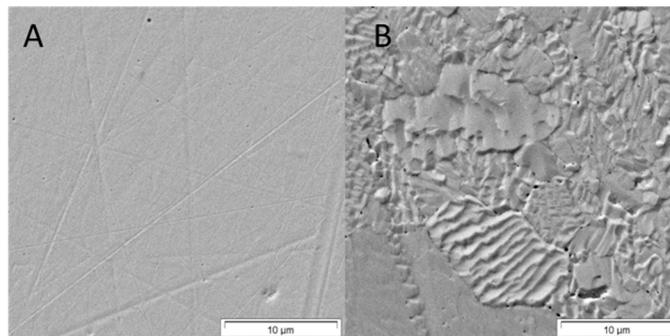


Abbildung 5.31: REM-Aufnahmen der Scheibenoberflächen von A) Unbenutzter Scheibe und B) Scheibe nach der Reaktion. Adaptiert nach [Rei2018].

Obige Abbildung 5.30 zeigt eindeutig eine Veränderung der Scheibenoberfläche. Die unbenutzte Katalysatorscheibe (A) weist eine glänzende, polierte Oberfläche auf. Nach der Reaktion ist die Katalysatoroberfläche matt (B) und rau erscheinend. Wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.31 zeigen, hat eine katalytische Reaktion auf der Edelmetalloberfläche stattgefunden. Bild (A) zeigt hier die polierte Scheibenoberfläche in der zwar Rillen (durch das Polieren) vorhanden sind, jedoch keine Restrukturierungen. In (B) ist deutlich eine Restrukturierung der Oberfläche sichtbar. Zwar zeigen sich keine Blumenkohlstrukturen, jedoch ist diese stufenweise Facettierung durchaus bekannt bei Netzkatalysatoren in unteren Netzlagen des Katalysatorpakets [Nil2001, Han2005].

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen des Scheibenkatalysators im Laborreaktor zeigen eine Blindaktivität der Edelstahlhülse, die unabhängig vom Vorhandensein des Katalysators zu einem hohen NH_3 -Umsatz führt. Da für den 2,0 mm dicken Scheibenkatalysator keine Oberflächenrestrukturierung beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass der Katalysator unter den angewandten Reaktionsbedingungen im Reaktor nicht aktiv ist und, dass die geringe Selektivität überwiegend durch unselektive Sekundärreaktionen auf heißen Edelstahloberflächen verursacht wird. Um die Blindaktivität in der heißen Reaktionszone zu reduzieren, wurde daher die Katalysatorhülse

durch eine inerte Quarzglasversion ersetzt und eine Quarzglaskappe auf das Thermoelement in der Reaktionszone aufgesetzt. Der Test eines dünneren Scheibenkatalysators (0,5 mm) im Quarzglashalter zeigt eine signifikant erhöhte Selektivität gegenüber NO, was in Kombination mit der beobachteten Oberflächenrestrukturierung auf der Scheibe, auf katalytische Aktivität hindeutet. Folglich ist es möglich, Scheibenkatalysatoren im Laborreaktor zur Untersuchung von Netzkatalysatoren zu verwenden. Eine definierte Aussage darüber zu treffen, welcher Teil des Umsatzes tatsächlich vom Katalysator selbst stammt und welcher auf unselektive Nebenreaktionen zurückzuführen ist, ist nicht möglich. Die Rezirkulationsströmung hinter dem Katalysator führt dazu, dass die unselektiv entstandenen Produkte stromabwärts der inertisierten Zone zurück in den Bereich der Probenahme kommen und analysiert werden. Zur repräsentativen Auswertung eines Scheibenkatalysators in der bestehenden Anlage zur Analyse von Netzkatalysatoren, müsste eine weitere, vollständige Inertisierung beziehungsweise Implementierung einer filigranen, ortal aufgelöst steuerbaren Probenahme in der Grenzschicht auf der Katalysatoroberseite (ähnlich der bekannten *Stagnation Flow* Reaktoren) in Kauf genommen werden. Eine derartige Umsetzung stellt sich jedoch komplex und aufwendig dar.

5.3 Aufbau eines Millirohrreaktors zur kinetischen Vermessung der Ammoniakoxidation

In Kapitel 5.2 wurde die Untersuchung eines Scheibenkatalysators in der Laboranlage, die zur Charakterisierung von Platin/Rhodium-Netzkatalysatoren dient, näher beschrieben. Wie sich sowohl in den Versuchen mit der Katalysatorscheibe als auch den Leerrohrversuchen herausstellte, eignen sich das Untersuchungskonzept und somit die Art der Probenentnahme, der Probenentnahmeort, die Materialumgebung und die allgemeinen Strömungseigenschaften nicht, um den scheibenförmigen Körper effizient und repräsentativ zu untersuchen. Eine Adaption der Laboranlage an die Untersuchung eines scheibenförmigen Modellkatalysators würde einen enormen Aufwand bedeuten. Zusätzlich hierzu müsste vorab garantiert sein, dass mit dem neuen Konzept des Prallkörperreaktors nach wie vor Katalysatornetze, wie sie im industriellen Maßstab eingesetzt werden, untersucht werden können. Dies würde sich wahrscheinlich schwierig gestalten, da ein Katalysatorpaket aus Netzen keine vergleichbar ebene Oberfläche besitzt wie die einer massiven Edelmetallscheibe.

Um dennoch neben der Untersuchung von Netzkatalysatoren in Zukunft die Möglichkeit zu haben, sowohl experimentell als auch fluiddynamisch modellierbare Modellgeometrien zu untersuchen, wird in diesem Kapitel die Konzeptionierung sowie der Aufbau eines Reaktors, der eine spezielle, idealisierte Katalysatormodellgeometrie enthält, beschrieben.

5.3.1 Bestimmung der Katalysatorparameter

Ziel ist es, einen Rohreaktor mit idealisierter, rohrförmiger Katalysatorgeometrie zu entwickeln, dessen sowohl strömungstechnische als auch thermische Eigenschaften definiert und beschreibbar sein sollen. Gleichzeitig muss in der Auslegung darauf geachtet werden, dass wichtige Parameter, wie zum Beispiel die mittlere NH_3 -Oberflächenkonzentration ($c_{\text{NH}_3, \bar{w}}$) und der Umsatz im Katalysatorsystem sowie daraus resultierende Selektivitätsmuster für kinetische Betrachtungen geeignet sind. Zur Adaption an das reale System eines Netzkatalysators dient ein Multidrahtmodell, wie es in HAAS [Haa2022] und [Haa2022a] beschrieben ist. Die mit dessen Hilfe extrahierten Werte werden als Basis für die Auslegung des Millirohrkatalysators genutzt. Hierfür kommt ein speziell konzipiertes *MATLAB*-Modell zum Einsatz, das es ermöglicht, die genauen Abmaße, Strömungseigenschaften und Temperaturen des Millirohrkatalysators zu berechnen und schließlich die Dimensionen so zu wählen, dass die zuvor im Multidrahtmodell bestimmten Werte reproduziert werden können.

Bestimmung der mittleren Ammoniakoberflächenkonzentration mittels CFD

Das Multidrahtmodell besteht aus einer Anordnung von übereinander, parallel ausgerichteter Drahtreihen. Die einzelnen Ebenen sind zueinander um $150\ \mu\text{m}$ vertikal und $200\ \mu\text{m}$ horizontal verschoben. Der Mitte-Mitte-Abstand der Drähte innerhalb einer Reihe beträgt $300\ \mu\text{m}$. Der Drahtdurchmesser liegt bei $d_{\text{Draht}} = 100\ \mu\text{m}$. Dieser etwas größer gewählte, hydrodynamische Durchmesser spiegelt die während der Reaktion auftretenden Restrukturierungen der Oberfläche wider (Bildung von Blumenkohlstrukturen).

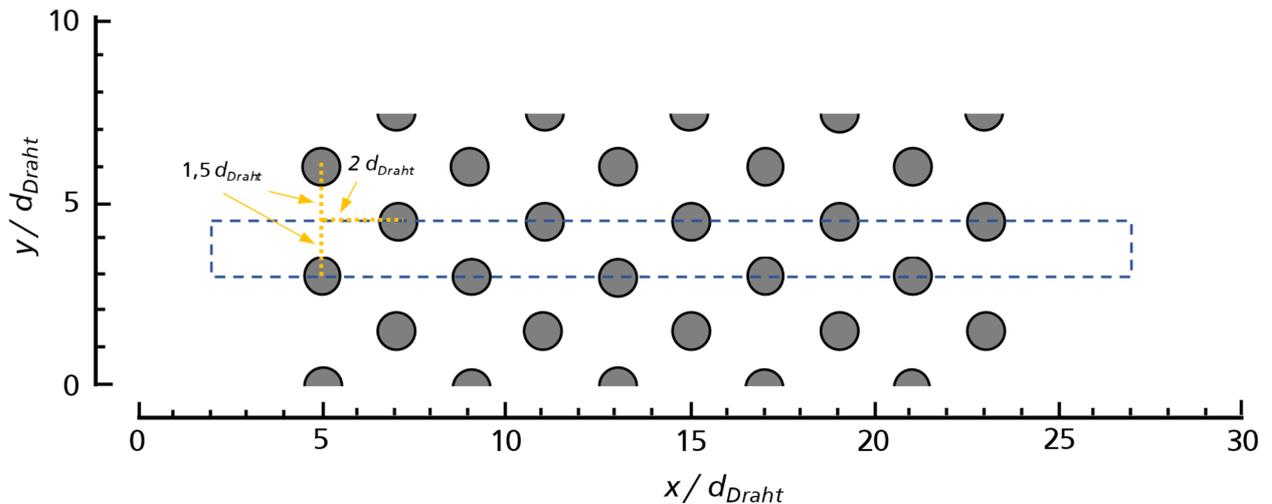


Abbildung 5.32: Geometrische Darstellung des verwendeten 10-Drahtmodells. Adaptiert nach [Haa2022, Haa2022a].

Durch die Symmetrie des Multidrahtmodells lässt sich eine axiale Domäne herausstellen, woraus sich ein vereinfachtes 10-Drahtmodell ergibt. Dieses wird in ANSYS *Fluent* [Ans2015] aufgesetzt und gelöst, wobei eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Ammoniakverbrauchs an der Katalysatoroberfläche angenommen wird:

$$r = k c_{\text{NH}_3} \quad (5.1)$$

Die Randbedingungen werden entsprechend der Reaktionsbedingungen einer typischen, großtechnischen Mitteldruckanlage gewählt, der Geschwindigkeitskoeffizient k so, dass der Prozess massentransferlimitiert ist.

Tabelle 5.25: Gewählte Randbedingungen für das in ANSYS *Fluent* aufgesetzte 10-Drahtmodell.

	Parameter	Wert
Eingangstemperatur des Eduktgemischs	T_{in} / K	423,15
Gasgeschwindigkeit am Eingang	$u_{in} / m\ s^{-1}$	0,75
Druck	p / Pa	400000
Stoffmengenanteil Ammoniak	x_{NH_3}	0,1
Stoffmengenanteil Sauerstoff	x_{O_2}	0,189
Geschwindigkeitskoeffizient	$k / m\ s^{-1}$	10

Ein Konturplot des gelösten *CFD*-Modells ist in folgender Abbildung dargestellt:

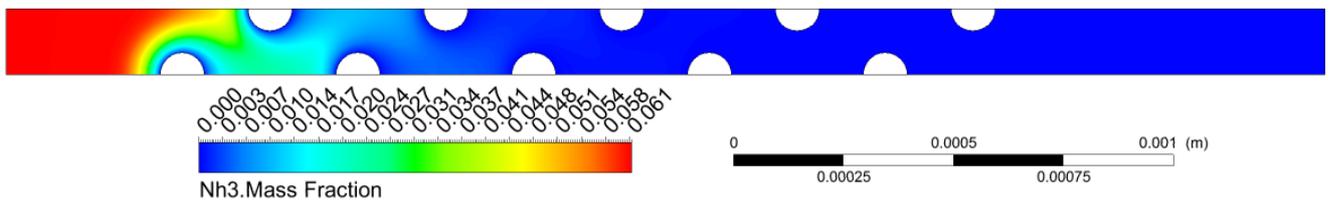


Abbildung 5.33: Konturplot (NH_3 -Massenanteil) des simulierten 10-Drahtmodells. Dargestellt ist die axial herausgestellte Domäne wie in Abbildung 5.32 dargestellt.

Um eine Übertragbarkeit auf einen Millirohrkatalysator zu ermöglichen, muss aus dem aufgelösten 10-Draht-*CFD*-Modell die mittlere NH_3 -Oberflächenkonzentration auf der Drahtoberfläche bestimmt werden. Der Zielumsatz ist hierbei auf 60 % festgelegt. In folgender Abbildung ist zu sehen, nach welcher Strecke beziehungsweise Drahtoberfläche ein Ammoniakumsatz von 60 % erreicht ist:

Benötigte Drahtoberfläche für einen Umsatz von 60 %

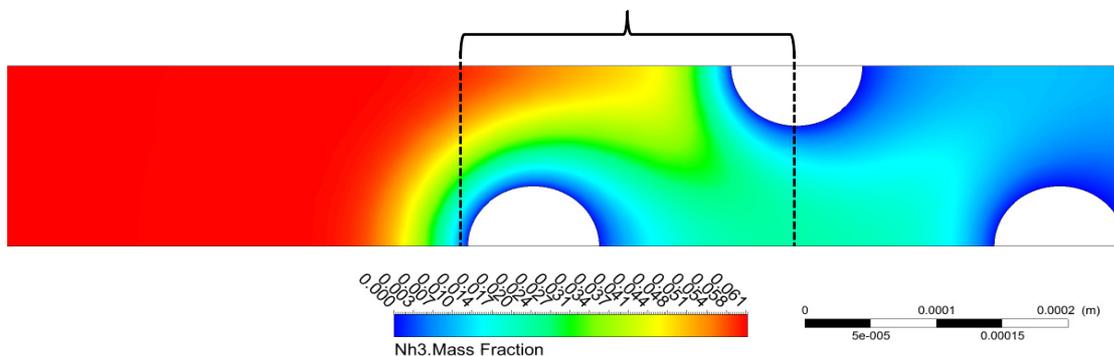


Abbildung 5.34: Konturplot (NH_3 -Massenanteil) des simulierten 10-Drahtmodells. Hervorgehoben ist die benötigte Drahtoberfläche, um 60 % Umsatz zu erreichen.

Die mittlere Ammoniakoberflächenkonzentration für den in Abbildung 5.34 markierten Bereich beträgt $c_{NH_3,\bar{w}} = 0,0963 \text{ mol m}^{-3}$. Dieser Wert wird als Zielgröße zur Auslegung des Millirohrreaktors genutzt und spielt somit eine Schlüsselrolle in der weiteren Auslegung. Diese im 10-Drahtmodell mittels *CFD*-Simulation ermittelte NH_3 -Oberflächenkonzentration $c_{NH_3,\bar{w}}$ bestimmt im Folgenden die genaue Parametrisierung des Millirohrreaktors samt Einlaufstrecke und Millirohrkatalysator.

Bestimmung der Abmaße des Millirohrkatalysators mittels *MATLAB*

Das hierfür verwendete Rohrmodell wird in *MATLAB* aufgesetzt und basiert auf der Lösung einer Reaktion 1. Ordnung an der katalytisch aktiven Wand, wobei hier die Konvektion in axialer Richtung und Diffusion in radialer Richtung für den stationären Fall gelöst wird. Angenommen wird, dass das Strömungsprofil vollständig laminar ausgebildet ist und sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen der Wand und dem Gasstrom eingestellt hat.

Gleichung 5.2 stellt die gelöste stationäre Diffusions/Konvektionsgleichung in Zylinderkoordinaten mit D = Diffusionskoeffizient, u_z = Strömungsgeschwindigkeit in axiale Richtung, z = Axiale Koordinate, r = Radiale Koordinate dar.

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{u_z} \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \left[r \left(-D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (5.2)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion 1. Ordnung wird, wie im zuvor beschriebenen *CFD*-Modell, auf $k = 10 \text{ ms}^{-1}$ festgelegt. Weitere festgelegte Randbedingungen sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Tabelle 5.26: Gewählte Randbedingungen für das in *MATLAB* aufgesetzte Millirohrreaktormodell.

	Parameter	Wert
Eingangstemperatur des Eduktgemischs	T_{in} / K	1100
Druck	p / Pa	400000
Stoffmengenanteil Ammoniak	x_{NH_3}	0,1
Stoffmengenanteil Sauerstoff	x_{O_2}	0,189
Geschwindigkeitskoeffizient	$k / \text{m s}^{-1}$	10

Mithilfe des *MATLAB*-Rohrmodells wird nun die genaue, benötigte Abmessung des Millirohrkatalysators bestimmt, um die zuvor im *CFD*-Modell bestimmte Zielgröße einer mittleren

Ammoniakoberflächenkonzentration von $c_{NH_3,\bar{w}} = 0,0963 \text{ mol m}^{-3}$ bei einem Umsatz von 60 % zu erreichen. Hierfür werden Parametervariationen folgender Größen durchgeführt:

Tabelle 5.27: Variierte Parameter im *MATLAB*-Modell zur Auslegung des Millirohrreaktors.

	Parameter
Mittlere Gasgeschwindigkeit	$u / \text{m s}^{-1}$
Rohrdurchmesser	d_R / mm
Rohrlänge	L_R / mm

Die Ergebnisse der Parametervariationen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 5.28: Resultierende mittlere Ammoniakoberflächenkonzentrationen für verschiedene Geometrien, berechnet über das beschriebene *MATLAB*-Modell.

T_{in} / K	d_R / mm	$u / \text{m s}^{-1}$	$X / \%$	L_R / mm	$c_{NH_3,\bar{w}} / \text{mol m}^{-3}$
1100	4,5	1,0	95,8	75,0	0,0179
	4,5	5,0	50,0	75,0	0,0284
	3,5	1,0	100,0	75,0	0,0220
	1,5	1,0	100,0	75,0	0,0486
	1,5	5,0	100,0	75,0	0,0499
	1,5	5,0	60,0	10,0	0,0773
	1,5	10,0	41,5	10,0	0,0985
	1,5	10,0	51,5	15,0	0,0855
	1,5	8,0	57,4	15,0	0,0791
	1,0	8,0	81,3	15,0	0,0890

Es wird deutlich, dass mit zunehmend kleinerem Rohrdurchmesser und gleichzeitig höherer Geschwindigkeit bei geringerer Rohrlänge die mittlere NH_3 -Oberflächenkonzentration steigt und sich der Zielgröße, bestimmt mittels *CFD*-Simulation am 10-Drahtmodell, annähert. Gleichzeitig haben alle drei Parameter Einfluss auf den Umsatz. Hier zeigt sich nahezu dasselbe Verhalten wie es für die NH_3 -Oberflächenkonzentration beobachtet werden kann. Umsätze im Bereich der Zielgröße von 60 % werden bei hoher Geschwindigkeit, kleinem Rohrdurchmesser und kurzer Rohrlänge erreicht.

Neben den mithilfe der Modelle bestimmten Abmessungen des Millirohrreaktors (Größen für Rohrlänge, Rohrdurchmesser und mittlere Strömungsgeschwindigkeit) spielt auch die praktische Umsetzung, das heißt, die Fertigung eines solchen Millirohrreaktors eine Rolle und muss dementsprechend auch in die Betrachtung miteinbezogen werden. Der Millirohrreaktor soll aus einem massiven Platinvollmaterial gedreht und schließlich auf das bestimmte Maß aufgebohrt werden. Gleichzeitig sollen sowohl Edukt-

5.3.2 Bestimmung der Reaktorparameter

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen in *MATLAB* basieren auf der Annahme, dass das Strömungsprofil vor dem Millirohrreaktor sowohl vollständig laminar ausgebildet ist als auch im thermischen Gleichgewicht zur Wand steht. Um diese Voraussetzungen zu erreichen, muss die Einlaufstrecke vor dem Katalysator die dafür nötige Länge aufweisen.

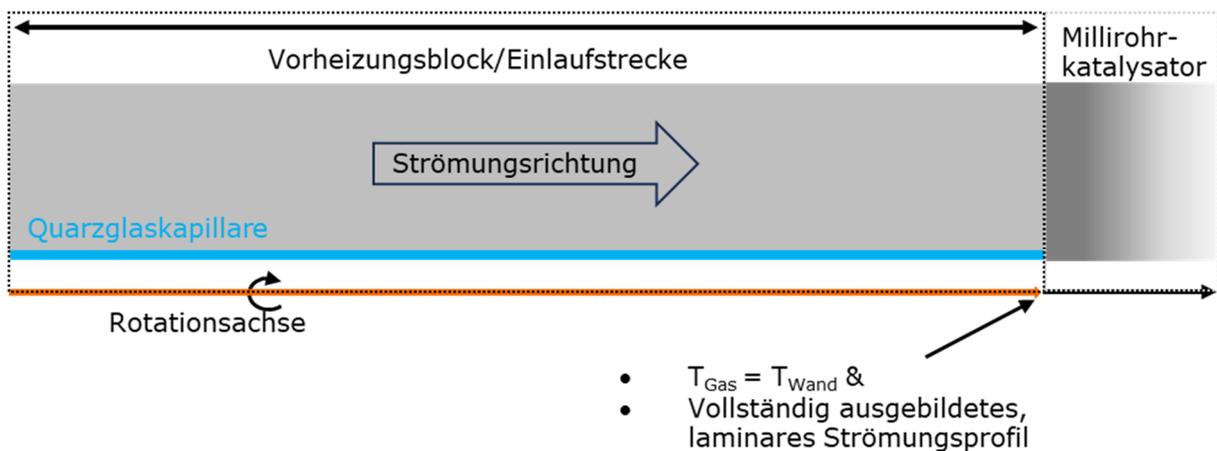


Abbildung 5.36: Darstellung des Modellreaktors mit Millirohrkatalysator. Gekennzeichnet ist der Reaktoreingang, an dem die Strömung laminar eingelaufen sein und ein thermisches Gleichgewicht zwischen Wand und Gasphase herrschen muss.

Untersucht wird beides mithilfe von *CFD*-Rohrmodellen (keine Reaktion, isotherme Wand), in denen die Einlaufstrecke variiert wird. Zunächst wird das Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil für den Fall einer 50 mm langen Einlaufstrecke untersucht, im Anschluss für 120 mm und schließlich für 150 mm. Die gewählten Eingangsbedingungen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 5.30: Gewählte Eingangsbedingungen für die Bestimmung der benötigten Einlaufstrecke.

	Parameter	Wert
Eingangstemperatur des Eduktgemischs	T_{in} / K	473
Druck	p / Pa	400000
Stoffmengenanteil Ammoniak	x_{NH_3}	0,1
Stoffmengenanteil Sauerstoff	x_{O_2}	0,189

Es zeigt sich, dass eine Einlaufstrecke von 50 mm sowohl für das Erreichen einer voll ausgebildeten laminaren Strömung als auch für die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Wand und Gasphase nicht ausreichend ist. Ab einer Länge von 120 mm ist das Geschwindigkeitsprofil voll ausgebildet, ab 150 mm auch das Temperaturgleichgewicht.

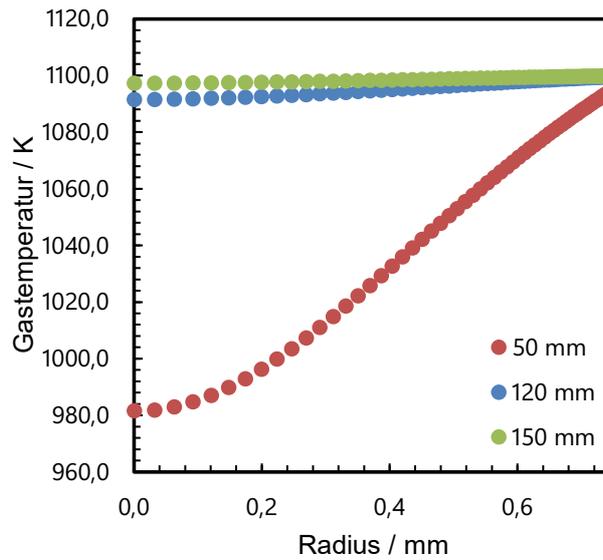


Abbildung 5.37: Resultierende Temperaturprofile für Einlaufstrecken der Längen 50 mm, 120 mm und 150 mm.

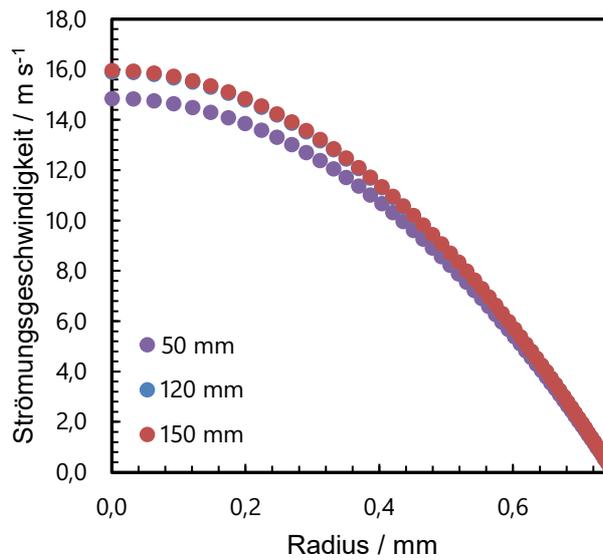


Abbildung 5.38: Resultierende Geschwindigkeitsprofile für Einlaufstrecken der Längen 50 mm, 120 mm und 150 mm.

Untersuchung des Temperaturanstiegs am Katalysatoreingang

Eine weitere, wichtige Grundlage für den Einsatz und schließlich auch die Gültigkeit des beschriebenen *MATLAB*-Modells ist neben laminarer Strömung und thermischem Gleichgewicht am Katalysatoreingang, die Möglichkeit zur Steuerung und Kontrolle der Temperatur auf der Katalysatoroberfläche über den äußeren Wärmeeintrag. Es muss ausgeschlossen werden, dass es beim Auftreffen des Eduktgemischs auf den heißen Katalysator und der instantan stattfindenden Oxidation, zu einem starken Temperaturanstieg kommt. Dieser würde im weiteren Verlauf eine theoretische Betrachtung des Systems erschweren beziehungsweise unmöglich machen.

Zur Bestimmung des zu erwartenden Temperaturanstiegs am Katalysatoreingang, kommt ein *CFD*-Modell zum Einsatz. Die gewählten Eingangsbedingungen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 5.31: Gewählte Eingangsbedingungen für das *CFD*-Modell zur Untersuchung des Temperaturanstiegs am Reaktoreingang.

	Parameter	Wert
Eingangstemperatur des Eduktgemischs	T_{in} / K	1100
Wandtemperatur (Platin & Stahl)	T_w / K	1100
Druck	p / Pa	400000
Stoffmengenanteil Ammoniak	x_{NH_3}	0,1
Stoffmengenanteil Sauerstoff	x_{O_2}	0,189

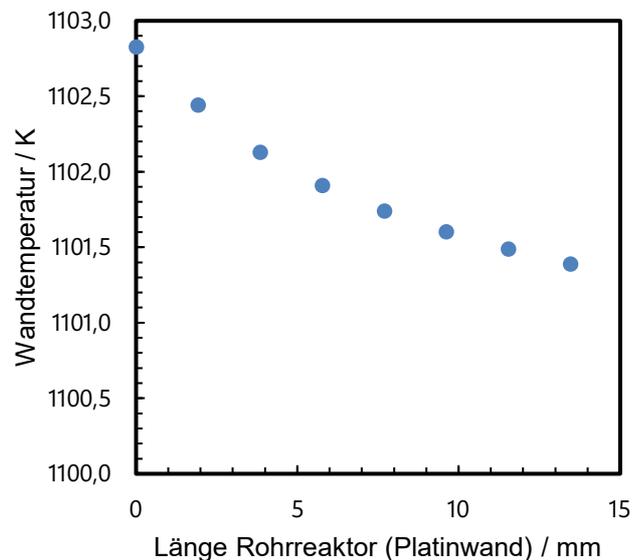


Abbildung 5.39: Durch den Eintritt der Eduktgasmischung resultierendes Temperaturprofil an der Reaktorwand des Millirohrreaktors.

Wie zu erkennen ist, befindet sich der Temperaturanstieg in einem geringen Rahmen von weniger als 3 K. Am Ende der 15 mm Reaktorlänge ist der Temperaturanstieg mit 1,5 K nur marginal. Folgende Abbildung zeigt das erwartete Temperaturprofil der Katalysator- und Einlaufstreckenwandung:

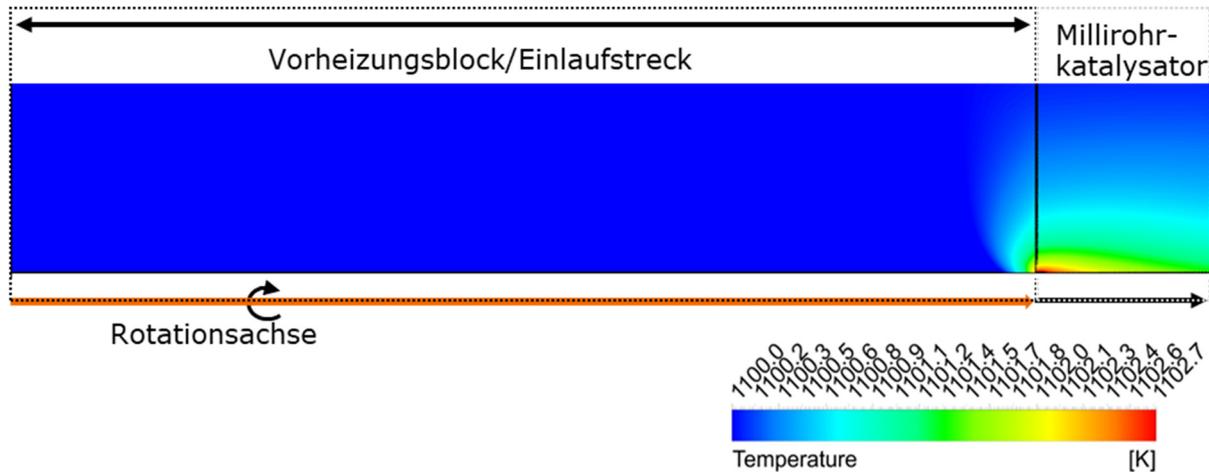


Abbildung 5.40: Temperaturkonturplot der Reaktorgeometrie (Vorheizung und Millirohrreaktor).

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf theoretischer Basis, unter Zuhilfenahme von *CFD*-Simulationen und einem *MATLAB*-Rohrmodell, eine Katalysatormodellgeometrie entwickelt, die vergleichbare Ammoniakoberflächenkonzentrationen aufweist, wie die eines 10-Drahtmodells eines Netzkatalysators. Die geometrischen Parameter des Millirohrreaktors wurden hierzu entsprechend bestimmt und angepasst. Die benötigte Einlaufstrecke zur Sicherstellung der nötigen Randbedingungen für die Gültigkeit der Auslegung des Millirohrkatalysators wurde ebenfalls mittels *CFD*-Simulation bestimmt. Schließlich konnte gezeigt werden, dass die Temperatur an der Katalysatoroberfläche durch das eintretende Reaktionsgemisch lediglich um 1,5 K ansteigt, was somit als nicht relevant angesehen werden kann.

Der nächste Schritt in der Entwicklung des idealisierten Reaktors, ist die Umsetzung der bestimmten Parameter in ein *CAD*-Konzept und anschließend die Fertigung der einzelnen Komponenten sowie der Aufbau der Gesamtanlage.

5.3.3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Ergebnisse, die im vorherigen Abschnitt erlangt wurden, genutzt werden, um eine idealisierte Reaktorgeometrie mit Millirohrkatalysator aufzubauen. Mithilfe der erhaltenen Ergebnisse können die benötigten Bauteile maßgetreu angefertigt und die Anlagenperipherie, wie *MFC*, Heizelemente etc., passend zusammengestellt werden. Hierdurch entsteht eine neue, einmalige Laboranlage, die von den Grundlagen auf genau darauf ausgerichtet ist, die Oxidation von Ammoniak am Platin-Modellkatalysator zu untersuchen.

Umsetzung des Konzepts in CAD

Der Millirohrreaktor bildet das Kernelement der Anlage. Er gibt mit seinen spezifischen Parametern den Aufbau der Anlagenperipherie vor. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, besteht der Millirohrreaktor aus zwei Hauptbestandteilen, dem Katalysator und der Vorheizung. Beides muss den zuvor bestimmten Bedingungen beziehungsweise Parametern genügen. Um die benötigte Einlaufstrecke von 150 mm mit einer konstanten Wandtemperatur von 1100 K realisieren zu können, bedarf es eines massiven Hochtemperaturstahlzylinders (Stahlschlüssel 1.4841), der beheizt wird und im inneren Gas durch eine inerte Quarzglaskapillare zum eigentlichen Millirohrkatalysator führt. Dieser Millirohrkatalysator soll im beheizten System, also im Stahlzylinder, integriert sein. Somit kann eine homogene Temperatur über die Gesamtheit aus Vorheizung und Katalysator garantiert werden. Realisiert wird dies, indem ein massiver Hochtemperaturstahlzylinder mit einer Länge von 180 mm durchbohrt und auf einer Seite dieses Zylinders der Millirohrkatalysator (Platinzylinder, siehe Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.9) eingesetzt wird.

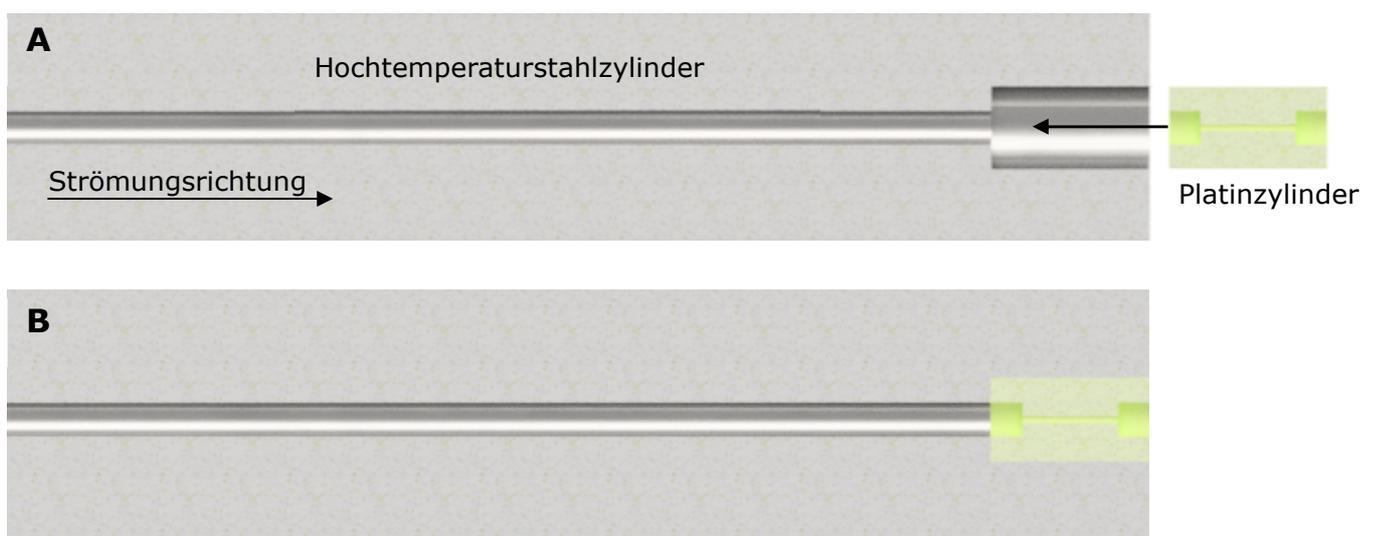


Abbildung 5.41: Schematische Abbildung des idealisierten Reaktors mit Vorheizung (grau) und Millirohrreaktor/Platinzylinder in gelb.

Millirohrkatalysator geschoben wird. Folgendes Bild (Abbildung 5.43) zeigt den Reaktorblock mit Flansch, Heizelementen und Katalysator (gelb hervorgehoben). Die Quarzglas Kapillare ist rot dargestellt.

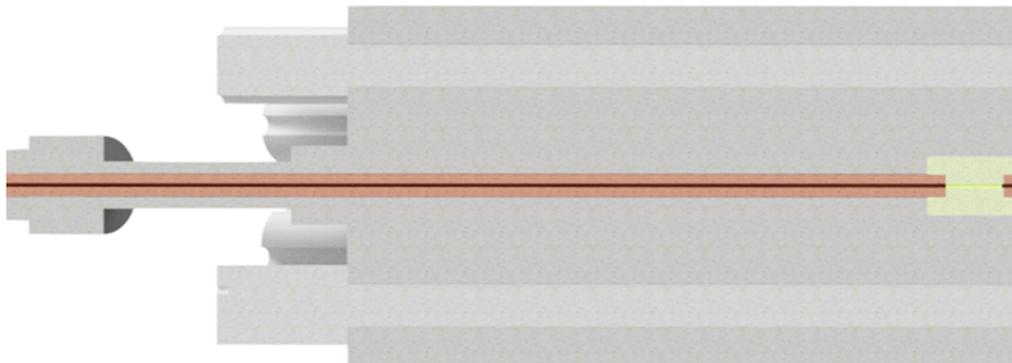


Abbildung 5.43: Schematische Darstellung des Reaktorblocks (dunkelgrau), der Heizelemente (hellgrau), der Quarzglas Kapillare (rot) und des Platin-Millirohrkatalysators (gelb).

Um die Produktgase möglichst schnell abzukühlen und in einen Temperaturbereich mit geringer Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen zu gelangen, wird dem Reaktorblock eine Kühlung nachgeschaltet. Gekühlt wird ein angeschweißter Rohrstutzen, der dazu dient, die Quarzglas Kapillare vom Katalysator in Richtung QMS-Analytik zu führen. Um dieses eigentliche Führungsrohr liegt ein Mantel, in dem eine Kühlflüssigkeit im Gegenstrom geleitet wird. Die technische Zeichnung der Produktgaskühlung ist in Abbildung 5.44 dargestellt:

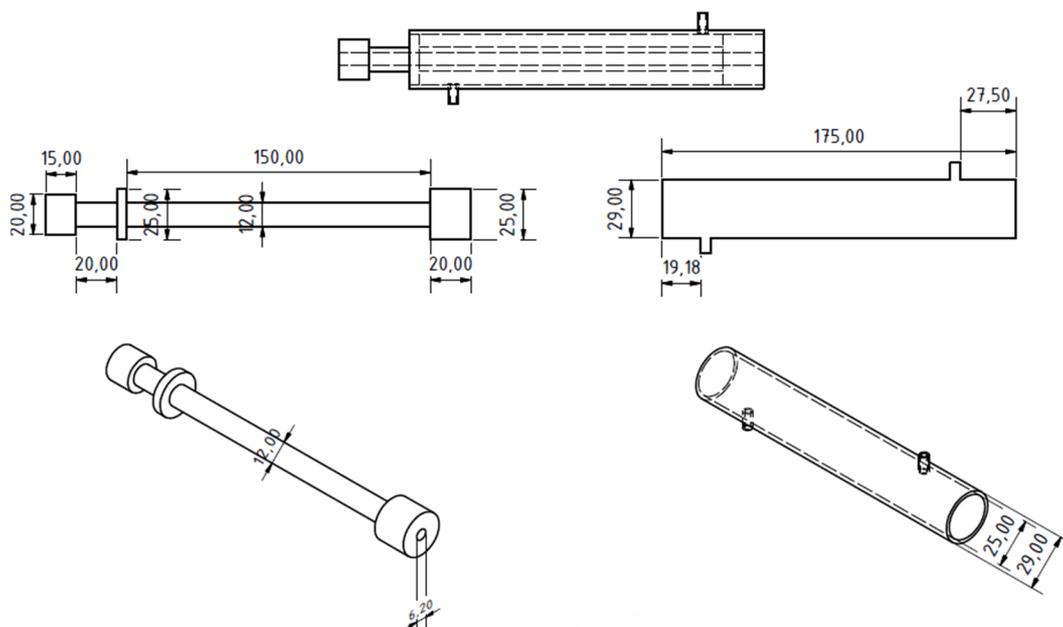


Abbildung 5.44: Bemaßte Zeichnung der Produktgaskühlung, die an den Reaktorblock in Richtung Analytik angeschweißt wird.

Alle beschriebenen Komponenten zusammen ergeben das Kernelement der Anlage, den Reaktorteil:

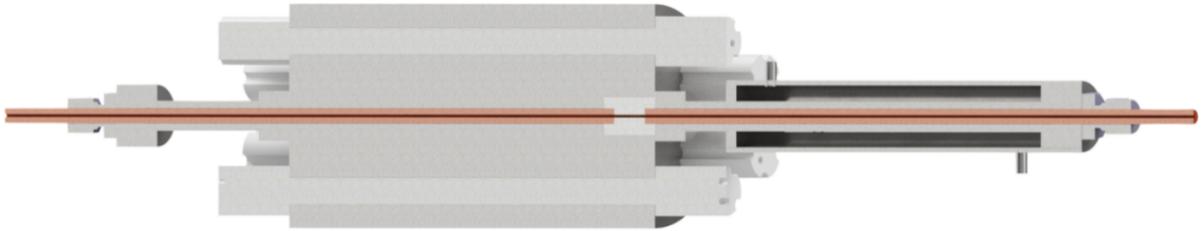


Abbildung 5.45: Schnittbild des Reaktors mit Heizelementen, Quarzglaskapillare, Platin-Millirohrkatalysator und Produktkühlung.



Abbildung 5.46: Bild des Gesamtreaktors mit Heizelementen, Quarzglaskapillare und Produktkühlung.

Zum weiteren Aufbau der Anlage gehört, dem Reaktor vorgeschaltet, eine Mischeinheit, in der das Eduktgasgemisch homogenisiert wird. Außerdem befindet sich hinter dem Reaktor eine zweistufige Druckregelung, bevor das Produktgemisch über das Massenspektrometer analysiert und überschüssiges Gas zur Absorptionskolonne geleitet wird.

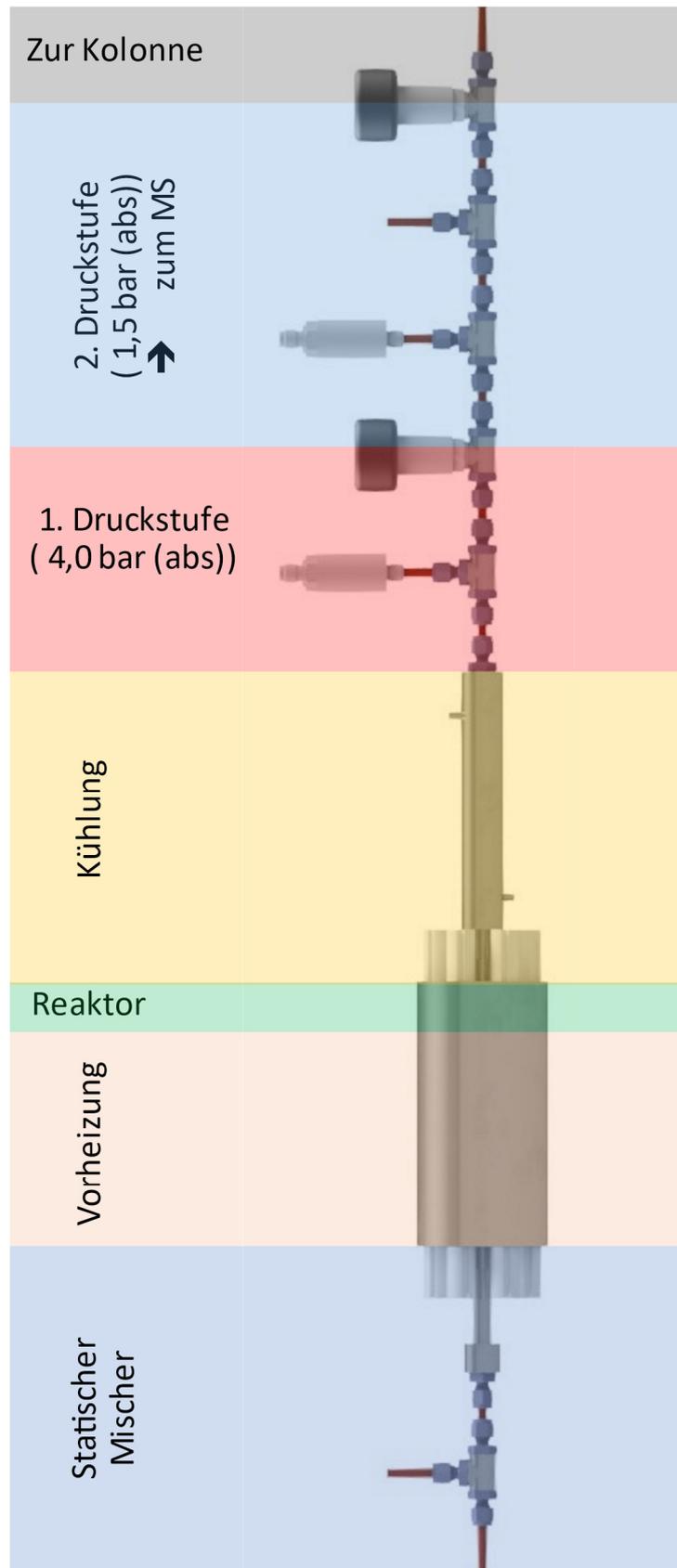


Abbildung 5.47: Aufbau des Millirohrreaktors mit vorgeschaltetem statischem Mischer, der Produktkühlung sowie erster und zweiter Druckstufe.

Praktische Umsetzung des Reaktorkonzepts – Aufbau des Reaktorblocks mit Vorheizung

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bauteile des Reaktors werden aus einem massiven Hochtemperaturstahlzylinder (Stahlschlüssel 1.4841) mit einem Durchmesser von 100 mm gedreht. In den Zylinder werden gemäß der vorliegenden, technischen Zeichnungen die Bohrungen für den Platin/Rhodium-Zylinder, die Quarzglaskapillare und die Heizelemente vorgenommen.



Abbildung 5.48: Reaktorblock aus Hochtemperaturstahl (1.4841). Zu erkennen sind die Bohrungen für die Quarzglaskapillare, den Millirohrkatalysator und die Heizelemente. Der angeschweißte vordere Flansch ist ebenfalls zu sehen.

Der Platin/Rhodium-Millirohrkatalysator (siehe Abbildung 4.9) wird aus einem massiven Stab gedreht und auf Maß gebohrt, sodass er passgenau in den Hochtemperaturstahlzylinder eingesetzt werden kann.

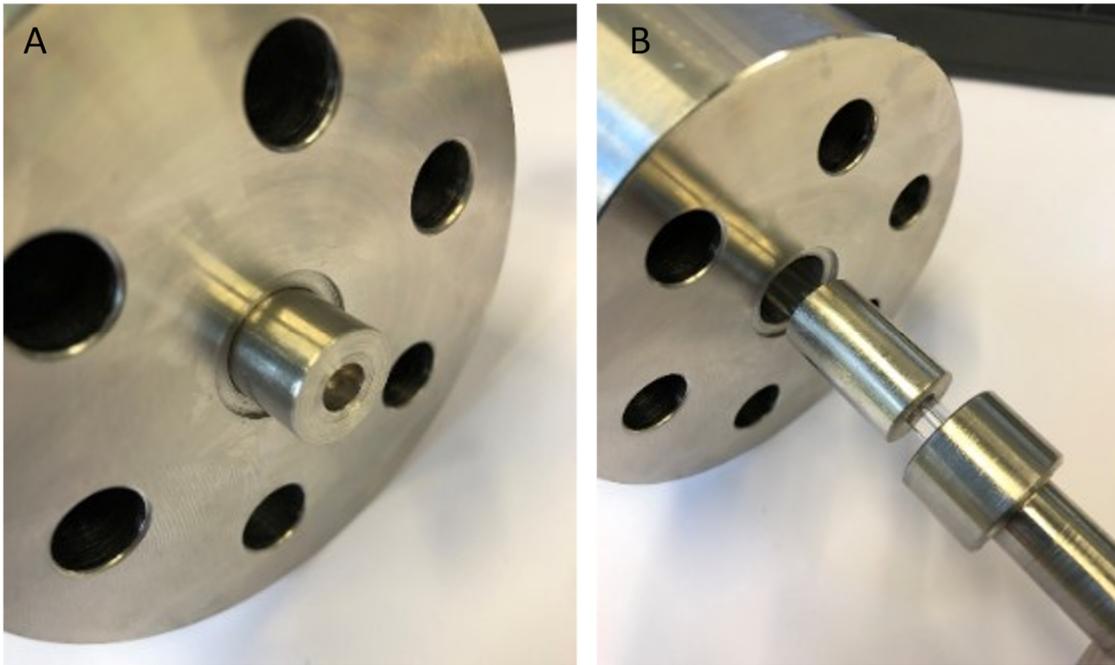


Abbildung 5.49: A) Reaktorblock mit teilweise eingeschobenem Millirohrkatalysator. B) Beispielhafter Zusammenbau aus Reaktorblock, Kühlung und zwei Kapillaren, die jeweils auf einer Seite des Platin-Zylinders eingeführt sind.

Nachdem der Edelmetallzylinder in den Stahlblock eingesetzt wurde, wird die Kühlung angeschweißt:



Abbildung 5.50: Reaktorblock mit eingesetztem Millirohrkatalysator und angeschweißter Kühleinheit.

Auslegung der Gasversorgung über Massendurchflussregler

Wie bereits in der in Kapitel 4.1 beschriebenen, laborskaligen Anlage zur Untersuchung von Netzkatalysatoren, wird auch im neuen Reaktor die Gasversorgung über *MFC* realisiert. Eingesetzt werden *MFC* der Serie *EL-Flow* der Firma BRONKHORST.

Tabelle 5.32: Liste der eingesetzten Massendurchflussregler.

Medium	Vordruck / bar	Hinterdruck / bar	Kalibrierbereich / L h ⁻¹ (STP)
Luft	6 - 7	0 - 4	0 – 1,6 – 80
Stickstoff	6 - 7	0 - 4	0 – 1,6 – 80
Argon	6 - 7	0 - 4	0 – 1,6 – 80
Sauerstoff	6 - 7	0 - 4	0 – 0,3 – 15
Ammoniak	6 - 7	0 - 4	0 – 0,2 – 10

Wie Tabelle 5.32 zeigt, werden fünf verschiedene *MFC* an der Anlage eingesetzt. Dies ermöglicht neben der Untersuchung eines Standard-NH₃-Luft-Gemischs, auch speziellere Zusammensetzungen, wie Ammoniak in einem Sauerstoff-Argon-Gemisch, zu betrachten. Die Kalibrierbereiche sind so gewählt, dass sowohl überstöchiometrische als auch unterstöchiometrische Reaktionsgemische in den Reaktor geleitet werden können.

Zum Schutz der *MFC* sind jedem einzelnen *Inline*-Filter vorgeschaltet. Diese sollen verhindern, dass Partikel oder sonstige Verunreinigungen die Gasversorgung negativ beeinflussen. Sowohl in der Ammoniak- als auch in der Luftleitung sitzt hinter dem *MFC*, in Richtung des Reaktors, ein Rückschlagventil, das vor eventuellen Rückschlägen der Reaktion schützen soll. Alle *MFC* lassen sich mit Stickstoff spülen.

Unter den in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 bestimmten Reaktionsbedingungen sind die Eingangsströme in die Zubringerleitungen Richtung Millirohrreaktor $\dot{V}_{Luft} = 48,16 \text{ L h}^{-1}$ Luft und $\dot{V}_{NH_3} = 5,35 \text{ L h}^{-1}$ Ammoniak.

Gesamtaufbau der Reaktorperipherie

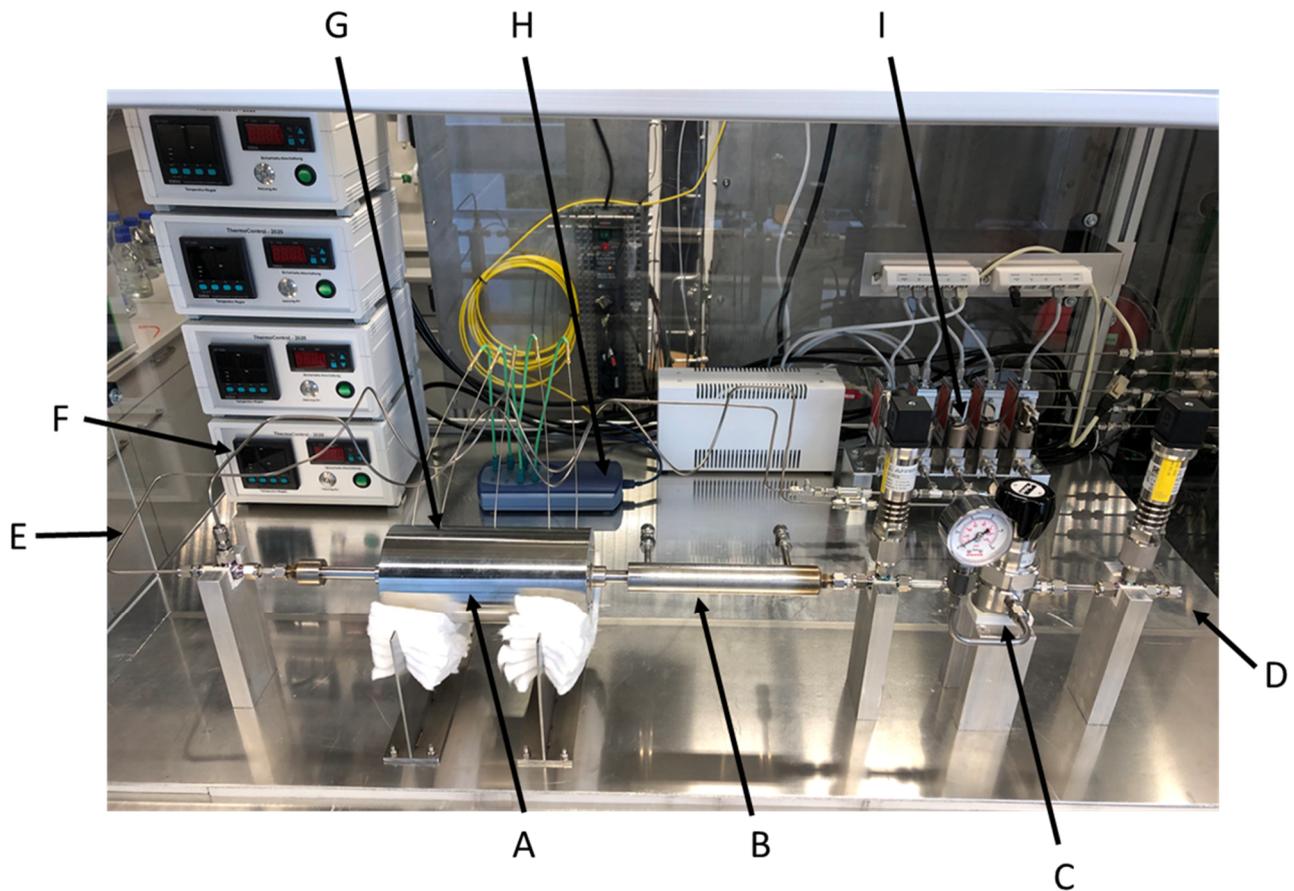


Abbildung 5.51: Gesamtaufbau der Anlage mit idealisiertem Reaktorkonzept.

Abbildung 5.51 zeigt den Gesamtaufbau der Anlage mit idealisiertem Millirohrkatalysator: A) Reaktorblock mit Millirohrkatalysator, B) Produktgaskühlung, C) Druckstufen, D) Ausgang zum QMS, E) Eduktleitung 1, F) Eduktleitung 2, G) Thermoelemente im Reaktorblock, H) Thermologger, I) Gasversorgung über *MFC*. Wie aus obiger Abbildung ersichtlich, sind bis dato noch keine Heizschnüre an den Rohrleitungen entlang gelegt worden und auch die Heizpatronen sind noch nicht in den Reaktorblock eingebaut. Um die extrem hohen Temperaturen der Auslegung zu erreichen, kommen spezielle Keramik Hochtemperaturheizer der Firma RAUSCHERT zum Einsatz. Diese können Temperaturen von bis zu 1100 °C realisieren. Nachdem der Reaktor vollständig isoliert ist und auch die noch fehlenden, elektrischen Bauteile angeschlossen sind, kann mit der Kalibrierung der *MFC* begonnen werden, und im Anschluss ein erstes Aufheizen des Reaktorblocks erfolgen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Methode, sowohl industrielle Netzkatalysatoren als auch idealisierte Modellkatalysatoren mit dem Einsatz einer hocheffizienten *online*-QMS-Analytik unter industriellen Bedingungen zu untersuchen. Darüber hinaus sollten trotz der Herausforderungen die sich bei der Erforschung der Ammoniakoxidation ergeben, repräsentative Untersuchungen an verschiedenen Platingeometrien durchgeführt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Netzkatalysatoren unter industriellen Bedingungen untersucht. Dabei ging der Fokus von vom außen steuerbaren Einfluss der Reaktionsparameter, über die Auswirkung der Netzstruktur bis hin zum Einfluss des einzelnen Drahtes beziehungsweise der Drahtlegung.

- Zunächst wurde die Laboranlage im Hinblick auf die Durchführung komplexer Versuchspläne verbessert. Hierzu zählt der Einbau einer Quarzglashülse, die zur Fixierung des Katalysators dient. Der besonders heiße Bereich um den Katalysator herum, konnte mit deren Hilfe erfolgreich inertisiert werden. Zusätzlich wurde, um unselektive Reaktionen zu verhindern, die Vorheizung so umgebaut, dass die Reaktanten nun getrennt voneinander vorgeheizt werden können und erst unmittelbar vor dem Reaktor aufeinander treffen. Infolgedessen lassen sich nun auch extrem hohe Vorheiztemperaturen (bis ~ 340 °C) realisieren.
- Mit einem festgelegten Standardtest konnte gezeigt werden, dass es mit der laborskaligen Anlage und der verwendeten *online*-QMS-Analytik möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen. Die Stabilität der Kalibrierung über mehrere Monate wurde validiert. Selbst Standardversuche, die nach zwei zeitlich versetzten Kalibrierungen durchgeführt wurden, zeigten eine gute Reproduzierbarkeit.
- Ein komplexer Versuchsplan unter Variation des Gesamtvolumenstroms, der Vorheiztemperatur, des Ammoniakanteils und des Reaktionsdrucks wurde erfolgreich umgesetzt. Hierbei zeigte sich, dass auch ein breites Parameterfeld mit der hier beschriebenen Anlage abgefahren werden kann, ohne einen negativen Einfluss auf die Analytik zu haben. Der Versuchsplan ließ den hochgradig komplexen Zusammenhang verschiedener Reaktionsparameter auf die Katalysatoreffizienz deutlich erkennen. Besonders interessant war hierbei, dass sich bekannte Trends, wie der, dass sich die Lachgasselektivität bei Druckerhöhung ebenfalls erhöht, je nachdem welche anderen Parameter variiert wurden, nicht validiert werden konnten.
- Des Weiteren wurde der Einfluss der Netzgeometrie, konkret der Maschenweite und des Drahtdurchmessers, untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich mithilfe der Laboranlage selbst geringfügige, aus den Geometrien resultierende Selektivitätsunterschiede feststellen lassen. Auch der Einfluss der Gesamtkatalysatoroberfläche auf die resultierenden Selektivitäten wurde analysiert. Prinzipiell zeigte sich in der Testreihe mit gleicher Gesamtoberfläche des Katalysatorpakets, dass innerhalb eines Drahtdurchmessers die Lachgasselektivität mit größer

werdender Maschenweite zunimmt. Dies trifft sowohl für den 60 μm - als auch den 90 μm -Draht zu. Beim 120 μm -Draht zeigte sich bei kleinster, gewählter Maschenweite die höchste Lachgasselektivität. Allgemein nimmt die Lachgasselektivität von dünneren zu dickeren Drähten, unabhängig von der Maschenweite, zu.

- Zuletzt wurde der Einfluss der Legierung untersucht. Hierfür wurde eine Testreihe mit sechs verschiedenen Platin/Rhodium-Legierungen näher betrachtet. Es zeigte sich, dass mit zunehmendem Rhodiumanteil die Lachgasselektivität sinkt. Allerdings durchläuft diese ein Minimum, um bei erhöhten Rhodiumanteilen wieder anzusteigen.

Im zweiten Teil wurde eine idealisierte Platingeometrie in Form einer Scheibe als Modellkatalysator sowohl in *CFD*-Simulationen als auch experimentell in der Laboranlage untersucht.

- In den *CFD*-Simulationen stellte sich heraus, dass die im Rohrreaktor verwendete Scheibe nicht mit einem laminaren Strömungsmodell beschrieben werden kann. Stattdessen musste auf ein *k- ω -SST*-Modell zur Darstellung der Turbulenz zurückgegriffen werden.
- Es zeigte sich, dass der im Reaktor vorhandene Probenahmepunkt (Einlass der Quarzglaskapillare) in der Rezirkulationsströmung der Scheibe lokalisiert ist. Somit strömte nicht umgesetzter Ammoniak zurück in die Kapillare und die Stoffmengenanteile der erwarteten (Neben-)Produkte NO und N₂O fielen in Folge nur sehr gering aus.
- Da der Scheibenkatalysator im Rohr ähnlich zum bekannten Konzept des *Stagnation Flow Reactors* ist, wurden die Stoffmengenanteile der auftretenden Spezies an der Katalysatoroberfläche analysiert. Hierbei zeigte sich, dass eine etwa 0,8 mm dicke Grenzschicht existiert, in der sich die Stoffmengenanteile der Spezies verändern. In einem größeren Abstand (> 0,8 mm) sind diese konstant.
- Die experimentelle Untersuchung des Scheibenkatalysators zeigte erhöhte Blindaktivität der zuerst eingesetzten Edelstahlhülse, in der die Platin/Rhodium-Scheibe fixiert war. Während des ersten Tests unter Einsatz eines 2 mm dicken Scheibenkatalysators, konnte über eine REM-Aufnahme keine Reaktion auf der Scheibe festgestellt werden.
- In einem weiteren Versuch wurde eine Edelmetallscheibe mit einer Dicke von 0,5 mm eingesetzt. Dieses Mal kam eine neu konzipierte Hülse aus Quarzglas zur Fixierung des Scheibenkatalysators zum Einsatz. Gleichzeitig wurde die Thermoelementspitze mit einer Quarzglaskappe abgedeckt, um Reaktionen an der Oberfläche des Thermoelements zu verhindern. Es resultierte eine merkbar höhere NO-Selektivität, zudem, durch den Einsatz der Quarzglaskappe, eine um etwa 200 °C geringere Temperatur.
- Festzuhalten bleibt somit, dass ein Modellkatalysator in Form einer Platin/Rhodium-Scheibe zwar eine fluiddynamisch, gut beschreibbare Geometrie darstellt, Experimente mit dieser

Katalysatorform jedoch nur in speziellen Reaktoren, deren Oberfläche mit sehr dünnen Probenahmekapillaren orts aufgelöst angesteuert werden können, sinnvoll ist.

Der letzte Teil der Arbeit beschrieb Entwicklung und Aufbau eines idealisierten Reaktormodells mit Millirohrkatalysator.

- Zunächst wurde über ein 10-Drahtmodell die mittlere NH_3 -Oberflächenkonzentration bis zur Erreichung eines 60-prozentigen Umsatzes ermittelt. 60 % Umsatz stellte hierbei den Zielumsatz der vorliegenden Reaktorauslegung dar.
- Es ergab sich eine mittlere Ammoniakoberflächenkonzentration von $c_{\text{NH}_3, \overline{w}} = 0,0963 \text{ mol m}^{-3}$.
- Mithilfe eines *MATLAB*-Rohrmodells konnten die geometrischen Parameter eines Millirohrreaktors so bestimmt werden, dass dieser unter Reaktionsbedingungen die identische, mittlere Ammoniakoberflächenkonzentration aufwies, wie zuvor im 10-Drahtmodell bestimmt. Maße des Millirohrreaktors: Länge: 15 mm, Durchmesser der Bohrung: 1,5 mm.
- Um die Gültigkeit des Reaktorsystems zu erhalten, musste die genaue Einlaufstrecke bei der gewählten Temperatur von 1100 K bestimmt werden, nach der das Gas ein voll eingelaufenes, laminares Strömungsprofil erreicht und im thermischen Gleichgewicht mit der Wand steht. Hierbei zeigte sich, dass eine Einlaufstrecke von 150 mm ideal ist.
- Im letzten Schritt der Arbeit wurden die mithilfe von Simulationen ausgelegten Komponenten angefertigt und das Reaktorkonzept samt Anlagenperipherie aufgebaut.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelungen ist, Methoden zu entwickeln, die ein besseres Verständnis und eine verbesserte Analyse der industriellen Ammoniakoxidation ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass es mit der beschriebenen Anlage gelingt, Einflüsse auf die Effizienz eines Katalysators sichtbar zu machen, selbst wenn diese nur marginal sind. Der Anlagenaufbau samt Analytik ist somit für die Durchführungen verschiedenster (Parameter-) Variationen beziehungsweise hochkomplexer Versuchspläne (*Design of Experiments*) geeignet.

Ein erster Test, eine idealisierte Katalysatormodellgeometrie in der bestehenden Laboranlage zu untersuchen, erwies sich als unpraktikabel, da ein Umbau der Anlage auf die nötigen Probenahmebedingungen etc. sich enorm aufwendig gestaltet hätte. Stattdessen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein idealisierter Reaktor mit Millirohrkatalysator aufgebaut, mit dem zukünftig der Abgleich zwischen Simulation und Experiment gelingen soll.

Literaturverzeichnis

- [And1927] L. Andrussow, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1927**, 60, 2005–2018.
- [Ave2011] W. Avenhaus, T. Blumöhr, *Testerhebung zum Einsatz von Düngemitteln in der Landwirtschaft*, Statistisches Bundesamt – Wirtschaft und Statistik, Wiesbaden, **2011**.
- [Bae2005] M. Baerns, R. Imbihl, V. A. Kondratenko, R. Krähnert, W. K. Offermans, R. A. van Santen, A. Scheibe, *J. Catal.*, **2005**, 232, 226-238.
- [Beg1996] E. Bergene, O. Tronstad, A. Holmen, *Journal of Catalysis*, **1996**, 160, 141-147.
- [Ber2013] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzenburg, *Industrielle anorganische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [Bib2020] Bundesamt für Bevölkerungsforschung, *Bevölkerungszahl und ihr Wachstum, Welt (1950-2020)*, <https://www.bib.bund.de/DE/Fakten/Fakt/W03-Bevoelkerungszahl-Wachstum-Welt-ab-1950.html>, online abgerufen am **10.08.2020**.
- [Bob2014] T. Bobinski, S. Goujon-Durand, J. E. Wesfreid, *Physical Review E* **2014**, 89, 053021.
- [Bös2014] L. Böswirth, S. Bschorer, *Technische Strömungslehre*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2012**.
- [Bra1995] J. M. Bradley, A. Hopkinson, D. A. King, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17032-17042.
- [Bra1997] J. M. Bradley, A. Hopkinson, D. A. King, *Surf. Sci.*, **1997**, 371, 255-263.
- [Bod1927] M. Bodenstein, *Angewandte Chemie* **1927**, 40, 174–177.
- [Bud2012] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie – Eine Einführung*, 6. Auflage, Wiley-VCH, **2012**.
- [Con1967] H. Connor, The Manufacture of Nitric Acid, *Platinum Metals Rev.*, **1967**, 11, 2-9.
- [Die2014] C. Diehm, H. Karadeniz, C. Karakaya, M. Hettel, O. Deutschmann, Spatial Resolution of Species and Temperature Profiles in Catalytic Reactors, in *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes, Vol. 45* (Ed.: A. Dixon), Elsevier Inc., London, **2014**, 41-95.
- [Fer2002] J. H. Ferziger, M. Peric, *Computational Methodes for Fluid Dynamics*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2002**.
- [Fis2019] P. J. Fischer, F. E. Kühn, *Chem. Unserer Zeit*, **2019**, 53, 112-124.
- [Flu2011] ANSYS Fluent, *Fluid Dynamics Solutions*, ANSYS, Inc., **2011**.
- [Ans2015] ANSYS Fluent, Release 16.2, Ansys Inc., Canonsburg, PA, **2015**.
- [Fog1964] Y. M. Fogel, B. T. Nadykto, V. F. Rybalko, V. I. Shvachko, I. E. Korobchanskaya, *Kinetika i Kataliz*, **1964**, 5(3), 496-504.
- [Gai1919] D. P. Gaillard, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **1919**, 11(8), 745-747.

-
- [Ges2020] Eintrag zu Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) CAS-Nr.: 6484-52-2 in der GESTIS-Stoffdatenbank, abgerufen **08.2020**.
- [Gey2015] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2015**.
- [Gil1972] G. R. Gillespie, Engelhard Minerals & Chemicals Co., US000003660024A, **1972**.
- [Gou1986] K. G. Gough, B. L. Wibberley, *Platinum Metals Rev.*, **1986**, 30(4), 168-173.
- [Gro2013] J. H. Gross, *Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2013**.
- [Haa2022] M. Haas, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2022**.
- [Haa2022a] M. Haas, T. Nien, A. Fadic, J. Mmbaga, M. Klingenberger, D. Born, B. Etzold, R. Hayes, M. Votsmeier, *Chemical Engineering Science*, **2022**, 260, 117832.
- [Han2005] L. Hannevold, O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 284, 163-176.
- [Hat2008] S. T. Hatscher, T. Fetzer, E. Wagner, H. - J. Kneuper in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, **2008**.
- [Hec1982] R. M. Heck, J. C. Bonacci, W. R. Hatfield, T. H. Hsiung, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982**, 21, 73-79.
- [Hey2018] T. Heydt, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2018**.
- [Hol1967] H. Holzmann, *Chem. Ing. Tech.*, **1967**, 39(2), 89-95
- [Hon1991] B. T. Horner, *Platinum Metals Rev.*, **1991**, 35(2), 58-64.
- [Hor2010] R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R. Schlögl, *Review of Scientific Instruments*, **2010**, 81, 064102.
- [Hou1986] C. Houtman, D. B. Graves, K. F. Jensen, *J Electrochem Soc*, **1986**, 133, 961-970.
- [Ing2019] M. Inger, A. Dobrzynska-Inger, J. Rajewski, M. Wilk, *Hindawi Journal of Chemistry*, **2019**, 1-8. DOI: 10.1155/2019/2641315
- [Imb2007] R. Imbihl, A. Scheibe, Y. F. Zeng, S. Günter, R. Krähnert, V. A. Kondratenko, M. Bearns, W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3522-3540.
- [Jes2013] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical technology*, Wiley-VCH, **2013**.
- [Jia2017] Y. Jianzhi, L. Minghou, W. Guang, G. Hailin, Y. Mengyun, *Fluid Dynamics Research* **2017**, 49, 015510.
- [Jon2011] B. H. De Jong, R. G. Beerkens, P. A. Nijnatten, E. Le Bourhis, Glass, 4. Uses and Economic Aspects, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.

-
- [Kon2005] E. V. Kondratenko, J. Pérez-Ramirez, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 289, 97–103.
- [Kra2005] R. Krähnert, *Dissertation*, TU-Berlin, **2005**.
- [Kra2008] R. Krähnert, M. Baerns, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 137, 361-375.
- [Mar2015] S. Marahrens, S. Schmidt, J. Frauenstein, J. Mathews, B.-A. Bussian, G. Penn-Bressel, J. Utermann, F. Glante, *Bodenzustand in Deutschland*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, **2015**.
- [MaS2019] H. Ma, W. F. Schneider, *ACS Catalysis*, **2019**, 9, 2407–2414.
- [McC1986] A. R. McCabe, G. D. W. Smith, A. S. Pratt, *Platinum Metals Rev.*, **1986**, 30(2), 54-62.
- [Men1994] F. R. Menter, *AIAA Journal*, **1994**, 32, 1598-1605.
- [Mor2003] C. E. Mortimer, *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, 8. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [Nil2001] O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 207, 43-54.
- [Nog2008] D. Dalle Nogare, N. J. Degenstein, R. Horn, P. Canu, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **2008**, 258, 131-142.
- [Nov2008] G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, J. Pérez-Ramírez, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 13554–13562.
- [Ost1902] W. Ostwald, *Improvements in the Manufacture of Nitric Acid and Nitrogen Oxides*, Patent GB190200698, **1902**.
- [Par1919] C. L. Parsons, *Ind. Eng. Chem.*, **1919**, 11, 541-552.
- [Per2003] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 44, 117-151.
- [Per2004] J. Pérez -Ramirez, E. V. Kondratenko, *Chem. Commun.* **2004**, 376-377.
- [Per2004a] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.*, **2004**, 227, 90-100.
- [Per2005] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.*, **2005**, 229, 303–313.
- [Per2007] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, *Journal of Catalysis* **2007**, 250, 240-246.
- [Per2009] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, *J. Catal.*, 2009, 261, 217-223.
- [Raf2012] M. Rafti, J. L. Vicente, A. Albesa, A. Scheibe, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2012**, 606, 12-20.
- [Ras1927] F. Raschig, *Angewandte Chemie* **1927**, 40, 1183–1185
- [Reb2001] E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, *Catalysis Today*, **2001**, 69, 183-192.
- [Reb2002] E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Chemical Engineering Journal* **2002**, 90, 61-67.

-
- [Reb2003] E. Rebrov, M. De Croon, J. Schouten, *Chemical Engineering Research and Design*, **2003**, 81, 744–752.
- [Rei2018] P. Reif, *Master-Thesis*, TU-Darmstadt, **2018**.
- [Sch1991] E. Schröder, *Massenspektrometrie - Begriffe und Definitionen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1991**.
- [Sch2003] A. Scheibe, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, Germany, **2003**.
- [Sch2003a] A. Scheibe, S. Günther, R. Imbihl, *Catal. Let.*, **2003**, 86, 33-37.
- [Sch2005] A. Scheibe, M. Hinz, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2005**, 576, 131-144.
- [Sch2005a] A. Scheibe, U. Lins, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2005**, 577, 1-14.
- [Sch2017] M. Schöpp, *Master-Thesis*, TU-Darmstadt, **2017**.
- [Scw2013] R. Schwarz, *CFD-Modellierung - Grundlagen und Anwendungen bei Strömungsprozessen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg **2013**.
- [Spe1976] F. Sperner, W. Hohmann, *Platinum Metals Review*, **1976**, 20, 12-20.
- [Tap2008] B. Tappeser, T. Meise, A. Kärcher, S. Stein, *Welternährung, Biodiversität und Gentechnik*, Bundesamt für Naturschutz, Bonn, **2008**.
- [Thi2000] M. Thiemann, E. Scheibler, K. W. Wiegand, Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [Tra2007] X. Traversac, *Dissertation*, University of Sydney, Australien **2007**.
- [Vog2004] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie: Grundlagen verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [War2013] M. Warner, *Dissertation*, University of Sydney, Australien, **2013**.
- [War2015] M. Warner, B. S. Haynes, *Proceedings of the Combustion Institute*, **2015**, 35, 2215-2222.
- [Weh2016] G. D. Wehinger, M. Kraume, V. Berg, O. Korup, K. Mette, R. Schlögl, M. Behrens, R. Horn, *AIChE Journal*, **2016**, 62, 4436-4452.

Anhang

Fließbilder der beiden beschriebenen Anlagen

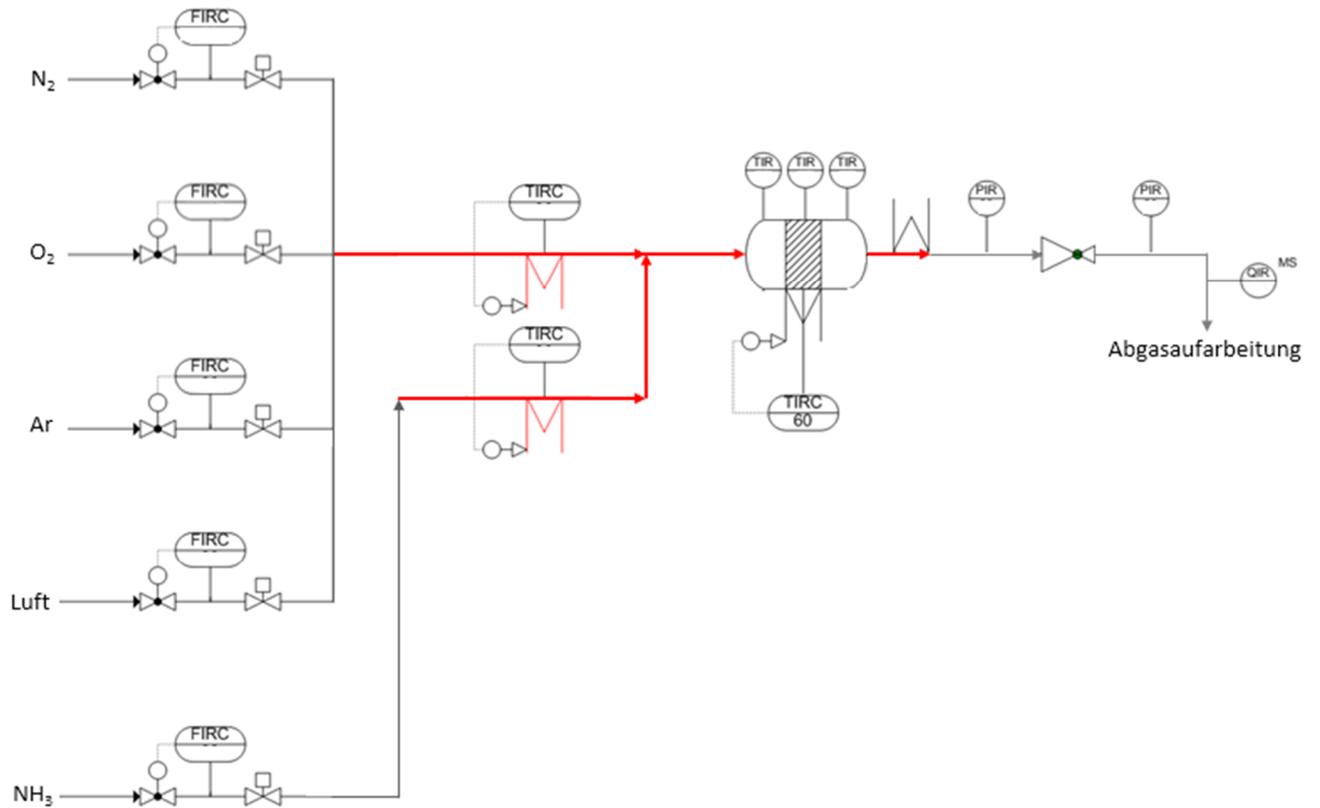


Abbildung A.1: Fließbild des entwickelten Konzepts eines Millirohrreaktors.

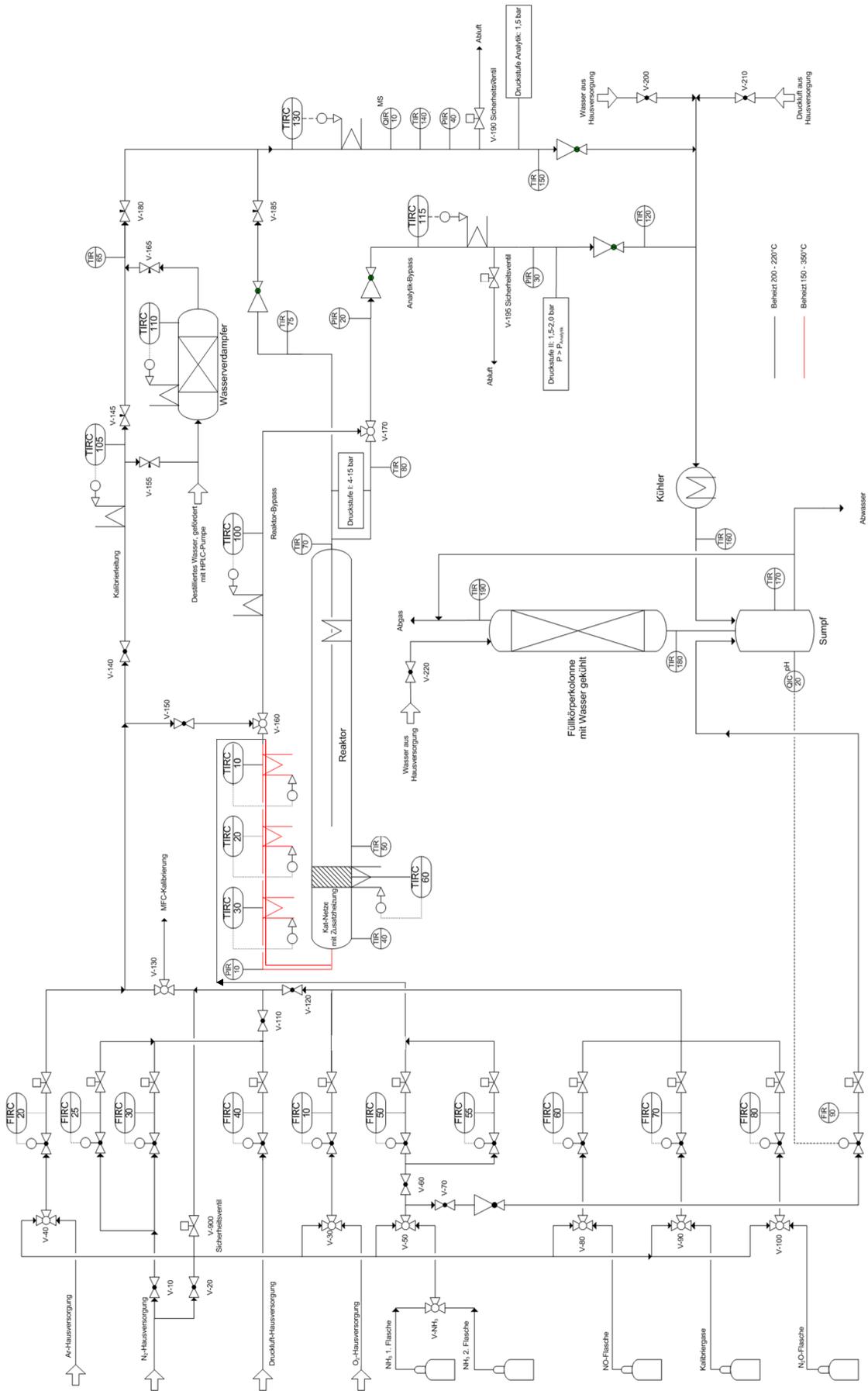


Abbildung A.2: Fließbild der Laboranlage zur Untersuchung von Netzkatalysatoren.

Übersicht über verwendete Kalibriergase

Tabelle A.1: Zusammensetzung, Bezugsquelle und Reinheit der verwendeten Kalibriergase.

Kalibriersubstanz	Zusammensetzung	Bezugsquelle	Reinheit
Stickstoff	5 % Argon in Stickstoff	Westfalen AG	Stickstoff 4.8 / Argon 4.8
Stickstoffmonoxid	10 % NO in Argon	Westfalen AG	Stickstoffmonoxid 2.0 / Argon 4.8
Stickstoffdioxid	5000 ppm NO ₂ in Argon	Westfalen AG	Stickstoffdioxid 1.8 / Argon 4.8
Distickstoffmonoxid	1 % N ₂ O in Argon	Westfalen AG	Distickstoffmonoxid k.A. / Argon 4.8
Ammoniak	5 % NH ₃ in Argon	Westfalen AG	Ammoniak 3.8 / Argon 4.8
Sauerstoff	10 % O ₂ in Argon	Westfalen AG	Sauerstoff 4.5 / Argon 4.8
Kohlenstoffdioxid	500 ppm CO ₂ in Argon	Westfalen AG	Kohlendioxid 3.0 / Argon 4.8

Übersicht über verwendete *MFC* an der Anlage zur Untersuchung von Katalysatornetzen

Tabelle A.2: Spezifikationen der verbauten *MFC* an der Laboranlage zur Untersuchung von Katalysatornetzen.

Medium	Typ	Vordruck / bar	Nachdruck / bar	Kalibrierbereich / L h ⁻¹ (STP)	Dichtungsmaterial	Anschluss
Ammoniak	F-201AV-50K-TAD-22E	6	1-5	(0,00) – 17,00 – 850,00	EPDM	¼"
Ammoniak	F-201CV-1K0-TAD-22-E	6	1,5	(0,00) – 1,00 – 50,00	EPDM	¼"
Ammoniak	F-201AV-50K-TAD-22-E	4	atm	(0,00) – 1,20 – 60,00	EPDM	¼"
Stickstoff	F-201CV-10K-TAD-22-V	6	1-5	(0,00) – 18,00 – 900,00	FKM (Viton®)	¼"
Stickstoff	F-203AV-M50-TAD-55-V	18	15	(0,00) – 10,20 – 510,00	FKM (Viton®)	¼"
Distickstoffmonoxid	F-201CV-050-TAD-22K	6-7	4	(0,00) – 0,04 – 1,80	FFKM (Kalrez®)	¼"
Stickstoffmonoxid	F-201CV-2K0-TAD-22-K	6-7	4	(0,00) – 2,04 – 102,00	FFKM (Kalrez®)	¼"
Argon	F-201CV-10K-TAD-11-K	6	1,5	(0,00) – 12,00 – 600,00	FFKM (Kalrez®)	¼"
Wasserstoff	F-201CV-5K0-TAD-22-V	6-7	4	(0,00) – 4,20 – 210,00	FKM (Viton®)	¼"
Sauerstoff	F-201CV-2K0-TAD-22-V	6-7	4	(0,00) – 2,10 – 105,00	FKM (Viton®)	¼"
Druckluft	F-202-AV-M10-TAD-22-V	7,5	5	(0,00) – 102,00 – 5100,00	FKM (Viton®)	¼"

Übersicht über verwendete *MFC* an der Laboranlage mit Millirohrreaktor

Tabelle A.3: Spezifikationen der verbauten *MFC* an der Laboranlage mit Millirohrreaktor.

Medium	Typ	Vordruck / bar	Nachdruck / bar	Kalibrierbereich / L h ⁻¹ (STP)	Dichtungsmaterial	Anschluss
Druckluft	F-201CV-2K0-RGD-11-V	6-7	0-4	(0,00) – 1,60 – 80,00	FKM (Viton®)	1/8"
Stickstoff	F-201CV-2K0-RGD-11-V	6-7	0-4	(0,00) – 1,60 – 80,00	FKM (Viton®)	1/8"
Argon	F-201CV-2K0-RGD-11-V	6-7	0-4	(0,00) – 1,60 – 80,00	FKM (Viton®)	1/8"
Sauerstoff	F-201CV-200-RGD-11-V	6-7	0-4	(0,00) – 0,30 – 15,00	FKM (Viton®)	1/8"
Ammoniak	F-201CV-200-RGD-11-K	6-7	0-4	(0,00) – 0,20 – 10,00	FKM (Viton®)	1/8"

Ergänzende Messwerte zur Variation der Netzparameter

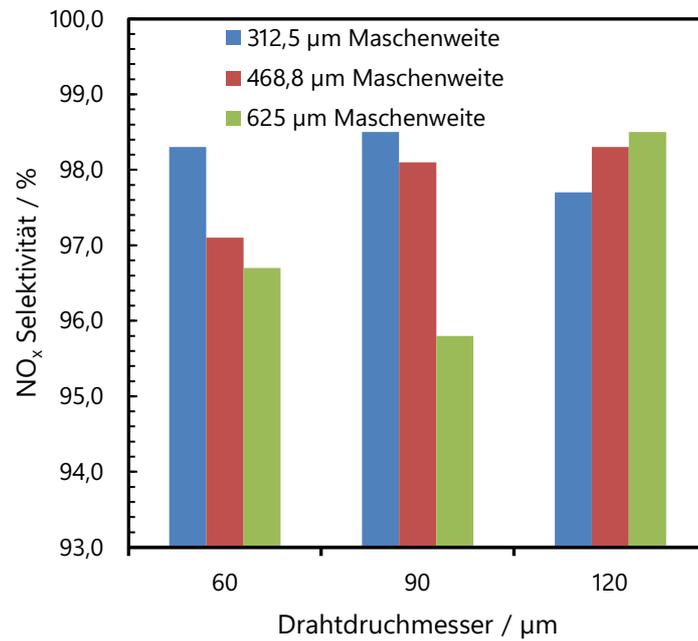


Abbildung A.3: NO_x-Selektivitäten der einzelnen Webnetzversuche, wie sie in Tabelle 5.10 gezeigt sind.

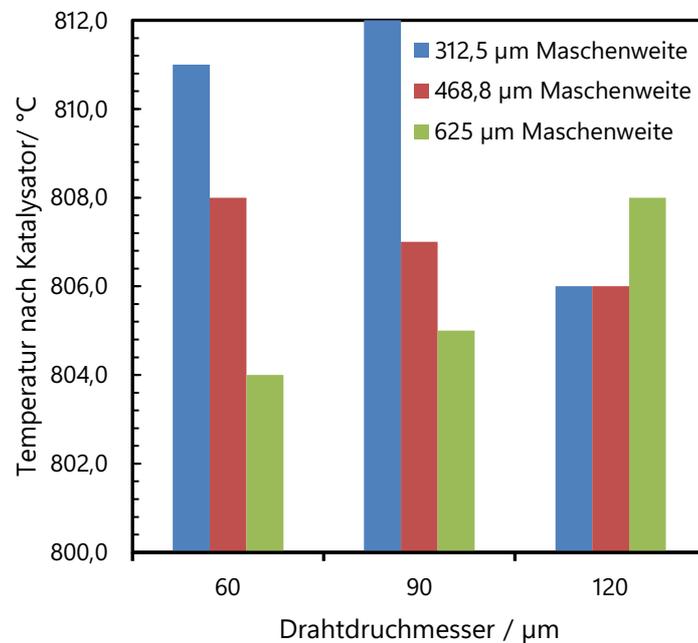


Abbildung A.4: Gemessene Temperaturen hinter dem Katalysatornetz bei den einzelnen Webnetzversuchen, wie sie in Tabelle 5.10 gezeigt sind.

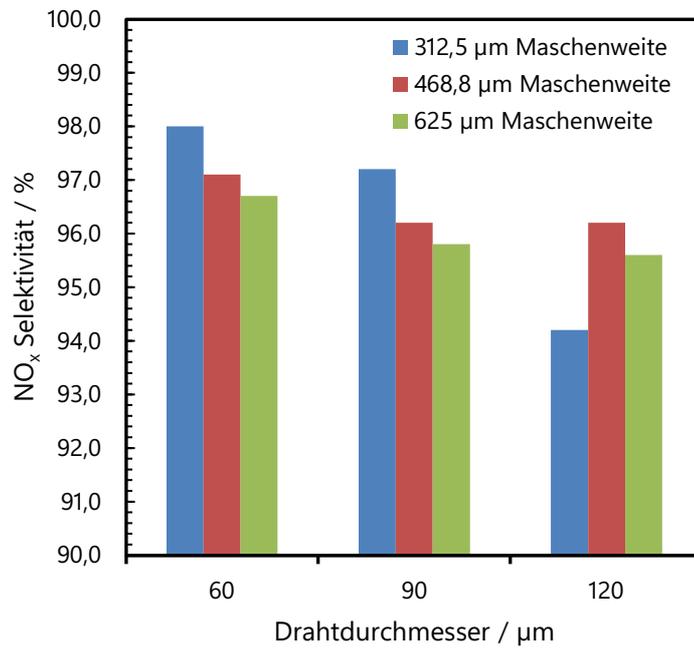


Abbildung A.5: NO_x-Selektivitäten der einzelnen Webnetzversuche, wie sie in Tabelle 5.15 gezeigt sind.

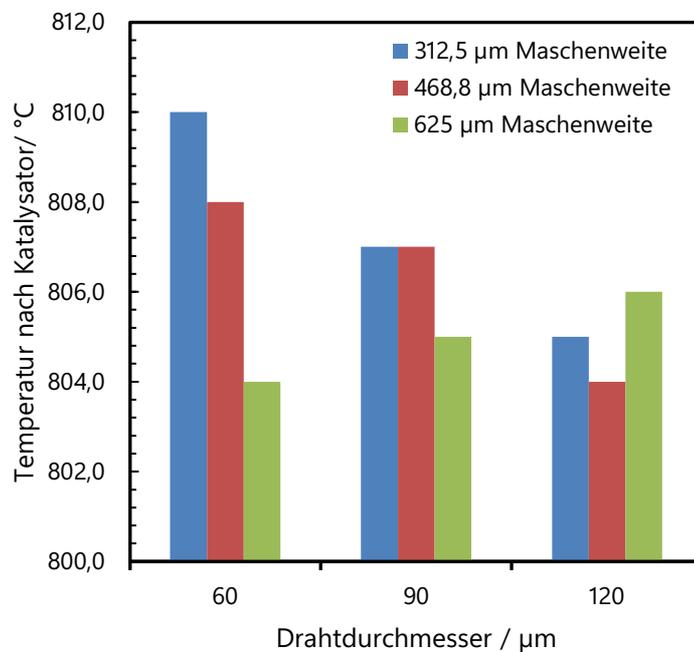


Abbildung A.6: Gemessene Temperaturen hinter dem Katalysatornetz bei den einzelnen Webnetzversuchen, wie sie in Tabelle 5.15 gezeigt sind.

Quantifizierte Komponenten in der QMS-Analytik

Tabelle A.4: Quantifizierte Komponenten in der QMS-Analytik mit dazugehörigen m/z -Verhältnissen. Markiert sind die zur Berechnung verwendeten m/z -Verhältnisse.

m/z	Ar	CO ₂	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO	NO ₂	O ₂	H ₂ O
12	-	X	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	X	-	-	-	X
18	-	-	-	-	X	-	-	-	X
28	-	X	X	X	-	-	-	-	-
30	-	-	-	X	-	X	X	-	-
32	-	-	-	-	-	X	-	X	-
40	X	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	X	-	X	-	-	-	-	-
46	-	X	-	X	-	-	X	-	-