

Übersichtsbeitrag

Hochtemperaturkatalyse: Effizientes Verfahren zur chemischen Umwandlung logistischer Kraftstoffe

Olaf Deutschmann

DOI: 10.1002/cite.201100133

Heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen werden seit langem bei Energieumwandlungsprozessen eingesetzt, um effizient chemische Energieträger in Wärme, Strom und wertvollere chemische Energieträger zu wandeln. Aufgrund der hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten sind die verwendeten Apparate durch komplexe, nichtlineare Wechselwirkungen zwischen Massen- und Wärmetransport sowie heterogene und mitunter auch homogene und elektrokatalytische chemische Reaktionen charakterisiert, deren Verständnis für Optimierung von Reaktordesign und Betriebsbedingungen Voraussetzung ist. Der Beitrag diskutiert die aktuellen Herausforderungen der Hochtemperaturkatalyse sowohl in der Grundlagenforschung als auch der Technologieentwicklung anhand von mit logistischen Kraftstoffen betriebenen Reformern zur Erzeugung wasserstoffreicher Reformate.

Schlagwörter: Hochtemperaturkatalyse, Kraftstoffe, Partialoxidation, Reformierung, Wasserstoff

Eingegangen: 11. Juli 2011; *revidiert:* 18. September 2011; *akzeptiert:* 19. September 2011

High Temperature Catalysis: Efficient Way for Chemical Conversion of Logistic Fuels

Heterogeneously catalyzed gas phase reactions at high temperatures have been used for energy conversion for a long time to convert chemical energy carriers into heat, electricity, and more valuable chemicals. Due to high temperatures and short residence times, the used devices exhibit complex, non-linear interactions between mass and heat transport as well as heterogeneous and sometimes homogeneous and electrocatalytic reactions. Optimization of reactor design and operating conditions calls for a better understanding of those interactions. This article discusses the current challenges in high temperature catalysis from fundamental and technological perspectives. The thematic focus is on the catalytic reforming of logistic fuels for the production of hydrogen-rich reformates.

Keywords: High temperature catalysis, Hydrogen, Logistic fuels, Partial oxidation, Reforming

1 Einleitung

In den 1990er Jahren konzentrierte sich die Technologieentwicklung im Zusammenhang mit der energierelevanten Hochtemperaturkatalyse auf deren Einsatz zur Vermeidung der Bildung von Verbrennungsschadstoffen wie NO_x , CO und VOC. Als Anwendungen standen im Fokus: kataly-

tische Verbrennungsstufen in Gasturbinen, katalytische Strahlungsbrenner und Reinigung von Abgasströmen durch katalytische Oxidation volatiler organischer Verbindungen (VOC) [1]. Diese katalytisch arbeitenden Verbrennungssysteme haben die vollständige Oxidation der verwendeten Brennstoffe zum Ziel und wurden daher in der Regel mager, d. h. mit Luft-/Sauerstoffüberschuss betrieben. In den vergangenen Jahren rückte die Verbrennung unter fetten Bedingungen, d. h. Brennstoffüberschuss, mehr und mehr in den Fokus, da die Produkte der Partialoxidationen (Wasserstoff, Kohlenmonoxid) eine Steigerung des Wirkungsgrads und Verringerung der Schadstoffemissionen in nachgelagerten Verbrennungssystemen bewirken können. Zudem lassen sie sich effizient als erster Schritt einer Wert-

Prof. Olaf Deutschmann (deutschmann@kit.edu), Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie und Institut für Katalyseforschung und -technologie, Engesserstraße 20, 76128 Karlsruhe, Germany.

schöpfungskette (Synthesegas, Olefine) einsetzen oder als Brennstoff (Wasserstoff, Synthesegas) für nachgelagerte Brennstoffzellensysteme verwenden. Der vorliegende Artikel soll insbesondere eine Übersicht über neuere Forschungs- und Technologieentwicklungen auf dem zuletzt genannten Gebiet geben, der Hochtemperaturkatalyse als Verfahren zur effizienten Umwandlung logistischer Kraftstoffe.

Jüngst wurde eine Vielzahl von Untersuchungen zur Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas, Benzin, Diesel, Kerosin und Ethanol mittels katalytischer Reformierung bei hohen Temperaturen und extrem kurzen Verweilzeiten veröffentlicht [2–11]. Der hohe Durchsatz gestattet dabei eine kompakte Bauweise der Reformer, was diese für die Stromversorgung in Fahrzeugen in Kombination mit Brennstoffzellen (PEMFC und SOFC) in sogenannten Auxiliary Power Units (APU) interessant macht [12]. Nicht nur auf Brennstoffzellenseite, sondern auch seitens der Reformer hat die technische Realisierung noch einige Hürden zu überwinden. Dies sind insbesondere die Kosten der Katalysatoren und deren Deaktivierung durch Agglomeration, Verkokung und Schwefelvergiftung, die Verkokung von Leitungen und Apparaten stromabwärts – ausgelöst durch im Reformer gebildete Olefine – sowie mit der thermischen und mechanischen Stabilität der verwendeten Materialien verbundene Probleme, die Abgasrückführung, das Wärmemanagement, das dynamische Verhalten (schnelles An- und Abfahren, Lastwechsel) und nicht zuletzt die große Variation in der chemischen Zusammensetzung kommerzieller Kraftstoffe.

Die katalytische Reformierung von Kohlenwasserstoffen zu Synthesegas (H_2 and CO) bzw. Wasserstoff kann in drei Regime eingeteilt werden:

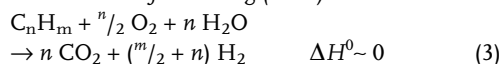
Wasserdampfreformierung (Steam Reforming, SR):



Partialoxidation (POX):



Autotherme Reformierung (ATR):



Innerhalb des Reformers aber auch durch Abgasrückführung trifft man in technischen Systemen häufig eine Kombination dieser drei Bruttoreaktionen an, ergänzt durch die Totaloxidation, die Wassergasgleichgewichtsreaktion sowie die Trockenreformierung und die Pyrolyse von Kraftstoff und Zwischenprodukten. Mit Sauerstoff bzw. Luft im Reaktionsgemisch lassen sich Reformer autotherm bei sehr hohen Temperaturen ($\sim 1000^\circ C$) betreiben.

Die Pionierarbeiten von Schmidt führten zu Hunderten Studien, die zeigten, dass sich prinzipiell alle denkbaren konventionellen und alternativen (Biomasse, Erdgas) Kraftstoffe über rho-

diumbasierten Katalysatoren in wenigen Millisekunden zu Synthesegas partiell oxidieren lassen. Als Katalysatorträger dienen meist mit Al_2O_3 beschichtete Mischoxide in Form von Monolithen oder Schwämmen. Aufgrund des hohen Durchsatzes können die Reaktoren fast adiabatisch betrieben werden. Allerdings muss der (geringe) Wärmeverlust zur Auslegung der Reaktoren verstanden sein. Kontraintuitiv kann man in diesen Reaktoren nämlich eine Erhöhung der Ausbeute mit steigendem Durchfluss und zwar bis hin zu sehr hohen Raumgeschwindigkeiten beobachten. Diese CPOX-Reaktoren (Catalytic Partial Oxidation) bieten sich als Reformer für mobile Anwendungen an, da sie autotherm und ohne Wasserbedarf, mit Luft als Oxidationsmittel und Brennstoff aus dem Kraftstofftank betrieben werden können und sich einfache An- und Abfahrsszenario realisieren lassen.

Abb.1 zeigt die Potenziale eines in einem Fahrzeug betriebenen CPOX-Reaktors, der durch Partialoxidation einer kleinen Menge an Kraftstoff Synthesegas als Brennstoff für eine SOFC oder nach CO-Reinigung (Fuel Processing System, FPS) für eine PEMFC bereitstellt. Dieselbetriebene APU-Prototypen mit Leistungen bis zu 3 kW wurden bereits von Delphi Inc. für den Schwerlastverkehr (Trucks) vorgestellt. APUs weisen im Allgemeinen einen höheren Gesamtwirkungsgrad (nutzbare elektrische Energie vs. Energieinhalt des Kraftstoffs) als konventionelle Systeme auf, insbesondere wenn das Fahrzeug im Leerlauf betrieben wird. Zusätzlich führen sie zu einer verringerten Geräuschbelastigung und reduzierten lokalen Schadstoffemissionen. Das produzierte Synthesegas bzw. der Wasserstoff können darüber hinaus durch Zugabe zum Kraftstoff zur Reduzierung der primären Schadstoffemissionen des Motors beitragen, insbesondere während der Kaltstartphase, wenn das Abgasreinigungssystem noch nicht seine Betriebstemperatur erreicht hat und damit CO- und NO_x -reiche Abgase entweichen. Des Weiteren kann das Reformat als Reduktionsmittel zur selektiven Reduzierung der Stick-

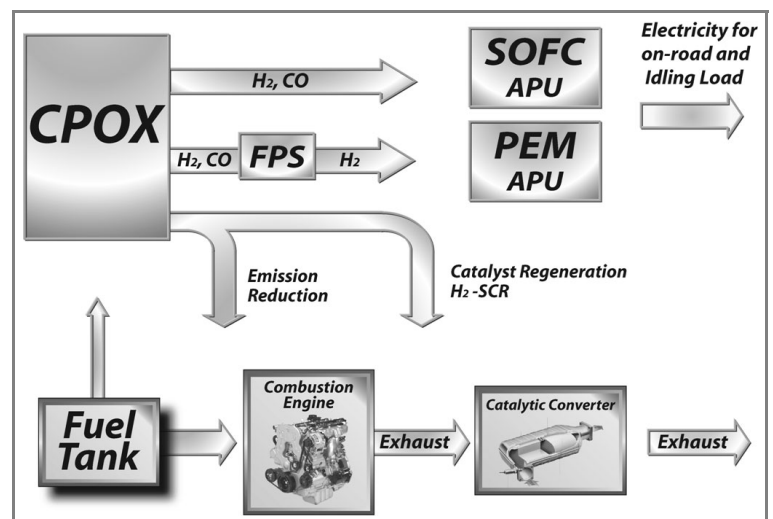


Abbildung 1. Potenzielle Nutzung eines CPOX-Reformers im Fahrzeug.

oxide im sauerstoffreichen Abgas von Diesel- und Magermisch-Otto-Motoren verwendet werden.

Die CPOX von Erdgas über Edelmetallen weckt heute wesentlich mehr Interesse im Bereich der petrochemischen und chemischen Grundstoffindustrie als im Automobilbereich. Aufgrund der (noch) geringen Verbreitung von mit Erdgas betriebenen Fahrzeugen wird diese Technologie wohl vorerst im Automobilbereich nur eine Nischenanwendung darstellen. Neben der Verwendung von Synthesegas als Ausgangspunkt der chemische Wertschöpfungskette einer auf Erdgas basierenden Chemieindustrie [13, 14] lassen sich die im Erdgas enthaltenen niederen Alkane, insbesondere Ethan und Propan mit Platin als Katalysator, mit sehr hohen Ausbeuten zu Olefinen oxydehydrieren [15, 16]. CPOX-Reaktoren werden ebenso als vielversprechender erster Prozessschritt (Synthesegasbereitstellung) in GTL-(gas-to-liquids) und BTL-(biomass-to-liquid) Anlagen zur Produktion von Methanol und synthetischen Kraftstoffen diskutiert.

Aufgrund der hohen Kosten der verwendeten Katalysatoren, insbesondere Rhodium, haben sich jüngst zahlreiche Untersuchungen der Entwicklung preiswerterer Aktivkomponenten gewidmet; ein spannendes Thema, das aber hier nicht weiter vertieft und daher auf die Literatur verwiesen wird [17–19].

Dieser Artikel fasst die neusten Entwicklungen bei der Hochtemperaturkatalyse von logistischen Kraftstoffen (Erdgas, Benzin, Diesel, Ethanol und ethanolhaltiges Benzin) zusammen, wobei besonders auf das grundlegende Verständnis des Reaktorverhaltens eingegangen wird, da hierbei der entscheidende Ansatz für die erfolgreiche technische Umsetzung zu sehen ist.

2 Grundlagen der Hochtemperaturkatalyse

Hochtemperaturkatalyse ist kein neues Konzept: Im Ostwald-Verfahren wird NH_3 schon seit einem Jahrhundert technisch über Pt/Rh-Drahtnetzen bei über 1000°C innerhalb von Mikrosekunden zu NO oxidiert. Erdgas wurde schon lange bevor Berzelius den Begriff Katalyse prägte in technischen Apparaturen (Bergbaulampen) über Platin katalytisch verbrannt. Insbesondere der Energie- und Rohstoffwandel sowie der Bedarf an dezentralen und mobilen, energieautarken Anlagen haben in jüngster Zeit das Interesse an hochtemperaturkatalytischen Verfahren neu beflügelt. Neben der Suche nach geeigneten und preiswerten Katalysatoren stehen die Verbesserung von Reaktordesign und die Optimierung der Betriebsbedingungen im Vordergrund. Gerade das Verständnis und die Ausnutzung der Wechselwirkung von katalytischen Reaktionen, Reaktionen in

der fluiden Phase sowie Stoff- und Wärmetransport scheinen aufgrund der großen lokalen Temperatur- und Konzentrationsgradienten für eine erfolgreiche technische Umsetzung entscheidend zu sein.

Monolithische Reaktoren, die neben der Autoabgaskatalyse auch bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, sollen hier als Beispiel dienen (Abb. 2). Wärmeverluste an die Umgebung und radial inhomogene Einströmung erfordern zur adäquaten Beschreibung des Reaktorverhaltens nicht nur die Untersuchung der Reaktionskinetik und des Stoff- und Wärmetransports am Katalysator selbst, sondern auch die Betrachtung der gesamten monolithischen Struktur sowie der Verhältnisse stromaufwärts und stromabwärts [11].

Das Verständnis der katalytischen Reaktionssequenz stellt sicherlich den entscheidenden Schritt zur Entwicklung und Optimierung der Reformier dar. Aufgrund der in der Hochtemperaturkatalyse üblicherweise präsenten Wechselwirkung von heterogenen Reaktionen auf den Katalysatorpartikeln mit homogenen Reaktionen in der Gasphase eignet sich insbesondere der Mean-Field-Ansatz zur Modellierung der heterogenen Reaktionskinetik [20]. Hierbei wird ein auf dem molekularen Geschehen basierender Reaktionsmechanismus verwendet, bei dem die Geschwindigkeit der Reaktionen als Funktion der lokalen Gasphasenkonzentrationen, der Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten und der Temperatur modelliert wird. Die lokale Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich damit direkt über eine Randbedingung an der Phasengrenze Gas/Katalysator an die reaktive Strömung koppeln [21, 22]. In den letzten Jahren sind diesem Ansatz folgend zahlreiche Reaktionsmechanismen entwickelt worden, unter anderem für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen mittels Hochtemperaturkatalyse [6, 23–26]. Da Adsorption und Desorption von Intermediaten und Radikalen in die Mechanismen einbezogen werden können, lassen sich die gegenseitigen Effekte von heterogenem und homogenem Umsatz besser verstehen. Generell wirkt hier die

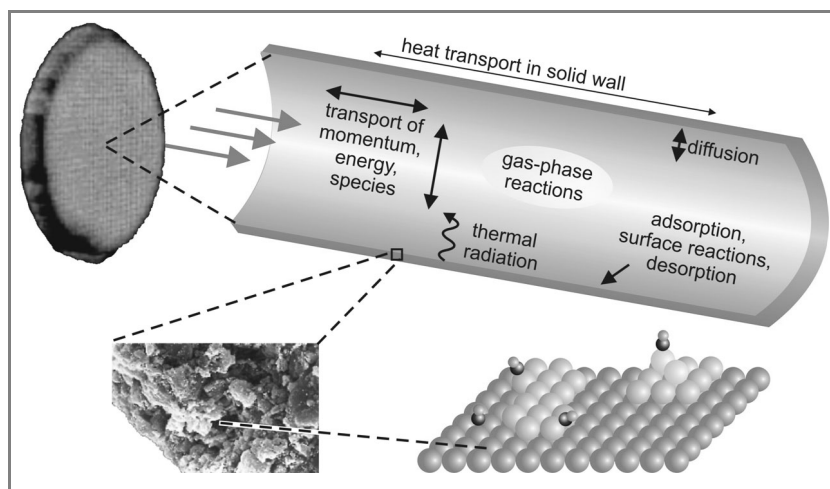


Abbildung 2. Physikalische und chemische Vorgänge an einem Wabenkatalysator.

katalytische Oberfläche als Senke für in der Gasphase gebildete Radikale und bremst damit die Geschwindigkeit der homogenen Gasphasenreaktionen. Jüngste experimentelle Untersuchungen von Beretta et al. haben jedoch gezeigt, dass selbst in sehr engen (1 mm) Rh-beschichteten Kanälen in wenigen Millisekunden signifikante Mengen an Olefinen in der Gasphase gebildet werden können [27].

Mitunter sind Gasphasenreaktionen allerdings sogar für die Bildung des erwünschten Produkts im katalytischen Reaktor hauptverantwortlich wie z. B. bei der Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen über Platin [16, 28–34]. Bezüglich der katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen sind Gasphasenreaktionen schon bei Atmosphärendruck für alle C_{2+} -Spezies relevant. Daher sollten Untersuchungen in der Hochtemperaturkatalyse das Auftreten von Gasphasenumsätzen a priori nicht ausschließen. Bei der katalytischen Partialoxidation und Reformierung von reinem Methan, das häufig als Modellkraftstoff für Erdgas im Labor verwendet wird, treten dagegen Gasphasenreaktionen erst ab zirka 10 bar auf.

Beispielhaft für die Modellierung in der Hochtemperaturkatalyse sollen hier die in Abb. 2 dargestellten, katalytisch beschichteten Wabenkatalysatoren diskutiert werden [11]. Da sich die Einströmung (Fluss, Zusammensetzung, Temperatur) und die Randbedingung (Temperatur) von Kanal zu Kanal häufig nur marginal unterscheidet, lassen sich mehrere benachbarte Kanäle zu einem repräsentativen zusammenfassen, der dann bei gegebenem Temperaturprofil durch die zweidimensionalen Grenzschichtgleichungen, gekoppelt mit den heterogenen und homogenen Reaktionsmechanismen, beschrieben werden kann. Eine instationäre Wärmebilanz des als Kontinuum modellierten monolithischen Trägers liefert zu jedem Zeitpunkt das dreidimensionale Temperaturprofil unter Verwendung der sich aus der Simulation der Kanäle ergebenden lokalen Wärmequellterme [35, 36]. Da in der Hochtemperaturkatalyse die Verweilzeit wesentlich kürzer als die zeitliche Variation der Temperatur des Festkörpers ist, lässt sich diese Entkopplung der Zeitskalen ausnutzen, was z. B. im Code DETCHEM^{MONOLITH} realisiert wurde [37].

In letzter Zeit wurden mehrere experimentelle Methoden verwendet, die es gestatten nicht nur Ausbeute und Selektivitäten, sondern auch zeitliche und räumliche Profile in der Hochtemperaturkatalyse zu verfolgen. Nicht-invasive In-situ-Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz und Raman-Spektroskopie wurden verwendet, um die Wechselwirkung von heterogenen und homogenen Umsätzen sowie den Stofftransport in einer Vielzahl katalytischer Verbrennungs- und Reformierungssystemen aufzuklären [38–43]. Kürzlich wurde eine kapillare Probenentnahmetechnik zur Messung axialer Profile in katalytischen Schwämmen entwickelt und auf die Partialoxidation von Methan über Edelmetallen bis zu Temperaturen von 1300 °C und Drücken von 45 bar angewandt. In Abb. 3 werden exemplarisch bei 10 bar vermessene Profile gezeigt [44]. Mit einer anderen kapillaren Probenentnahmetechnik

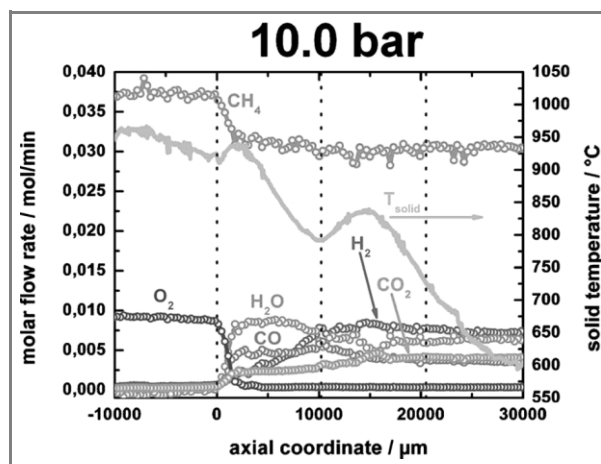


Abbildung 3. Axiales Profile bei der POX von Methan über einem Pt-Schwammkatalysator; aus Horn et al. [44].

konnte gezeigt werden, dass bei der Partialoxidation von Propan über Rh/Al₂O₃ Olefine sogar am Katalysatoreingang gebildet werden [45].

In Reformern existieren zahlreiche Wege und Stell-schrauben zur Einstellung von Umsatz und Selektivität: Brennstoff/Luft- und Brennstoff/Wasserdampf-Verhältnis – hier als molare C/O- bzw. S/C-Verhältnisse angegeben – Eintrittstemperatur, Druck, Verweilzeit, thermisches Quenchen des Produktstroms, Abgasrückführung, Art des Katalysatormaterials, dessen Beladung sowie die Art und Porosität des Trägermaterials. Zum Auffinden optimaler Reaktorauslegung und Betriebsbedingungen werden daher zunehmend mathematische Werkzeuge eingesetzt. Mittels mathematischer Optimierung konnten z. B. kürzlich nicht nur die Einströmbedingungen (Temperatur, chemische Zusammensetzung), sondern auch die Katalysatorbeladung als Funktion des Ortes optimiert werden [46–48]. Aufgrund des Auftretens homogener Reaktionen in der Gasphase kann die wissenschaftliche axiale (und radiale) Variation der Katalysatorbeschichtung in der Hochtemperaturkatalyse zur Steigerung der Ausbeute führen, wie für die Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen über Pt-beschichteten Schwämmen gezeigt wurde [46]. Dabei sind die Reaktionen von in der Gasphase gebildeten, radikalischen Intermediaten von entscheidender Bedeutung.

3 Reformierung von Erdgas

Synthesegas (H₂/CO) in verschiedenen Zusammensetzungen spielt eine wichtige Rolle als Ausgangsstoff zahlreicher chemischer Prozesse wie Methanol-, Oxo- und Fischer-Tropsch-Synthesen. Neben der chemischen Nutzung von Wasserstoff in der Ammoniaksynthese und in Hydrierungen besteht im Energiesektor zunehmend ein Bedarf an H₂ für stationäre und mobile Brennstoffzellenanwendungen. Abgesehen von der endothermen Wasserdampfreformie-

nung, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht betrieben werden kann [49], wird zunehmend die CPOX als Alternative angeboten [14, 24, 50–54]. Derzeit wird angesichts des Interesses an CO_2 -Verwertungsprozessen auch Trockenreformierung diskutiert. Energieautark sind jedoch nur CPOX und ATR, was diese für dezentrale und mobile Anwendungen interessant macht. Wegen der Bedeutung von Erdgas als Erdölalternative sind vielfältige Forschungsarbeiten und Technologievorschlage zur Umsetzung von Erdgas zu Synthesegas aber auch zu Olefinen veröffentlicht bzw. patentiert worden. Die Forschungsarbeiten haben mittlerweile zu einer quantitativen Beschreibung von SR, POX und ATR über einigen Katalysatoren (Rh, Ni, Ru) geführt.

Bezüglich der CPOX und ATR über Rh herrscht nach langjahrigter Diskussion mittlerweile Einigkeit darüber, dass Synthesegas hauptsächlich über den indirekten Weg gebildet wird, d. h. so lange Sauerstoff am Katalysator verfügbar ist, werden zunächst die höheren Alkane und dann Methan vollständig oxidiert [55, 56]. Anschließend (stromabwärts) wird Wasserstoff hauptsächlich durch Wasserdampfreformierung der verbleibenden Kohlenwasserstoffe gebildet [24, 44, 53]. Trockenreformierung sowie homogene Umsätze in der Gasphase spielen trotz der hohen Temperaturen bei atmosphärischem Druck keine Rolle. Zahlreiche detaillierte Reaktionsmechanismen wurden für Rh- [24, 57–61] und Ni-basierte Katalysatoren [25, 62–65] veröffentlicht.

Die bei der CPOX durch den Eintritt eines explosiven Erdgas/Sauerstoff-Gemischs in einen 1000°C heißen Reaktor zu berücksichtigenden Sicherheitsaspekte verlangen nach einem Verständnis der Reaktoren bei instationären Bedingungen, d. h. beim An- und Abfahren des Reaktors, bei Lastwechseln und variierender Erdgaszusammensetzung. Neben experimentellen Untersuchungen werden hierzu zunehmend Computersimulationen eingesetzt. Beispielhaft zeigt Abb. 4 die numerisch vorhergesagten Temperatur- und Konzentrationsprofile in einem CPOX-Reaktor während der Zündung der Partialoxidation von Methan über einem Rh-beschichteten Wabenkatalysator [24].

4 Reformierung von Benzin

Die Produktion von Wasserstoff und Synthesegas durch CPOX von Benzin in kompakten Anlagen wird wegen ihres Potenzials für dezentrale und mobile Brennstoffzellenanwendungen diskutiert. Wenn der Kraftstoff erst im Fahrzeug reformiert wird, kann im Gegensatz zur komplexen und kostenträchtigen Verwendung von komprimiertem und gespeichertem Wasserstoff die konventionelle Infrastruktur genutzt werden. Das Prinzip entspricht, abgesehen von der technisch anspruchsvolleren Gemischaufbereitung (Verdampfung, Einspritzung), dem der Erdgasreformierung. Wegen der mit den hier auftretenden Gasphasenreaktionen verbundenen Adsorption und Desorption von Radikalen und Intermediaten spielt die Diffusion in den ohnehin massentransportlimitierten Systemen eine noch wichtigere Rolle.

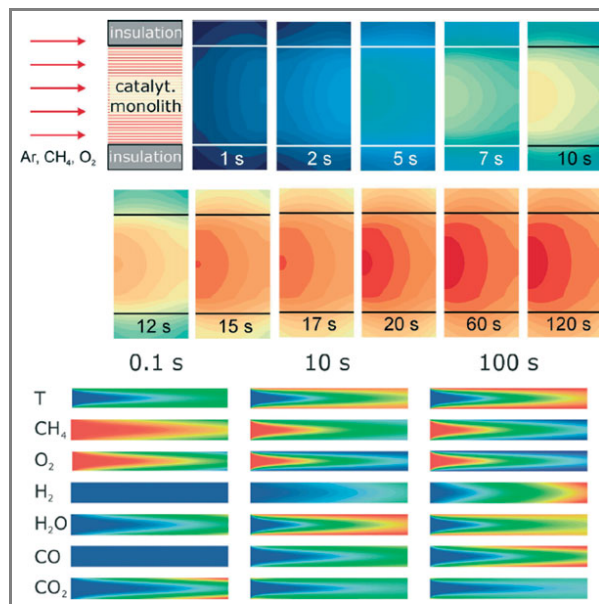


Abbildung 4. Simulation des Reaktoranzfahrens bei der CPOX von CH_4 über Rh-beschichteten Wabenkatalysatoren. Temperatur der festen Struktur (oben) und Gasphasentemperatur und -konzentrationen in einem zentral liegenden Kanal (unten), rot = Maximum, blau = Minimum [24].

Die starke Variation der chemischen Zusammensetzung von kommerziellen Kraftstoffen hat nicht nur Einfluss auf die Wasserstoffausbeute, sondern auch auf die Bildung von Verkokungsvorlaufern. Kürzlich wurden mehrere systematische Untersuchungen der Umsetzung sowohl ein- als auch mehrkomponentiger Modellkraftstoffe über Rh-basierten Katalysatoren als Funktion des C/O-Verhältnisses und des Durchsatzes veröffentlicht. Abb. 5 skizziert den in unserer Gruppe verwendeten CPOX-Reaktor, in dem Kraftstoffe mit Siedepunkten bis zu 280°C über Rh/ Al_2O_3 -beschichteten Wabenkatalysatoren bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten von bis zu $100\,000\text{ h}^{-1}$ umgesetzt werden können [66].

Die Kettenlänge und damit der Siedepunkt der untersuchten Substanzen, Hexan bis Dodekan, beeinflussen Umsatz und Selektivität nicht. Jedoch spielt die Struktur (gesättigt/ungesättigt, verzweigt, zyklisch, aromatisch) eine signifikante Rolle (Abb. 6) und zwar nicht nur bezüglich der Wasserstoffausbeute, sondern auch bezüglich des Auftretens von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Produktstrom, die sogar unter O_2 -reichen Bedingungen ($\text{C/O} < 1,0$) auftreten (Abb. 7) [32, 66].

Im Vergleich zu Erdgas ist die Reaktionskinetik für die Reformierung flüssiger Kohlenwasserstoffe nur bedingt verstanden. Bisher konzentrierten sich detailliertere Ansätze zur Modellierung nur auf einkomponentige Modellsubstanzen wie z. B. *iso*-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan). Jeder Modellierungsansatz hat hierbei folgende, am Beispiel von *iso*-Oktan gegebene, globale Reaktionen zu berücksichtigen:

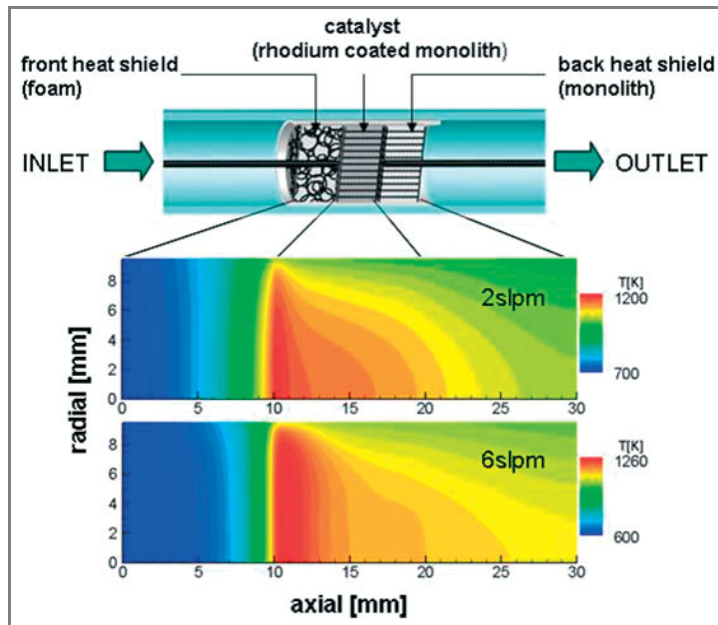
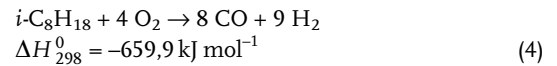
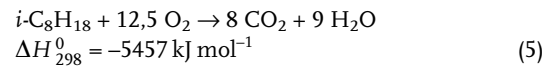


Abbildung 5. Skizze eines Laborreaktors zur Reformierung logistischer Kraftstoffe (oben) und numerisch berechnete, stationäre Temperatur der monolithischen Struktur bei der CPOX von *iso*-Oktan über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren bei C/O = 1,0 und einem Volumenstrom von 2 NL min⁻¹ (mittig) und 6 NL min⁻¹ (unten). Symmetrieachse des zylindrischen Monolithen bei r = 0; aus Maier et al. [11].

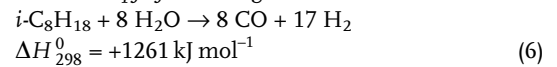
Direkte Partialoxidation



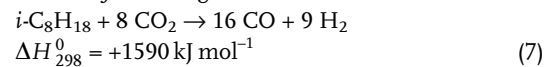
Totaloxidation



Wasserdampfreformierung



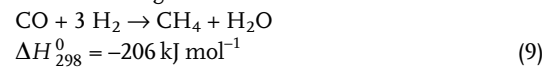
Trockenreformierung



Wassergasgleichgewicht



Methanisierung



Boudouard-Reaktion

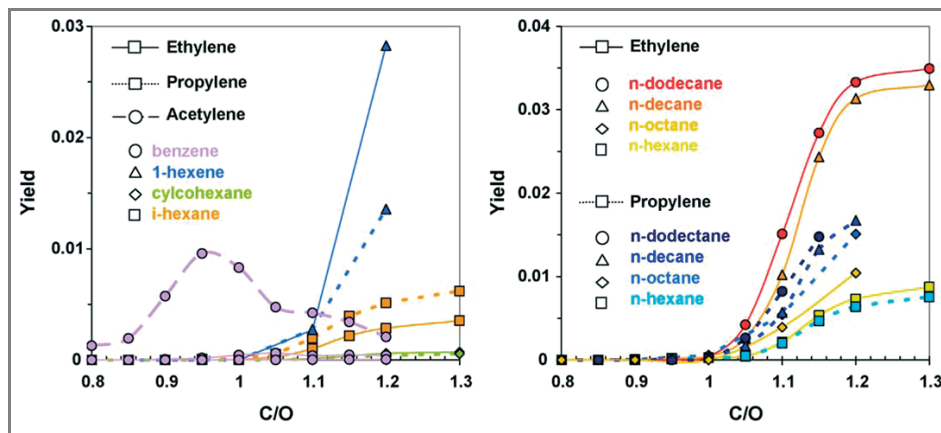


Abbildung 6. H₂-Ausbeute bei der CPOX charakteristischer Kraftstoffkomponenten über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren als Funktion des molaren C/O-Verhältnisses; aus Hartmann et al. [66].

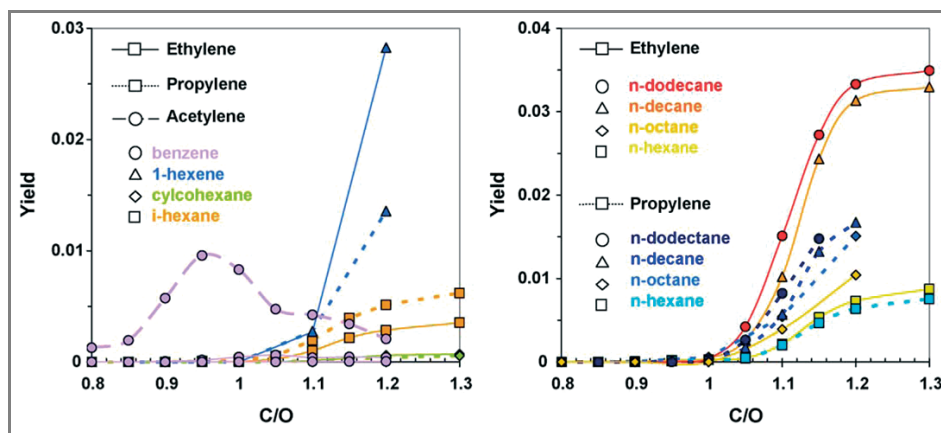


Abbildung 7. C-basierte Ausbeute ungesättigter Kohlenwasserstoffe (links) und *n*-Alkane (rechts) bei der CPOX charakteristischer Kraftstoffkomponenten über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren als Funktion des molaren C/O-Verhältnisses; aus Hartmann et al. [66].

Obwohl sich mit diesen Reaktionsgleichungen schon eine Vielzahl von Modellparametern ergeben, die ein Anpassen dieser an eine große experimentelle Datenbasis gestatten, wäre damit für das Verständnis der Prozesse im Reaktor wenig gewonnen. Daher wurde jüngst versucht, zumindest die CPOX von *iso*-Oktan beispielhaft durch Elementarprozesse zu modellieren. Maier et al. haben dazu einen Reaktionsmechanismus, der aus 56 Oberflächenreaktionen und 7193 Gasphasenreaktionen zwischen 857 Gasphasenspezies und 17 adsorbierten Spezies besteht, in die zweidimensionale Simulation der Transportprozesse in einem katalytisch beschichteten Einzelkanal des Wabenkatalysators integriert [67].

Die Hauptprodukte H_2 , CO , H_2O und CO_2 werden ähnlich der Erdgasreformierung im Wesentlichen durch indirekte partielle Oxidation, d. h. zunächst Totaloxidation und dann Wasserdampfreformierung des restlichen Kraftstoffs, am Katalysatoreingang in einem diffusionslimitierten Prozess auf der katalytischen Oberfläche gebildet (Abb. 8) [26]. Während sich selbst am Reaktoreingang innerhalb weniger Millisekunden ein Radikalpool (CH_3 in Abb. 8) aufbaut, der zu signifikanten Gasphasenumsätzen führen könnte [45], bilden sich die für das System kritischen Verkockungsvorläufer bei zunehmend fetten Bedingungen ($C/O > 1$) stromabwärts (C_2H_4 in Abb. 8) erst dann, wenn der Großteil des Kraftstoffs bereits umgesetzt ist. Im Experiment wird der Katalysator stromabwärts zunehmend mit Kohlenstoff überzogen (Abb. 9), was ebenso durch das Modell vorhergesagt wird [26]. Die Bildung von Olefinen durch Gasphasenreaktionen wird in der postkatalytischen Zone fortgeführt, was

zur Bildung von Ablagerungen an weiter stromabwärts liegenden Apparaten und damit zu einem Systemausfall führen kann [68]. Geeignete Gegenmaßnahmen sind die selektive Oxidation der gebildeten Olefine [69] und die Verwendung von Partikelfiltern.

Der mit schwankendem Energiebedarf variierende Durchsatz wirkt sich bei kleinen CPOX-Reaktoren direkt auf das Temperaturprofil (Abb. 5) und damit auf die Wasserstoffausbeute und auch auf die Bildung unerwünschter Olefine aus. Der für CPOX-Reaktoren typische Anstieg des Umsatzes mit verkürzter Verweilzeit lässt sich durch das durch kürzere Verweilzeiten verringerte Verhältnis von Wärmeverlust (an die Umgebung) zu Wärmefreisetzung (durch die exotherme Reaktion) erklären [70]. Da die Wasserstoffausbeute auch aus thermodynamischen Gründen mit steigender Temperatur zunimmt und die verkürzte Verweilzeit zu verringerter Bildung von Nebenprodukten führt, wird die Reaktorleistung mit steigendem Durchsatz erhöht [11, 70]. Erst bei extrem hohen Raumgeschwindigkeiten, wenn die Reaktionsfront zum Katalysatorausgang wandert, ändert sich das Verhalten qualitativ und es kommt zur verstärkten Bildung (20 %) von Acetylen [71].

5 Reformierung von Diesel

Im Vergleich zu Erdgas und Benzin hat Diesel zwar eine höhere volumenbezogene Energiedichte, stellt aber aufgrund der höheren Siede- aber niedrigeren Zündtemperatur besondere Ansprüche an die Gemischaufbereitung [72]. Die

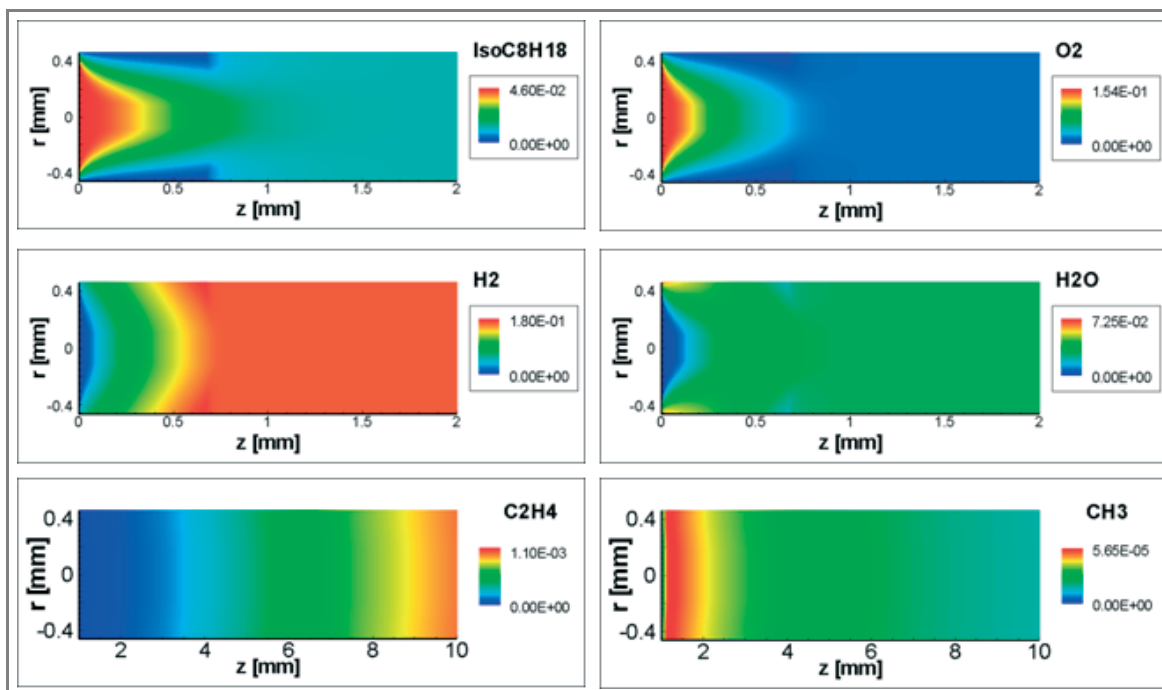


Abbildung 8. Berechnete Molenbrüche bei der CPOX von *iso*-Oktan über Rh/Al_2O_3 -Katalysatoren bei $C/O = 1,2$; aus Hartmann et al. [26]. Strömung von links nach rechts; obere Panels zeigen nur die Eintrittsregion.

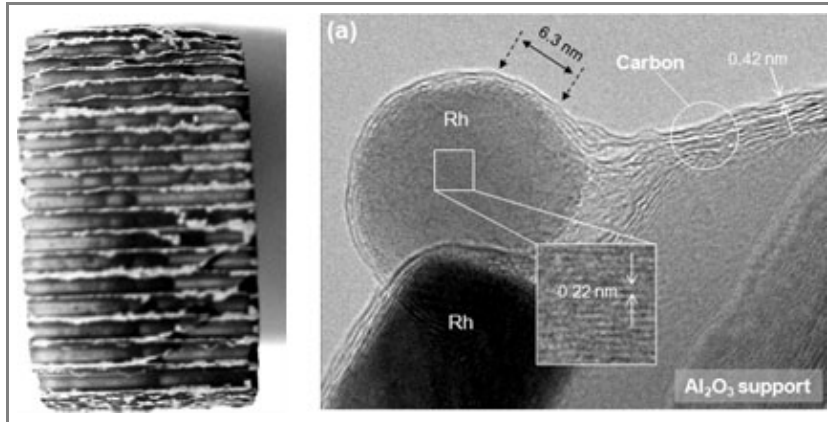


Abbildung 9. Verkokter Katalysator kanal (links) und TEM-Bild von Kohlenstoff eingeschlossener Rh-Partikel bei der CPOX von *iso*-Oktan über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren.

Zündung des Gemischs stromaufwärts des katalytischen Systems und die damit verbundene meist stromaufwärts wandernde Flammenfront sowie Temperaturspitzen führen häufig unmittelbar zu Zerstörungen. Des Weiteren fördern die Variation der Kraftstoffzusammensetzung (Paraffine, Naphthene, Aromaten) sowie das Auftreten von Schwefelverbindungen verstärkt die Verkokung bzw. Katalysatorvergiftung [66, 73, 74].

Rhodium hat sich wiederum auch bzgl. der Verkokung als bisher günstigster Katalysator erwiesen [2, 6, 10, 32, 73, 75, 76]. Krummenacher et al. [2] zeigten, dass die höchsten Wasserstoffausbeuten bei sehr niedrigen C/O-Verhältnissen erzielt werden können, d. h. wenn der Reaktor nahe am Entflammungspunkt des Gemischs betrieben wird, was natürlich enorme Sicherheitsfragen aufwirft (Abb. 10). Wie bereits im Fall von Benzin diskutiert, spielt hier wiederum die Gemischzusammensetzung eine entscheidende Rolle. Das aus Untersuchungen von mit Diesel-Modellkraftstoffen betriebenen CPOX-Reaktoren abgeleitete Reaktorverhalten, bei denen die maximale Wasserstoffausbeute meist im leicht Mageren ($0,9 < C/O < 1,0$) auftritt, eignet sich daher nur bedingt für die Extrapolation auf das Verhalten realer Kraftstoffe [2, 32, 66].

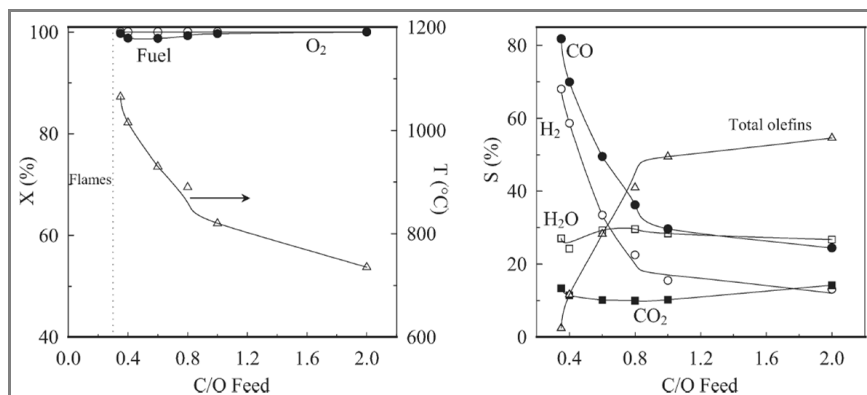


Abbildung 10. Effekt des C/O-Verhältnisses auf die CPOX von Diesel; aus Krummenacher et al. [2].

Die Rückführung des heißen Abgases, z. B. durch Zugabe des Produktstroms (CO₂, H₂O, N₂) einer stromabwärts befindlichen Brennstoffzelleneinheit in den Feedstrom des Reformers, kann für die Steigerung des Gesamtwirkungsgrads der APU von Nutzen sein [77]. Allerdings zeigt der Sauerstoff in H₂O und CO₂ eine andere Reaktivität als der in O₂. Auch der Gesamtwirkungsgrad einer APU lässt sich durch Wärmeintegration mittels direkter (Beimischung zum Feed) und/oder indirekter Abgasrückführung erhöhen.

Aufgrund der bei der CPOX von Diesel auftretenden Probleme werden neben der Abgasrückführung auch die autotherme Reformierung und die Wasserdampfpreformierung für mobile Anwendungen diskutiert. Thormann et al. [6, 76] verwendeten dazu Mikroreaktoren und zeigten in ihrer Studie, dass bei der SR von Hexadekan und Diesel über Rh-basierten Katalysatoren der Ceroxid-Träger direkt in die Kinetik eingreift.

Wegen der hohen Edelmetallkosten wurden für die Reformierung von Diesel zahlreiche alternative Katalysatormaterialien gesichtet, wobei Hexaaluminate [78, 79] und Pyrochlore [18] aufgrund der Möglichkeit der Substitution mit katalytisch aktiven Metallen und ihrer thermischen Stabilität sowie Beständigkeit gegenüber Schwefel und Verkokung besondere Aufmerksamkeit verdienen [75].

6 Reformierung von Ethanol und ethanolhaltigem Benzin

Ethanol wird seit vielen Jahren sowohl direkt sowie als Blend als motorischer Verbrennungskraftstoff eingesetzt und überwiegend aus Biomasse gewonnen [80–93]. Im Unterschied zu den bisher diskutierten Brennstoffen enthält Ethanol Sauerstoff in seiner Molekülstruktur. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die reine POX von Ethanol leicht endotherm ist.

Während man bei der CPOX von Ethanol über Rh-basierten Katalysatoren bei mageren Verhältnissen von $C/O < 0,8$ sehr hohe Wasserstoffausbeuten erreichen kann, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht sind, fallen mit zunehmendem C/O sowohl Umsatz als auch Wasserstoffausbeute rasant ab und es bilden sich zunehmend Methan, Ethylen und Acetaldehyd sowie oberhalb $C/O > 1,2$ Diethylether [92]. Gleichzeitig setzt für fette Bedingun-

gen ($C/O > 1,0$) rasch Verkokung des gesamten Katalysators ein und macht regelmäßige Regeneration z. B. durch Abbrand notwendig. Gasphasenreaktionen spielen bei kurzen Verweilzeiten allerdings kaum eine Rolle, was eine Verkokung durch reine Oberflächenreaktionen impliziert.

Bei der Untersuchung der Reformierung ethanolhaltiger Benzinkraftstoffe hat sich gezeigt, dass Ethanol schneller als Benzin umgesetzt wird [93]. Allerdings lässt sich die Wasserstoffausbeute bei der CPOX von Ethanol/Benzin-Gemischen nicht linear aus dem Verhalten der Einzelkomponenten ableiten. So ergab sich bei der systematischen Untersuchung der CPOX von *iso*-Oktan/Ethanol-Gemischen über Rh/Al_2O_3 eine maximale Wasserstoffausbeute bei 10 Vol.-% ethanolhaltigem *iso*-Oktan (Abb. 11). Erfreulicherweise kann ein *iso*-Oktan/Ethanol-Gemisch das Verhalten kommerzieller Kraftstoffe wie Super/Ethanol (E5 und E85) zumindest qualitativ abbilden (Abb. 11).

7 Zusammenfassung

Die Hochtemperaturkatalyse stellt ein vielversprechendes Verfahren dar, um logistische Brennstoffe (Erdgas, Benzin, Diesel, Kerosin, Ethanol) mit hohen Durchsätzen und geringem externen Energiebedarf in kompakten Apparaten in wasserstoffreiche Brennstoffe oder chemische Grundstoffe (Olefine, Acetylen) umzuwandeln. Anhand der autothermen Reformierung kommerzieller Kraftstoffe und von Modellkraftstoffen konnte gezeigt werden, dass die katalytische Partialoxidation über Rh-basierten Katalysatoren bei Verweilzeiten von wenigen Millisekunden und Temperaturen um $1000^\circ C$ die Kraftstoffe in einem autothermen Verfahren fast vollständig umzusetzen vermag, wobei Wasserstoffausbeuten nahe denen am thermodynamischen Gleichgewicht ($> 90\%$) erzielt werden können.

Umsatz und Selektivität hängen stark vom molaren C/O-Verhältnis des Kraftstoff/Sauerstoff(Luft)-Gemischs ab. Die optimalen C/O-Verhältnisse für die Maximierung der Wasserstoffausbeute und Minimierung unerwünschter Nebenprodukte (Olefine, Acetylen, Aromaten) weichen in Abhängigkeit vom Kraftstoff relativ stark vom stöchiometrisch

optimalen Verhältnis von $C/O = 1,0$ ab. Die konkrete Zusammensetzung des Kraftstoffs hat einen großen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute und die Produktselektivität. Die Struktur und nicht die Kettenlänge der Brennstoffmoleküle sind hier und bei der Bildung unerwünschter Nebenprodukte entscheidend. Das Verhalten realer Brennstoffe lässt sich nur bedingt aus dem Verhalten einkomponentiger Modellspezies ableiten. Insbesondere Dieselmotorkraftstoffe und ethanolhaltige Benzinkraftstoffe zeigen ein komplexes Verhalten. Bei der Reformierung von Ethanol treten schon bei niedrigen C/O-Verhältnissen signifikante Mengen an Ethylen und Acetaldehyd auf.

Abgesehen von der Erdgasreformierung bei atmosphärischem Druck stellen die Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung und in stromabwärts gelegenen Leitungen und Apparaten auftretende Kohlenstoffablagerungen eine wesentliche Herausforderung bei der technischen Realisierung der Reformier dar, insbesondere in Kombination mit Brennstoffzelleneinheiten (APU). Die Verkokung wird dabei außer bei Ethanol durch die Bildung von Olefinen in der Gasphase aufgrund oxidativer und – noch wesentlich bedeutenderer – pyrolytischer Prozesse initiiert.

Die Modellierung und numerische Simulation kann bei adäquater Berücksichtigung aller relevanten physikalischen (Stoff- und Wärmetransport) und chemischen (Oberflächen- und Gasphasenreaktionen) Vorgänge helfen, einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung der ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Die Modellierung vermag damit, eine Reihe der beobachteten Phänomene in der Hochtemperaturkatalyse, z. B. Verhalten mit Variation von C/O und Durchsatz sowie Auftreten von Verkokung, zumindest qualitativ zu erklären. Der katalytische Umsatz ist in der Regel durch externe Diffusion limitiert. Bei allen Kraftstoffen, die C_{2+} -Spezies enthalten, kommt es zu einer Kopplung von Oberflächen- und Gasphasenreaktionen über adsorbierte und desorbierte Intermediate und radikalische Spezies. Detaillierte Reaktionsmechanismen liegen bisher allerdings nur für Erdgas und einkomponentige Modellsurrogate wie *iso*-Oktan vor. Für CPOX-Reaktoren ist eine quantitative Extrapolation des Verhaltens von Modellsurrogaten auf das komplexere Kraftstoffe nur eingeschränkt möglich. Die vorliegen-

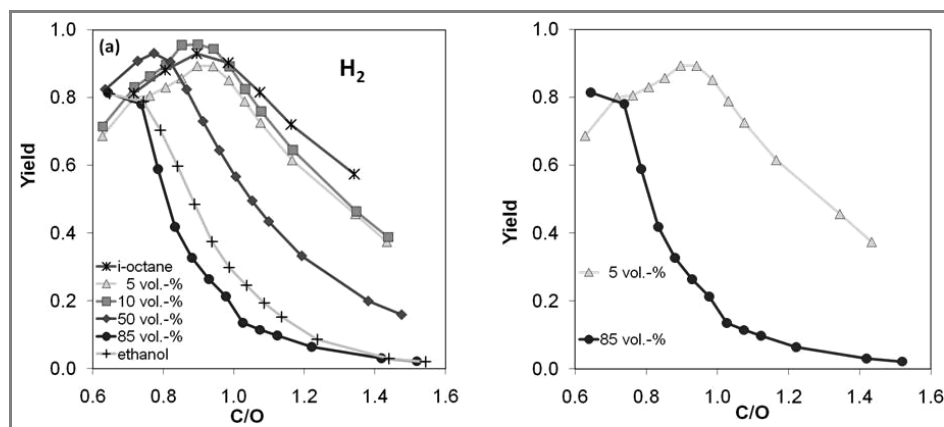


Abbildung 11. C-basierte Ausbeute von Wasserstoff bei der CPOX von Ethanol/*iso*-Oktan-Gemischen (links) und von kommerziellen Ottokraftstoffen (rechts) als Funktion des C/O-Verhältnisses. Die Prozentzahlen beziehen sich auf den Ethanolgehalt; aus Diehm et al. [93].

den Untersuchungen des Reaktorverhaltens vermögen jedoch, wertvolle Hinweise zur Auslegung von Reformern, zur Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte sowie zum Auffinden optimaler Betriebsbedingungen zu geben.

Dieser Artikel basiert unter anderem auf zahlreichen Arbeiten ehemaliger und gegenwärtiger Mitglieder meines Arbeitskreises am Karlsruher Institut für Technologie. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Lubow Maier, Dr. Steffen Tischer, Dr. Renate Schwiedernoch, Dr. Benjamin Schädel, Dr. Martin Hartmann, Torsten Kaltschmitt, Nicole Hebben, Dr. Claudia Eßmann und Claudia Diehm herzlich bedanken. Diese Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und mehrere Industriepartner dankenswerter Weise finanziell unterstützt.



Olaf Deutschmann hat in Heidelberg bei Jürgen Warnatz promoviert und in Physikalischer Chemie habilitiert. Er war Postdoc bei Lanny Schmidt an der University of Minnesota und am Los Alamos National Laboratory. Als Inhaber des Lehrstuhls für Chemische Technik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) beschäftigt er sich heute mit Hochtemperaturkatalyse, Abgasreinigung, Brennstoffzellen und Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen. Er ist Sprecher des Helmholtz-Kollegs Energie-relevante Katalyse und am neu gegründeten Institut für Katalysforschung und -technologie des KIT tätig.

Abkürzungen

| | |
|-------|-----------------------------------|
| ATR | autotherme Reformierung |
| CPOX | katalytische, partielle Oxidation |
| POX | partielle Oxidation |
| PEMFC | Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle |
| SOFC | Festoxid-Brennstoffzelle |
| SR | Wasserdampfreformierung |
| VOC | volatile, organische Verbindungen |

Literatur

- [1] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Science Publ., Amsterdam 1997.

- [2] J. J. Krummenacher, K. N. West, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2003**, 215, 332.
- [3] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Muhlner, *Appl. Catal., B* **2007**, 70, 488.
- [4] A. D. Qi, S. D. Wang, C. J. Ni, D. Y. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 981.
- [5] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher, L. D. Schmidt, *Appl. Catal., A* **2006**, 307, 184.
- [6] J. Thormann, L. Maier, P. Pfeifer, U. Kunz, O. Deutschmann, K. Schubert, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 5108.
- [7] L. Bobrova, I. Zolotarsky, V. Sadykov, V. Sobyenin, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3698.
- [8] S. Jain, H. Y. Chen, J. Schwank, *J. Power Sources* **2006**, 160, 474.
- [9] L. F. Brown, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 26, 381.
- [10] R. P. O'Connor, E. J. Klein, L. D. Schmidt, *Catal. Lett.* **2000**, 70, 99.
- [11] L. Maier, M. Hartmann, S. Tischer, O. Deutschmann, *Combust. Flame* **2011**, 158, 796.
- [12] C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J. Power Sources* **2005**, 145, 675.
- [13] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1992**, 138, 267.
- [14] O. Deutschmann, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1998**, 44, 2465.
- [15] M. C. Huff, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1993**, 149, 127.
- [16] D. K. Zerkle, M. D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann, *J. Catal.* **2000**, 196, 18.
- [17] R. M. N. Yerga, M. C. Alvarez-Galvan, N. Mota, J. A. V. de la Mano, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro, *ChemCatChem* **2011**, 3 (7), 440.
- [18] D. J. Haynes, D. A. Berry, D. Shekhawat, J. J. Spivey, *Catal. Today* **2009**, 145, 121.
- [19] D. J. Haynes, A. Campos, M. W. Smith, D. A. Berry, D. Shekhawat, J. J. Spivey, *Catal. Today* **2010**, 154, 210.
- [20] O. Deutschmann, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 1811.
- [21] M. E. Coltrin, R. J. Kee, F. M. Rupley, *SURFACE CHEMKIN (Version 4.0): A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface - Gas-Phase Interface*, SAND91-8003B, Sandia National Laboratories, Livermore, CA **1991**.
- [22] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow*, Wiley-Interscience, New York **2003**.
- [23] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1993**, 39, 1164.
- [24] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 633.
- [25] E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Y. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, L. Maier, O. Deutschmann, *Appl. Catal., A* **2005**, 295, 40.
- [26] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh, O. Deutschmann, *Combust. Flame* **2010**, 157, 1771.
- [27] A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3943.
- [28] A. Beretta, P. Forzatti, E. Ranzi, *J. Catal.* **1999**, 184, 469.
- [29] A. Beretta, P. Forzatti, *J. Catal.* **2001**, 200, 45.
- [30] A. Beretta, E. Ranzi, P. Forzatti, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 779.
- [31] R. Subramanian, L. D. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 302.
- [32] J. J. Krummenacher, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2004**, 222, 429.
- [33] L. D. Schmidt, J. Siddall, M. Bearden, *AIChE J.* **2000**, 46, 1492.
- [34] F. Donsi, K. A. Williams, L. D. Schmidt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3453.

- [35] S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2001**, *69*, 57.
- [36] S. Tischer, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2005**, *105*, 407.
- [37] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, *DET-CHEM™ software package*, 2.2 ed., www.detchem.com, Karlsruhe **2008**.
- [38] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, B. Kaeppli, A. Inauen, *Proc. Combust. Inst.* **2002**, *29*, 1031.
- [39] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, B. Kaeppli, B. Hemmerling, A. Stambanoni, *Combust. Flame* **2002**, *128*, 340.
- [40] A. Schneider, J. Mantzaras, S. Eriksson, *Combust. Sci. Technol.* **2008**, *180*, 89.
- [41] A. Schneider, J. Mantzaras, R. Bombach, S. Schenker, N. Tylli, P. Jansohn, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1973.
- [42] S. Eriksson, A. Schneider, J. Mantzaras, M. Wolf, S. Jaras, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3991.
- [43] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, N. Tylli, M. Wolf, T. Griffin, D. Winkler, R. Carroni, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2509.
- [44] R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R. Schlogl, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 6.
- [45] A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3943.
- [46] H. D. Minh, H. G. Bock, S. Tischer, O. Deutschmann, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2432.
- [47] H. D. Minh, H. G. Bock, S. Tischer, O. Deutschmann, *Comput. Sci. Appl. – ICCSA 2008*, Springer Series Lecture Notes in Computer Science, Vol. 5072, Springer, Berlin **2008**, 1121.
- [48] M. von Schwerin, O. Deutschmann, V. Schulz, *Comput. Chem. Eng.* **2000**, *24*, 89.
- [49] J. R. Rostrup-Nielsen, in *Catalysis Science and Technology* (Eds: J. R. Anderson, M. Boudart), Vol. 5, Springer, New York **1984**.
- [50] D. Dissanayake, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1993**, *139*, 652.
- [51] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, *259*, 343.
- [52] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1992**, *138*, 267.
- [53] S. Hannemann, J. D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer, *Catal. Today* **2007**, *126*, 54.
- [54] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2006**, *242*, 92.
- [55] B. T. Schadel, M. Duisberg, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2009**, *142*, 42.
- [56] B. T. Schadel, O. Deutschmann, in *Natural Gas Conversion VIII, Proc. of the 8th Natural Gas Conversion Symposium* (Eds: F. B. Noronha, M. Schmal, E. F. SousaAguar), **2007**, 167, 207.
- [57] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1993**, *39*, 1164.
- [58] A. B. Mhadeshwar, H. Wang, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12721.
- [59] O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz, *Catal. Today* **1994**, *21*, 461.
- [60] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 1747.
- [61] R. Quiceno, J. Perez-Ramirez, J. Warnatz, O. Deutschmann, *Appl. Catal., A* **2006**, *303*, 166.
- [62] B. C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, *Appl. Catal., A* **2008**, *346*, 1.
- [63] D. Chen, R. Lodeng, H. Svendsen, A. Holmen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2600.
- [64] L. Maier, B. Schädel, K. Herrera Delgado, S. Tischer, O. Deutschmann, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 845.
- [65] V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1192.
- [66] M. Hartmann, T. Kaltschmitt, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2009**, *147*, S204.
- [67] L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt, *Catal. Today* **2000**, *59*, 47.
- [68] T. Kaltschmitt, L. Maier, M. Hartmann, C. Hauck, O. Deutschmann, *Proc. Combust. Inst.* **2010**, *33*, 3177.
- [69] S. M. Villano, J. Hoffmann, H. H. Carstensen, A. M. Dean, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6502.
- [70] M. Hartmann, L. Maier, O. Deutschmann, *Appl. Catal., A* **2011**, *391*, 144.
- [71] K. L. Hohn, P. M. Witt, M. B. Davis, L. D. Schmidt, *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 113.
- [72] I. Y. Kang, H. H. Carstensen, A. M. Dean, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2020.
- [73] R. Subramanian, G. J. Panuccio, J. J. Krummenacher, I. C. Lee, L. D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5501.
- [74] D. Shekhawat, D. A. Berry, D. J. Haynes, J. J. Spivey, *Fuel* **2009**, *88*, 817.
- [75] D. Shekhawat, T. H. Gardner, D. A. Berry, M. Salazar, D. J. Haynes, J. J. Spivey, *Appl. Catal., A* **2006**, *311*, 8.
- [76] J. Thormann, P. Pfeifer, K. Schubert, U. Kunz, *Chem. Eng. J.* **2008**, *135*, S74.
- [77] G. Goldin, H. Y. Zhu, K. Katte, A. M. Dean, R. Braun, R. J. Kee, D. Zhang, L. Maier, O. Deutschmann, *ECS Trans.* **2009**, *25*, 1253.
- [78] R. W. Sidwell, H. Y. Zhu, B. A. Kibler, R. J. Kee, D. T. Wickham, *Appl. Catal., A* **2003**, *255*, 279.
- [79] T. H. Gardner, J. J. Spivey, A. Campos, J. C. Hissam, E. L. Kugler, A. D. Roy, *Catal. Today* **2010**, *157*, 166.
- [80] E. C. Wanat, B. Suman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2005**, *235*, 18.
- [81] J. R. Salge, G. A. Deluga, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2005**, *235*, 69.
- [82] L. O. O. Costa, S. M. R. Vasconcelos, A. L. Pinto, A. M. Silva, L. V. Mattos, F. B. Noronha, L. E. P. Borges, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 440.
- [83] A. M. Silva, A. M. D. De Farias, L. O. O. Costa, A. Barandas, L. V. Mattos, M. A. Fraga, F. B. Noronha, *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 179.
- [84] A. M. Silva, L. O. O. Costa, A. Barandas, L. E. P. Borges, L. V. Mattos, F. B. Noronha, *Catal. Today* **2008**, *133*, 755.
- [85] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, *J. Power Sources* **2003**, *123*, 10.
- [86] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, *Science* **2004**, *303*, 993.
- [87] E. Vesselli, G. Comelli, R. Rosei, S. Freni, F. Frusteri, S. Cavallaro, *Appl. Catal., A* **2005**, *281*, 139.
- [88] O. Akdim, W. J. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. Van Veen, W. J. Shen, C. Mirodatos, *Top. Catal.* **2008**, *51*, 22.
- [89] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos, *J. Power Sources* **2005**, *145*, 659.
- [90] V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos, *Green Chem.* **2003**, *5*, 20.
- [91] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, *Catal. Today* **2002**, *75*, 141.
- [92] N. Hebben, C. Diehm, O. Deutschmann, *Appl. Catal., A* **2010**, *388*, 225.
- [93] C. Diehm, T. Kaltschmitt, O. Deutschmann, *ChemSusChem* **2011**, submitted.

DOI: 10.1002/cite.201100133

Hochtemperaturkatalyse: Effizientes Verfahren zur chemischen Umwandlung logistischer Kraftstoffe

O. Deutschmann

Der Beitrag stellt die Hochtemperaturkatalyse als effizientes Verfahren zur chemischen Umwandlung logistischer Kraftstoffe vor und gibt einen Überblick über das Potenzial und die Herausforderungen bei der katalytischen Reformierung und Partialoxidation von Erdgas, Benzin, Diesel und Ethanol zu wasserstoffreichen Reformaten. ■

