

# Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen

Marco Hartmann\*, Sven Lichtenberg, Nicole Hebben, Dan Zhang und Olaf Deutschmann

Mit Rhodium beschichtete Katalysatoren ermöglichen durch katalytische Partialoxidation (CPOX) die Darstellung großer Mengen Wasserstoff aus höheren Kohlenwasserstoffen wie Benzin oder Diesel innerhalb weniger Millisekunden Kontaktzeit. Die Reaktionsenthalpie erzeugt Temperaturen von bis zu 1300 °C und erlaubt den autothermen Betrieb von kompakten CPOX Reaktoren in Fahrzeugen, die einen neuen Weg zur Versorgung von APUs (auxiliary power unit) mit Wasserstoff bzw. Synthesegas aus bereits bestehenden Versorgungsnetzen aufzeigen. Zur Evaluierung von Modellen und der Aufklärung wichtiger Einzelprozesse der Reaktion wurde eine Versuchsanlage entwickelt, an der die katalytische Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen erforscht werden kann. Dabei realisiert die Verwendung kombinierter Messverfahren (Prozess-Infrarot-Spektrometrie, Sektorfeld-Massenspektrometrie, paramagnetische Sauerstoffdetektion) die zeitaufgelöste Untersuchung der Reaktionsprodukte mit geschlossenen Bilanzen bei allen technisch relevanten Betriebspunkten. Eine detaillierte Analyse der Kohlenwasserstoffe erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen. Beispielhaft werden Selektivität und Umsatz für die CPOX von i-Oktan im stationären wie instationären Betrieb diskutiert.

**Schlagwörter:** Auxiliary power unit (APU), Katalysatoren, Kraftstoffe, Partialoxidation, Rhodium, Synthesegas

*Eingegangen:* 26. Januar 2009; *revidiert:* 9. April 2009; *akzeptiert:* 27. April 2009

## 1 Einleitung

Die Bereitstellung von Wasserstoff und Synthesegas ( $H_2$ , CO) aus verfügbaren Energieträgern wie Benzin oder Diesel durch katalytische Partialoxidation (CPOX) und Wasserdampfreformierung (SR) steht gegenwärtig sowohl im Fokus akademischer als auch industrieller Forschung [1–4]. Die genannten Reaktionen ermöglichen den Einsatz effizienter Stromerzeuger wie Brennstoffzellen ( $H_2$  für PEM-FC bzw.  $H_2/CO$  für SOFC) in denen fossile und erneuerbare Kraftstoffe mit deutlich höherem elektrischen Wirkungsgrad umgesetzt werden können als dies gegenwärtig in herkömmlichen Generatoren (Lichtmaschine  $W_{el} \approx 3 - 9\%$ ) möglich ist [5]. Während die Verwendung von komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff an die Versorgung von Brennstoffzellen immense technische und wirtschaftliche infrastrukturelle Anforderungen stellt, erlaubt der Einsatz der CPOX in kompakten Reformern die Darstellung des Inhalts einer han-

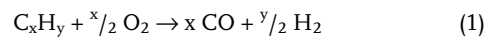
delsüblichen 10 L Druckgasflasche Wasserstoff (200 bar, 1800 L Füllmenge) aus 1,6 L Ottokraftstoff, wobei als Beiprodukt nochmals nahezu die gleiche Menge elektrochemisch aktives Kohlenmonoxid entsteht.

Durch eine autotherme Betriebsweise eignet sich CPOX insbesondere zur on-board Versorgung von Brennstoffzellen im Kraftfahrzeugbereich [5–7]. Die Rückführung des Anodenabgases einer SOFC in den Reformierungsprozess kann zu einer weiteren Steigerung des Gesamtwirkungsgrades beitragen und lässt sich in einem CPOX-Reaktor problemlos integrieren, da dieser ohne Modifikation auch als autothermer Reformier mit CPOX- und SR-Kopplung betrieben werden kann. Die prinzipielle Möglichkeit den Reformier mit in weiten Grenzen variierendem Kraftstoff/Sauerstoff/Wasserdampf/Kohlendioxid-Verhältnis betreiben zu können, gestattet effiziente Strategien für instationäre Betriebsweisen (Fahrzeugstart, variierender Strombedarf). Zudem ermöglicht durch katalytische Partialoxidation

**Die Bereitstellung von Wasserstoff und Synthesegas aus verfügbaren Energieträgern wie Benzin oder Diesel durch katalytische Partialoxidation (CPOX) und Wasserdampfreformierung (SR) steht gegenwärtig sowohl im Fokus akademischer als auch industrieller Forschung.**

zur Verfügung gestellter Wasserstoff/Reformat im Hinblick auf immer weiter sinkende Schadstoff-Grenzwerte neue Methoden der Abgasnachbehandlung durch Zugabe von Wasserstoff/Reformat in den Verbrennungsmotor oder einem nachgelagerten Katalysator (H<sub>2</sub>-SCR).

Für die volle Ausschöpfung des Potenzials dieser Technologie ist jedoch ein tiefgründiges Verständnis der sich am Katalysator überlagernden physikalischen und chemischen Prozesse unerlässlich. Der Gesamtprozess setzt sich aus einer Vielzahl von Einzelschritten zusammen, die sowohl an der Katalysatoroberfläche, als auch in der Gasphase ablaufen und global mit Gl. (1) beschrieben werden kann.



Zudem entstehen über eine Vielzahl weiterer Prozesse wie Totaloxidation, Wasserdampf-reformierung, Wassergas-Shift, Methanisierung, Pyrolyse, etc. zahlreiche Nebenprodukte. In Hinblick auf die Zuverlässigkeit zukünftiger Reformer ist ein genaueres Verständnis der Reaktionsabläufe von großer Bedeutung.

In jüngster Zeit konnten zwar Fortschritte beim grundlegenden Verständnis der CPOX erzielt werden [8–11], die Abhängigkeit des komplexen Netzwerkes der simultan und parallel ablaufenden Reaktionen von Parametern wie Eduktzusammensetzung, Kontaktzeit oder Reaktionstemperatur wird jedoch gegenwärtig weiterhin nur empirisch behandelt. Einen möglichen Zugang zur besseren Beschreibung und damit Optimierung von CPOX-Reaktoren besteht in der Durchführung wohldefinierter Experimente, die eine Modellierung und numerische Simulation des technischen Reaktors ermöglichen [12]. Aufbau und Durchführung derartiger Experimente am Katalysator sind Thema dieses Beitrages.

## 2 Konzeption der experimentellen Anlage

Trotz einiger Artikel zu experimentellen Untersuchungen der CPOX von flüssigen Kohlenwasserstoffen in jüngster Zeit [1–4] besteht ein erheblicher Mangel an experimentellen Daten, die sich auch als Basis einer detaillierten Modellierung eignen. Die meisten Untersuchungen wurden in technischen Reaktoren durchgeführt, in denen sich die Transportvorgänge und chemischen Reaktionen in der fluiden Phase und am Katalysator derart überlagern, dass zwischen den Einflüssen einzelner Vorgänge auf das Gesamtverhalten nicht diskre-

tisiert werden kann. So erfolgt beispielsweise die Einspritzung der flüssigen Kraftstoffe meist direkt auf den heißen Katalysator oder durch Filmverdampfung an der Reaktorwand bei Temperaturen weit oberhalb der Zündtemperatur homogener Gasphasenreaktionen. Zudem limitiert die alleinige Verwendung von Gaschromatographen zur Analyse der Produktgaszusammensetzung die Anzahl an Betriebspunkten, die im Rahmen einer Untersuchung evaluiert werden können [4, 10, 14, 15].

Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungsmethoden fokussiert auf der CPOX flüssiger Brennstoffe unter Gewährleistung definierter Prozessbedingungen, die insbesondere zur Aufklärung des Einflusses wichtiger Einzelprozesse auf das Gesamtgeschehen und als Grundlage für eine detaillierte Modellierung des CPOX-Reaktors dient. Es wird eine Versuchsanlage vorgestellt, in der CPOX und SR von Modellkraftstoffen an katalytisch beschichteten Trägerkatalysatoren in einem Strömungsrohr-Reaktor zeitaufgelöst unter Variation diverser Betriebsbedingungen untersucht werden kann. Im Mittelpunkt unseres Interesses steht dabei insbesondere die Untersuchung praktischer Problemstellungen. Dies beinhaltet unter Anderem die starke Variation der Gemischzusammensetzung kommerzieller Kraftstoffe, die zeitliche Variation des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses (instationäre Betriebsweise) und die Bildung von Ruß- und Verkokungsprecursoren und deren Rolle bei der Deaktivierung des Katalysators, sowie deren Ablagerung in nachgelagerten Bauteilen. In dieser Arbeit werden als Katalysatorträger beschichtete monolithische Wabenstrukturen mit einer Vielzahl gerader Kanäle mit quadratischem Querschnitt verwendet. Aufgrund des laminaren Strömungsprofils in den Kanälen ist eine einfache Beschreibung des Massentransports möglich.

Für die Einhaltung definierter Randbedingungen muss die Versuchsanlage neben einer hohen Genauigkeit bei der Dosierung der flüssigen Kraftstoffe mit Siedepunkten von bis zu 280 °C, deren pulsfreies Verdampfen sowie ein schnelles und vollständiges Mischen mit den übrigen, gasförmigen Reaktanden unterhalb der Zündtemperatur von Gasphasenreaktionen gewährleisten. Um eine Auflösung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von weniger als  $\Delta C/O = 0,05$  (Atomzahlverhältnis C zu O im Eduktstrom) zu erreichen, müssen wenige Milligramm flüssiger Kraftstoff pro Minute exakt dosieren werden. Zudem wird der Katalysator über den gesamten Querschnitt mit homogener Temperatur- und Massenstromverteilung beaufschlagt. Hierfür wird der Verdampfer 20 – 30 °C über der Sätti-

**Die meisten Untersuchungen wurden in technischen Reaktoren durchgeführt, in denen sich die Transportvorgänge und chemischen Reaktionen in der fluiden Phase und am Katalysator derart überlagern, dass zwischen den Einflüssen einzelner Vorgänge auf das Gesamtverhalten nicht diskretisiert werden kann.**

gungstemperatur der am höchsten siedenden Komponente in Inertgas betrieben und die Brennstoffleitung anschließend auf die Temperatur des Reaktoreinlasses temperiert (100 – 300 °C). Die Mischung des Brennstoffs mit den Reaktionspartnern erfolgt am Reaktoreingang unterhalb der Zündverzugszeiten homogener Gasphasenreaktionen. Ein schematischer Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 1 gegeben.

Das komplexe Produktgemisch verlangt ferner nach einer aufwendigen, möglichst zeitlich aufgelösten Produktanalyse. Im Gegensatz zu den in der Literatur berichteten Forschungsarbeiten [4, 10, 14, 15], in denen üblicherweise Gaschromatographen verwendet werden, mit denen die Untersuchung des Prozessgases nur stationär erfolgen kann, ist in der entwickelten Versuchsanlage durch eine Kombination unterschiedlicher Analysemethoden (Prozess FT-IR, Sektorfeld MS, paramagnetischer O<sub>2</sub>-Analyzer) die zeitaufgelöste Untersuchung aller wichtiger Produktspezies bei den zur Wasserstoffherzeugung relevanten Betriebspunkten bei nahezu geschlossenen Bilanzen möglich. Die Untersuchung der katalytischen Partialoxidation mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie erlaubt einen Einblick in den an der Rhodiumoberfläche initiierten Zersetzungspfad des Kraftstoffes. Bei den infrarot-aktiven Kohlenwasserstoffen erfolgt die Charakterisierung

der chemischen Spezies anhand der für sie spezifischen Schwingungsübergänge, die meist direkt den Zugang zu der betrachteten chemischen funktionellen Gruppe (z. B. H<sub>2</sub>C=O oder HC ≡ CH) ermöglicht. Die Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgemisch, die insbesondere unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen (C/O > 1) relevant ist, erfolgt zusätzlich mit Hilfe eines Gaschromatographen.

### 3 Experimentelle Ausführung

In der vorgestellten Anlage wird die Dosierung der Kraftstoffe durch thermische Masseflussregler (mass flow controller, MFC) der Marke Bronkhorst LiquiFlow L23 realisiert. Die Kalibrierung des Brennstoff MFCs erfolgt computergestützt durch Differenzieren der Massenflüsse mit Hilfe einer elektronisch auslesbaren Waage (Sartorius-Acculab, Atilon ATL323). Der flüssige Kohlenwasserstoff wird über ein 3-Wege-Mischventil mit Inertgas gemischt und in einem Verdampfer (Bronkhorst CEM W303) 20 – 30 °C über der Sättigungstemperatur vollständig und pulsfrei verdampft. Kohlenwasserstoffe mit hohen Siedepunkten (z. B. Hexadecan mit Siedepunkt von 268 °C) können bei Abwesenheit von Sauerstoff mit Inertgas so unter milden und für die technische Praxis

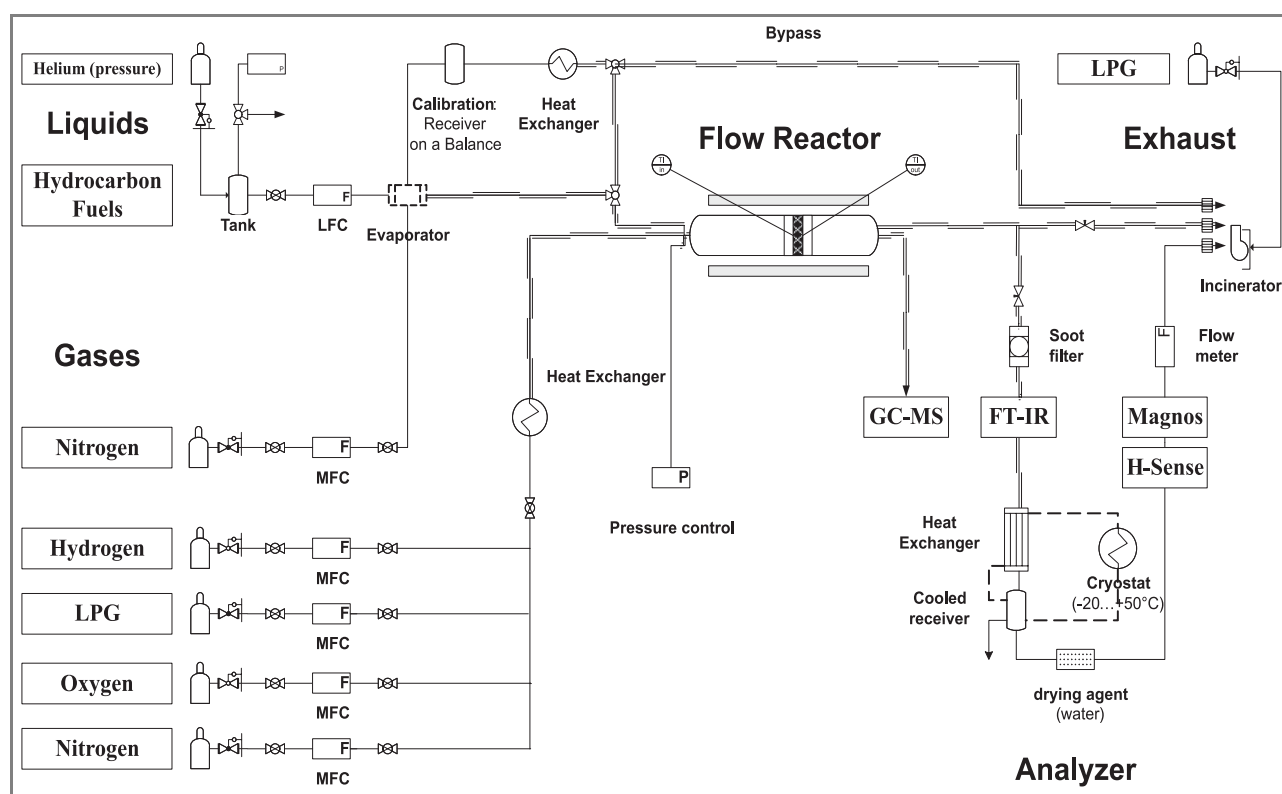
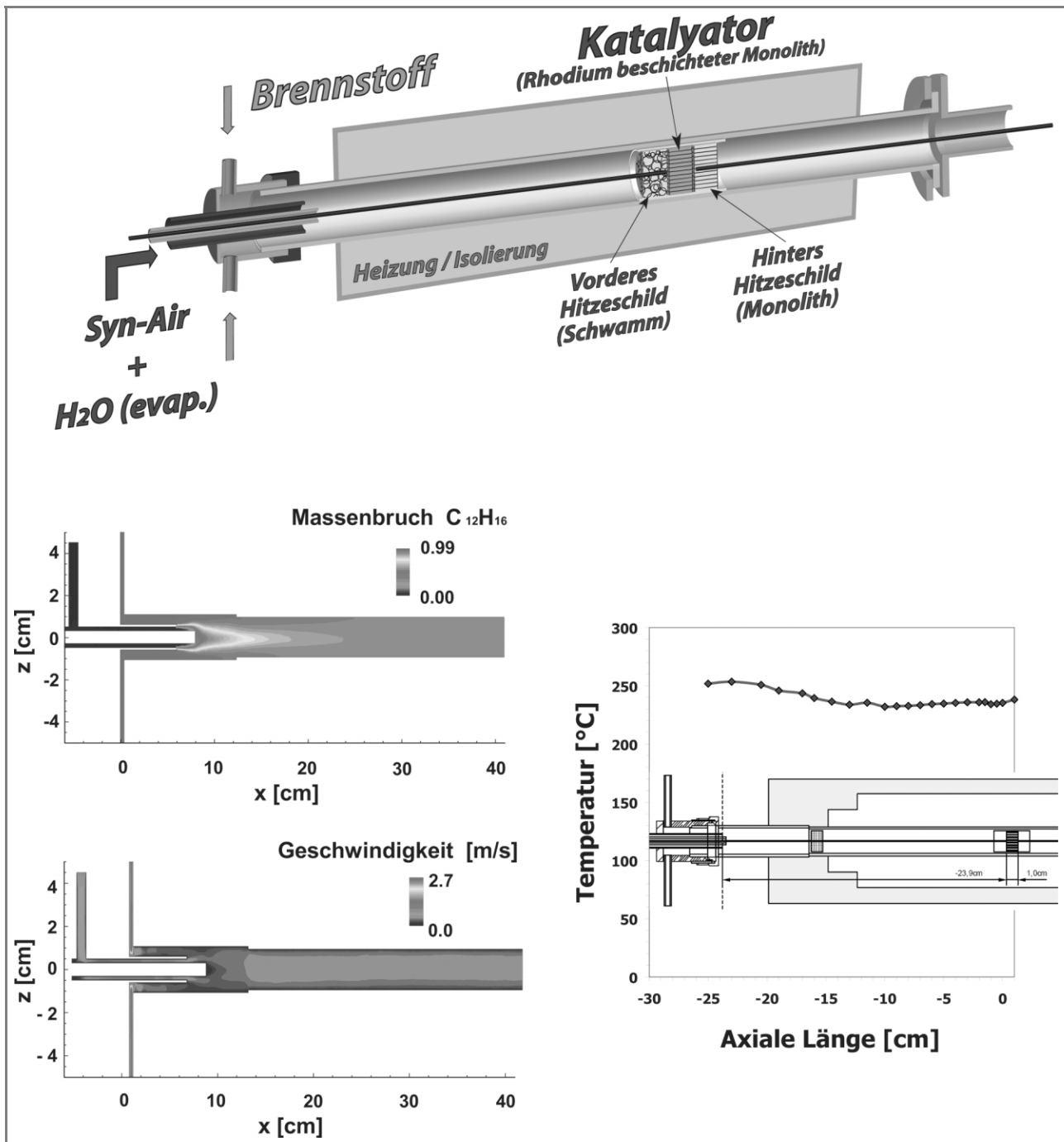


Abbildung 1. Schematischer Aufbau der Versuchsanlage.

wichtigen Bedingungen (CPOX mit Luft) verdampft werden. Stickstoff, Sauerstoff und bis zu zwei weitere gasförmige Edukte werden gleichfalls mit thermischen Masseflussreglern dosiert, in einem Rohrwärmeübertrager (6 m x 6 mm Edelstahlleitung) gemischt, temperiert und durch eine separate Rohrleitung dem Reaktoreinlass zugeführt.

Der Einlass des Rohrreaktors wurde als konzentrisches Röhrensystem realisiert (s. Abb. 2),

um den Kraftstoff einerseits mit den gasförmigen Reaktionspartnern und dem Inertgas andererseits möglichst schnell bei einer Temperatur, die unterhalb der Zündtemperatur für Gasphasenreaktionen liegt innerhalb der Zündverzugszeit, zu mischen und den Katalysator mit einem über dem Querschnitt homogenen Temperatur- und Strömungsprofil zu beaufschlagen. Da die Zündtemperatur homogener Gasphasenreaktionen bei langkettigen



**Abbildung 2.** Der Versuchsaufbau gewährleistet ein schnelles Mischen der Reaktanten vor dem Katalysator unterhalb der Zündtemperatur homogener Gasphasenreaktionen. Oben: technische Illustration des Reaktionsrohres. Unten: CFD Simulation des Mischvorganges. Dargestellt sind die Kraftstoff-Konzentration und das Strömungsprofil (links), sowie das gemessene Temperaturprofil (rechts).

Kohlenwasserstoffen unterhalb der Siedetemperatur des Kraftstoffes liegt, ist eine adäquate Dosierung und Mischung ohne homogene chemische Umsätze vor dem Katalysator von zentraler Bedeutung für die Einhaltung definierter Randbedingungen. Die Zuleitungen der Edukte und der Reaktoreinlass sind durch separate Heizleitungen über einen weiten Einsatzbereich temperierbar. Das Reaktionsrohr wurde aus Quarzglas gefertigt (Außendurchmesser (AD) = 21,5 mm; Länge (L) = 550 mm). Zur Temperatursteuerung am Katalysator, der thermischen Isolierung und dem kontrollierten Russabbrand mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) befindet sich das Reaktionsrohr in einem Klapprohr (L = 350 mm, Marke Carbolite, HST 12/200/E301). Das Temperaturprofil des gesamten Reaktors zeichnet sich durch hohe axiale Homogenität aus und ist über den für alle Modellkraftstoffe relevanten Temperaturbereich von 60 – 300 °C frei einstellbar (s. Abb. 2).

In der Versuchsanlage wurden mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Wabenkatalysatoren untersucht (Cordierit; 400 – 900 cpsi (innere Kanallänge = 500 – 900 µm, Kanalwanddicke = 60 – 100 µm); L = 10 mm, Durchmesser (D) = 19 mm). Die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches im Katalysatorkanal betragen wenige Millisekunden bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) um 85.000 h<sup>-1</sup>. Vor dem Katalysator befindet sich ein unbeschichteter Schaummonolith (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 85 ppi; L = 10 mm; D = 19 mm) zur Homogenisierung der Strömung über dem Reaktorquerschnitt am Eintritt des Katalysators. Hinter dem Katalysator wurde ein unbeschichteter Wabenkörper (Cordierit; 600 cpsi; L = 10 mm; D = 19 mm) angefügt, der als Hitzeschild und zur Halterung der Thermoelemente dient. Zur Vermeidung eines Bypass und zur thermischen Isolierung werden der Katalysator, sowie die unbeschichteten Monolithe mit Glasfaserpapier zur Wand hin abgedichtet. Die Temperatur am Einlass und Auslass des Katalysators wird mittels Thermoelementen, Typ K (Eintritt) bzw. N (Austritt), aufgezeichnet.

Der Produktgasstrom wird aus Sicherheitsgründen nach dem Austritt aus der Versuchsanlage durch einen Sintermetallfilter (Swagelok; 7 µm Porenweite) als Flammenrückschlagssperre abgebrannt. Zuvor wird ein Teil des Produktstroms (0,5 – 2,0 SLPM (Standardliter pro Minute)) in eine auf 150 °C temperierte Rohrleitung geleitet und einem Prozess-FT-IR (MKS Multigas 2030; Spektrale Auflösung 0,5 cm<sup>-1</sup>; Auflösung der Messpunkte 0,25 Hz) zugeführt, mit dem die Konzentrationen der IR-aktiven Verbindungen CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, HC≡CH, H<sub>2</sub>C=O,

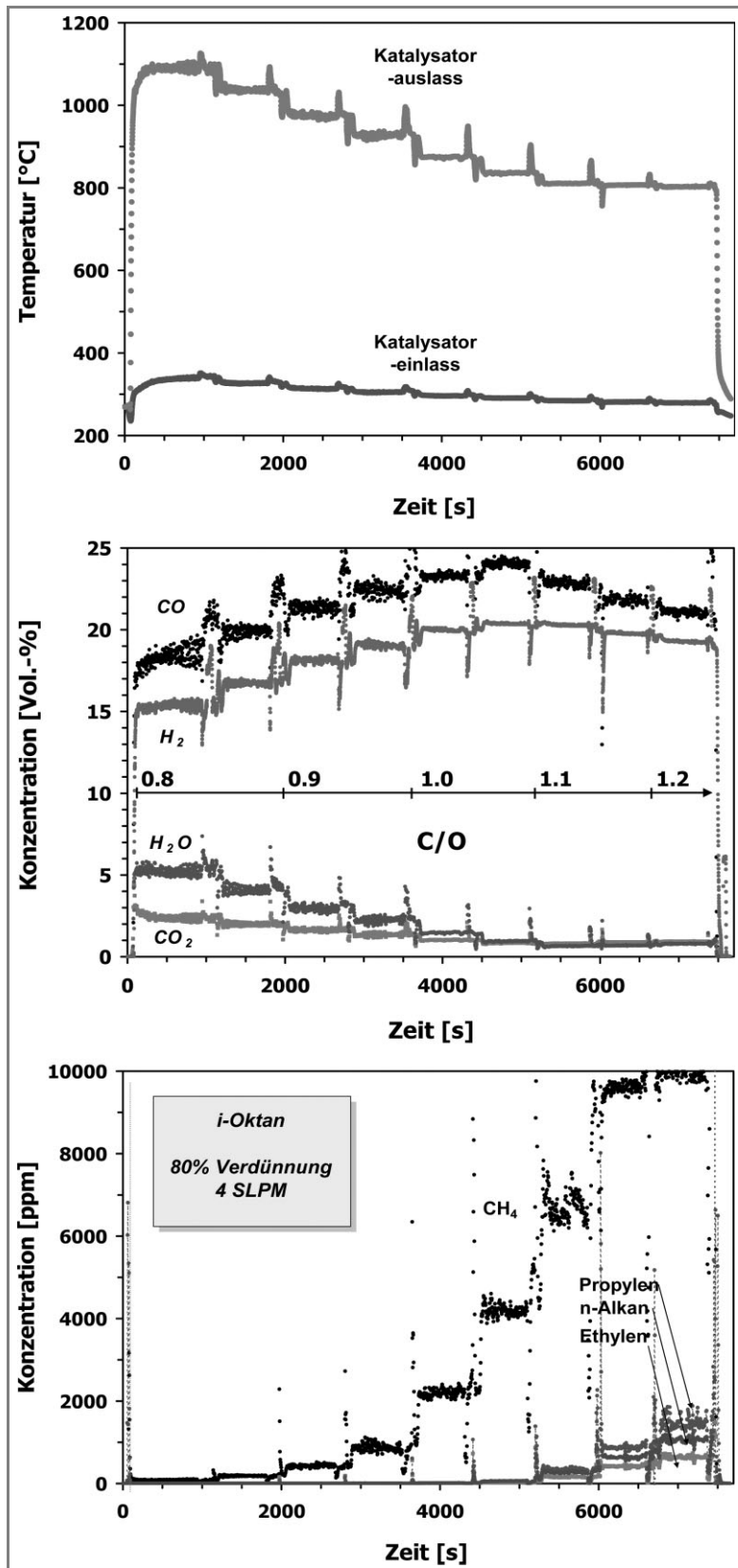
CH<sub>3</sub>-CH=O, sowie der Brennstoffspezies quantitativ zeitlich verfolgt werden können. Die Verweilzeit zwischen Katalysator und FT-IR beträgt dabei in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und des Umsatzes 2 – 4 Sekunden. Danach wird das Produktgas in einem Messgaskühler auf 0 °C abgekühlt und entstehendes Kondensat abgeschieden. Anschließend werden die Konzentrationen der IR-inaktiven Spezies H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in dafür ausgelegten Messgeräten detektiert und zwar Wasserstoff in einem Sektorfeld-Massenspektrometer (V&F, H-Sense) und Sauerstoff in einer paramagnetischen Sauerstoffmesszelle (ABB, Magnos 206). Eine weiterführende detaillierte Analyse, insbesondere der höhermolekularen Spezies (C<sub>x>3</sub>H<sub>y</sub>), wird stationär mit Hilfe eines Gaschromatographen (Agilent 6890N) mit 3-Säulenschaltung (DB5 ms, HP-Plot Q, HP-Plot ms) durchgeführt, die Probenahme erfolgt direkt am Ausgang des Reaktionsrohres.

Die Ermittlung der absoluten Stoffmengenströme der einzelnen Spezies erfolgt durch Markierung mit Wasserstoff mit der Methode des internen Standards. Hierfür wird ein definierter Volumenstrom an H<sub>2</sub> mit Hilfe eines thermischen Masseflussreglers kurz vor dem Massenspektrometer in den gesamten Produktgasstrom eingeregelt und über die Differenz der Konzentrationserhöhung der Gesamtfluss bestimmt.

Die Versuchsanlage ist geeignet, die Menge und Art der im Experiment entstanden Russablagerungen quantitativ zu untersuchen. Die Ablagerungen treten in einem Bereich bis zu 10 cm hinter dem Katalysatoreinlass auf und bedecken Katalysator, hinteren Hitzeschild, isolierendes Glasfaserpapier, Wandbereich und hinteres Thermoelement. Im Anschluss an das CPOX-Experiment kann der abgeschiedene Ruß in der kompletten Reaktionszone mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) mit 25 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei Temperaturen von 25 – 700 °C und einer Temperaturrampe von ΔT = 15 – 20 K/min) unter kontrollierten Bedingungen vollständig abgebrannt und die entstandenen Mengen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO mit dem FT-IR in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Neben der quantitativen Bestimmung der Gesamtmenge des unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen abgeschiedenen Rußes, können auf diesem Weg wertvolle Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffablagerungen gewonnen werden [15]. Ferner sind durch einen kontrollierten Russabbrand reproduzierbare Startbedingungen für die folgenden Versuche gewährleistet.

Mit Ausnahme hochsiedender Kohlenwasserstoffe (C<sub>x>8</sub>H<sub>y</sub>) wird die Temperatur der

**Die Versuchsanlage ist geeignet, die Menge und Art der im Experiment entstanden Russablagerungen quantitativ zu untersuchen.**



**Abbildung 3.** Temperatur- und Konzentrationsprofile (Auswahl) der CPOX von *i*-Okтан um den zur  $H_2$  Darstellung bedeutenden Betriebspunkt  $C/O = 1,0$ . Das kombinierte Messverfahren erlaubt die zeitaufgelöste Bestimmung aller prozessrelevanten Produktspezies bei geschlossenen Bilanzen.

einstürmenden Reaktionspartner am Reaktoreingang auf  $190^\circ\text{C}$  temperiert. Die erforderliche Zündtemperatur des Reaktionsgemisches am Katalysator beträgt zwischen  $250 - 300^\circ\text{C}$  und hängt unter Anderem auch von der Vorbehandlung des Katalysators (Verkokung) ab. Der Ofen wird zum Aufheizen des Katalysators zu Beginn auf  $250^\circ\text{C}$  gehalten und nach Zündung der Reaktion zur adiabatischen Reaktionsführung abgeschaltet. Der theoretisch berechnete Temperaturverlust aus Edukt- und Produktzusammensetzung, sowie Einströmtemperatur beträgt weniger als  $50\text{ K}$  (4 % der Gesamttemperaturerhöhung) bei adiabatischem Betrieb. Zum Erreichen der nötigen Zündtemperatur kann vor Versuchsbeginn 3 Vol.-% Wasserstoff und Sauerstoff in Stickstoff zugegeben werden um den Katalysator auf  $350^\circ\text{C}$  zu temperieren und ein zuverlässiges Zünden des Reaktionsgemisches ohne weitere externe Energiezufuhr zu gewährleisten. Zum Zünden der Reaktion wird zuerst der Kraftstoffstrom in Inertgas (80 %  $N_2$  Verdünnung) vorgelegt und anschließend Sauerstoff zugegeben um ein durchschreiten explosiver Stoffgemische zu vermeiden. Im Allgemeinen erreicht die Temperatur innerhalb der ersten 100 Sekunden 90 % der Reaktionstemperatur im Gleichgewicht. Zur Ermittlung der Stoffkonzentrationen im stationären Zustand bei gegebenem Verhältnis von Kraftstoff zu Sauerstoff ( $C/O$ ) wird das  $C/O$ -Verhältnis zwischen 0,8 und 1,3 in kleinen Schritten von  $\Delta C/O = 0,05 - 0,1$  variiert. In Abhängigkeit von der zu erwartenden Verkokung des Katalysators und der Einstellung des stationären Gleichgewichts wird ein  $C/O$ -Verhältnis zwischen 7 und 20 Minuten gehalten und anschließend von kraftstoffarmen zu kraftstoffreichen Edukt-Zusammensetzungen erhöht. Zur Kontrolle wird zum Ende des Versuchsdurchlaufs erneut ein betrachtetes Kraftstoffverhältnis angefahren, wobei im Allgemeinen keine Hysterese beobachtet wird.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Stationäre Untersuchungen von Modellkraftstoffen

Abb. 3 zeigt anhand des Referenzkraftstoffs *i*-Okтан (2,2,4-Trimethylpentan) den charakteristischen Verlauf der Konzentrationsprofile einiger ausgewählter Produktspezies in einem Testzyklus um den zur Wasserstoffherzeugung wichtigen Betriebspunkt von  $C/O = 1,0$ . Unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen ( $C/O < 1,0$ ) spielt die Totaloxidation bei dem Um-

satz des Kohlenwasserstoffs eine wichtige Rolle und trägt deutlich zu den gemessenen Temperaturen am Katalysatoraustritt von über 1100 °C bei. Der Umsatz des Kraftstoffes erfolgt vollständig unter Bildung von CO und H<sub>2</sub> (Hauptprodukte) sowie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (Nebenprodukte) ohne nennenswerte Bildung weiterer Spezies. Bei C/O < 0,8 können Oberflächentemperaturen von weit über 1400 °C erreicht werden, wodurch eine beschleunigte Alterung des Katalysators bis hin zu dessen Deaktivierung durch Sinterung der Edelmetallkomponente ausgelöst werden kann. Eine mögliche Schädigung des Katalysators kann unter anderem an dem Auftreten und dem linearen Anstieg von Acetylen und Ethylen als Zerfallsprodukte aus Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen verfolgt werden. Das Maximum der Wasserstoffproduktion liegt je nach Modellkraftstoff um den Punkt der stöchiometrischen Stoffzusammensetzung der katalytischen Partialoxidation nach Gl. (1) bei C/O = 1,0. Bei kraftstoffreicher Reaktionsmischung (C/O < 1,1) kommt es neben der weiterhin vorrangigen Bildung von Synthesegas auch zur Spaltung und Dehydrierung des Brennstoffes zu kurzkettigen  $\alpha$ -Olefinen und deren Kondensationsprodukten, die bei der Betrachtung von Verkokungsprozessen für die Lebensdauer technischer Systeme von hoher Bedeutung sind. Das dominierende Nebenprodukt bei der CPOX aliphatischer Kohlenwasserstoffe unter diesen Reaktionsbedingungen ist allerdings Methan, wobei sich mit steigendem C/O-Verhältnis die Selektivitäten hin zu höheren, meist ungesättigten Kohlenwasserstoffen verschieben.

Abb. 4 zeigt beispielhaft die aus den Testzyklen anhand der quantifizierten Stoffströme ermittelten H- und C-Produktselektivitäten wichtiger Reaktionsprodukte für variierende C/O-Verhältnisse und Kanaldichten. Die Variation der Kanaldichten mit der damit verbundenen Variation des Oberflächen/Volumenverhältnisse ermöglicht Rückschlüsse auf den Einfluss von Gasphasenreaktionen auf den Umsatz. Unter sauerstoffreichen (C/O < 1) Reaktionsbedingungen ist nur ein zu vernachlässigender Unterschied zwischen den Selektivitäten in den Messungen mit 600 bzw. 900 cpsi erkennbar. Bei brennstoffreichen Bedingungen (C/O > 1) wird ein steigender Einfluss von Reaktionen in der Gasphase bei zunehmendem Kanaldurchmesser bemerkbar. Dies zeigt sich insbesondere in der erhöhten Bildung von Methan und dem steigenden Durchbruch von Kohlenwasserstoffen. Eine Zuordnung der Produkte zu katalytischen und nicht-katalytischen Reaktionen und deren Kopplung konnte im Zusammenspiel von Ex-

perimente und detaillierter Modellierung gewonnen werden. Die numerische Simulation zeigt die schnelle Adsorption und Zersetzung von i-Oktan auf und belegt die Separation des

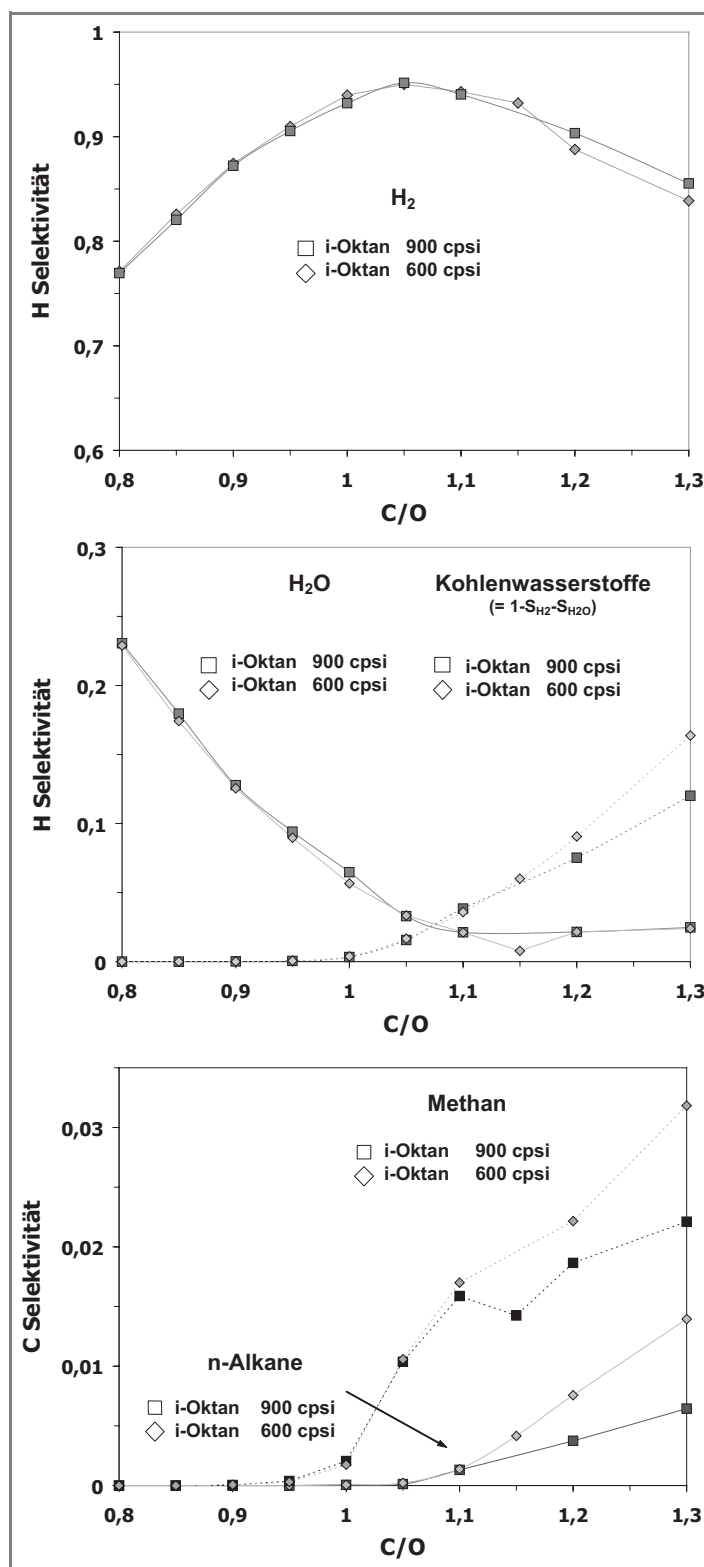


Abbildung 4. Einfluss unterschiedlicher Kanaldichten (600 und 900 cpsi) von mit Rh beschichteten Wabenkörpern auf die Produktselektivität der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan.

Reaktionsgeschehens in zwei Reaktionszonen. Dies ist zum einen der Bereich des ersten Millimeters im Reaktionskanal, in dem die heterogen katalysierte Total- und Partialoxidation des *i*-Oktans erfolgt. Anschließend findet im nachgelagerten Bereich des Reaktionskanals nach vollständigem Umsatz von Sauerstoff die thermische Zersetzung von *i*-Oktan unter Bildung kurzketziger  $\alpha$ -Olefine statt. Diese Ergebnisse der Simulation werden in einem separaten Artikel näher diskutiert [16].

**Erst die Möglichkeit zur zeitaufgelösten Untersuchung erlaubt die Betrachtung der CPOX von Kraftstoffen unter Variation der Eingangsbedingungen wie sie in der technischen Praxis während des Zündens des Reaktionsgemisches am Katalysator, bei dem Wechsel zwischen Betriebszuständen, bei Laständerungen und bei Abgasrückführung von hohem Interesse sind.**

#### 4.2 Transiente Untersuchung des Reaktionsgeschehens

Erst die Möglichkeit zur zeitaufgelösten Untersuchung erlaubt die Betrachtung der CPOX von Kraftstoffen unter Variation der Eingangsbedingungen wie sie in der technischen Praxis während des Zündens des Reaktionsgemisches am Katalysator, bei dem Wechsel zwischen Betriebszuständen, bei Laständerungen und bei Abgasrückführung von hohem Interesse sind [17]. Abb. 5a zeigt einen Mager/Fett-Zyklus zwischen dem sauerstoffreichen Betriebspunkt  $C/O = 0,8$  und dem kraftstoffreichen Betriebspunkt  $C/O = 1,2$ . Aufgrund der höheren Reaktionsenthalpie durch den stärkeren Einfluss der Totaloxidation bei Sauerstoffüberschuss beträgt die Temperaturdifferenz zwischen beiden Betriebspunkten  $300^\circ\text{C}$ . Während die Temperatur des monolithischen Katalysatorsystems durch die thermische Trägheit im Verlauf mehrerer Minuten exponentiell auf die neue stationäre Betriebstemperatur abklingt bzw. ansteigt, reagiert die Kinetik der katalytischen Partialoxidation innerhalb weniger Sekunden auf das variierende Temperaturfeld. Aus diesem Sachverhalt lassen sich aus instationären Mager/Fett-Wechseln unter anderem Temperatureinflüsse wichtiger chemischer Prozesse ableiten.

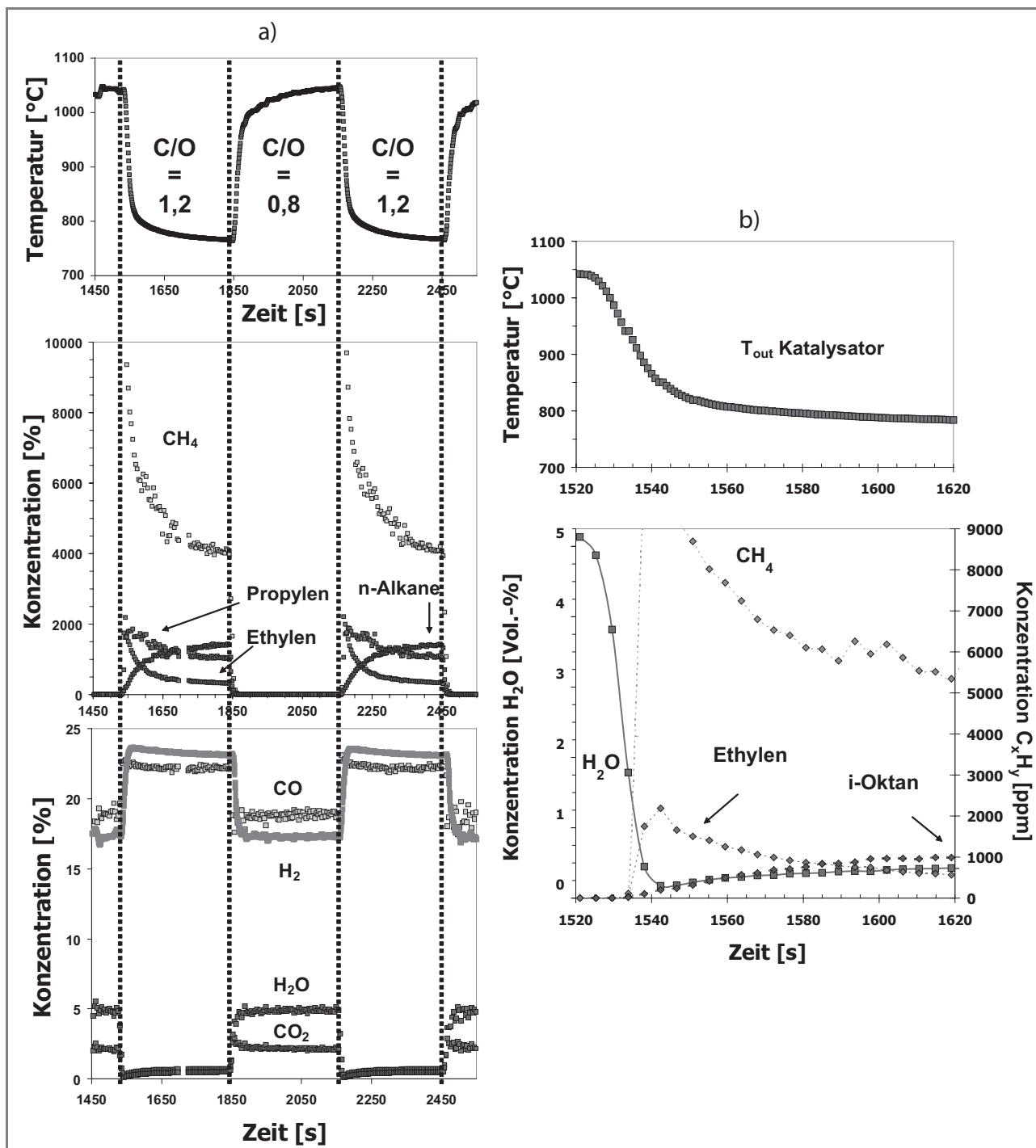
Bei der katalytischen Partialoxidation höherer Alkane lässt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der homogenen Gasphasenreaktionen unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen und variierende Bildungsgeschwindigkeiten von Methan und den beiden hauptsächlich auftretenden  $\alpha$ -Olefinen, Ethylen und Propylen, erkennen. Die zum Großteil in heterogenen Oberflächenprozessen gebildeten Hauptprodukte zeigen aufgrund thermodynamischer Einflüsse innerhalb der ersten 30 s nach dem  $C/O$  Wechsel ein „Überschwingen“: Bei hohen Temperaturen ist die weniger exotherme Reaktion bevorzugt, inverses gilt für niedrigere Temperaturen. Dieses Verhalten ist auch beim Zünden der Reaktion zu beobachten, bei der aufgrund niedriger Anfangstemperaturen eine

erhöhte Bildung von Totaloxidationsprodukten zu beobachten ist. Gegenläufig zu den gebildeten Kohlenwasserstoffen steigt die Konzentration des Edukts *i*-Oktan im Produktstrom, mit abnehmender Temperatur bei kraftstoffreichen Bedingungen langsam an. Dies ist auf den schwindenden Einfluss der Wasserdampf-Reformierung bei sinkenden Temperaturen zurückzuführen. Es wird davon ausgegangen, dass der intrinsische Reaktionsablauf zur Bildung der Hauptprodukte prinzipiell dem bereits sehr ausführlich in der Literatur diskutierten Ablauf der CPOX von Methan [17–19] und Ethan [20, 21] folgt. Dies beinhaltet unter anderem, dass ein beträchtlicher Teil des in der Reaktionsmischung enthaltenen molekularen Sauerstoffs zuerst zur Totaloxidation eines Teils der Kohlenwasserstoffe führt und dann anschließend stromabwärts Wasserstoff wesentlich durch Wasserdampfreformierung des aliphatischen Edukts entsteht. Eine interessante Beobachtung stellt auch die im Vergleich zum Umschlag der heterogen gebildeten Produkte ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) um 10–20 s verzögerte Bildung der betrachteten Kohlenwasserstoff-Reformierungsprodukte ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) beim Wechsel zu kraftstoffreichen Bedingungen dar (s. Abb. 5b). Da sowohl die Oxidations-, als auch die Zerfallsprodukte mit dem gleichen Messgerät verfolgt werden, kann eine Laufzeitverzögerung ausgeschlossen werden. Die verzögerte Bildung kann auf den zunächst vollständigen Abbau der Kohlenwasserstoffe in Reformierungsprozessen durch Wasserdampf bei den anfänglich hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Durch eine Ausnutzung dieser Beobachtung lassen sich beispielsweise Mischungsprobleme in technischen Reaktoren optimieren, die gegenwärtig durch eine vermehrte Bildung von Russ-Prekursoren durch das kurzfristige Anfetten des Eduktgemisches Probleme bereiten.

#### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Der vorgestellte Versuchsaufbau ermöglicht die transiente Untersuchung der katalytischen Partialoxidation flüssiger Kohlenwasserstoffe unter definierten Reaktionsbedingungen. Dies ist neben der experimentellen Aufklärung der Reaktionskinetik und dem Verständnis technisch relevanter stationärer und instationärer Betriebszustände auch für die Entwicklung und Validierung detaillierter Modelle von Bedeutung. Die Mischung der Edukte erfolgt gasförmig unterhalb der Zündtemperaturen homogener Gasphasenreaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass mittels der Kombination verschiedener Messmethoden (FT-IR, Sektor-

**Der vorgestellte Versuchsaufbau ermöglicht die transiente Untersuchung der katalytischen Partialoxidation flüssiger Kohlenwasserstoffe unter definierten Reaktionsbedingungen.**



**Abbildung 5.** a) Untersuchung wechselnder Eingangsbedingungen  $C/O = 0,8 - 1,2$  bei der CPOX von i-Oktan. Die Kontaktzeit beträgt  $85.000 \text{ h}^{-1}$  bei einer Verdünnung des Reaktionsgemischs von 80 % und einer Taktdauer von 5 min pro Zustand. b) Ausschnitt a)  $C/O = 0,8 \rightarrow C/O = 1,2$ .

feld-MS, paramagnetische Gasanalyse, GC-MS) in kurzer Messzeit die Untersuchung komplexer Produktgasströme unterschiedlicher Kraftstoffkomponenten und komplexer Mischungen [12] möglich ist. Das vorgeschlagene Analysekonzept hat das Potenzial, die Entwicklung kommerzieller CPOX Reaktoren zu unterstützen und insbesondere den Einfluss unterschiedlicher charakteristischer Koh-

lenwasserstoffe in der CPOX kommerzieller Kraftstoffe [22], die Bildung von Russvorläufern in der Gasphase und die Verkokung des Katalysators experimentell für eine Vielzahl von Parametern schnell zu erfassen. Beispielfhaft wurden erste Ergebnisse für die CPOX von i-Oktan bei variierenden  $C/O$ -Verhältnissen und Kanaldichten diskutiert. Die stationären Untersuchungen zeigen die detaillierte

**Motivation unserer Arbeiten ist es, ein ähnlich umfassendes Verständnis über die durch Edelmetalle katalysierte Partialoxidation von höheren Alkanen zu erzielen, wie es für die CPOX niederer Alkane in den vergangenen zehn Jahren gelungen ist.**

Auflösung der Produktgaszusammensetzung an allen zur Wasserstoffherzeugung relevanten Betriebspunkten, sowie die Zuordnung der entstandenen Reaktionsprodukte zu heterogenen und homogenen Prozessen auf. Dabei beträgt die Selektivität bezüglich der Bildung von Wasserstoff im Bereich der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung über 90%. Unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen konnte die Bildung kurzkettiger Alkene als dominierende Rußvorläufer identifiziert und in instationären Versuchen zeitlich verfolgt werden. Ferner zeigt die instationäre Untersuchung des Reaktionsgeschehens die Betrachtung des Einflusses der Temperatur, sowie der Wasserdampfreformierung im Rahmen der katalytischen Partialoxidation auf.

Motivation unserer Arbeiten ist es, ein ähnlich umfassendes Verständnis über die durch Edelmetalle katalysierte Partialoxidation von höheren Alkanen zu erzielen, wie es für die CPOX niederer Alkane in den vergangenen zehn Jahren gelungen ist [17–20]. Neben der Entwicklung chemischer Modelle bedarf es aber auch hier der Bereitstellung numerischer Simulationswerkzeuge, die die simultane Lösung von Hunderten Speziesgleichungen in zumindest zweidimensionalen Strömungsfeldern gestatten. Erste erfolgreiche Ansätze diesbezüglich werden mittels modifizierter Algorithmen zur Lösung von bis zu zehntausend gekoppelter differential-algebraischer Gleichungen [23, 24] momentan zur Simulation der CPOX flüssiger Alkane angewandt und zur Interpretation der hier vorgelegten experimentellen Ergebnisse verwendet.

Die Arbeiten wurden finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Projekt Nr. DE659/4-1, unterstützt. Die Katalysatoren wurden freundlicherweise von den Firmen Umicore AG & Co. KG und Delphi Inc. zur Verfügung gestellt. Die Autoren bedanken sich ferner bei R. Horn (Fritz-Haber-Institut, Berlin), L. D. Schmidt (University of Minnesota) und L. Maier (Forschungszentrum Karlsruhe) für viele fruchtbare Diskussionen.

**M. Hartmann**

([hartmann@ict.uni-karlsruhe.de](mailto:hartmann@ict.uni-karlsruhe.de)),

**Prof. Dr. O. Deutschmann,**

([deutschmann@kt.uni-karlsruhe.de](mailto:deutschmann@kt.uni-karlsruhe.de)),

**S. Lichtenberg,**

**N. Hebben,**

**D. Zhang,**

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstraße 20, D-76131 Karlsruhe, Germany.

## Symbolverzeichnis

C/O	Kraftstoff/Sauerstoffverhältnis; basierend auf dem Verhältnis der molaren Mengen Kohlenstoff im Kraftstoff und verwendetem Sauerstoff
CPOX	katalytische Partialoxidation (catalytic partial oxidation)
CPSI	Zelldichte eines monolithischen Trägerkatalysators (channels per square inch)
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarotspektrometer
GC-MS	Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer
GHSV	Raumgeschwindigkeit (gas hour space velocity)
MFC	Masseflussregler
MS	Massenspektrometer
PEM-FC	Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (polymer-electrolyte fuel cell)
PPI	Porendichte eines monolithischen Schwammkatalysators (pores per linear inch)
SOFC	Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SR	Wasserdampfreformierung (steam reforming)

## Literatur

- [1] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher, L. D. Schmidt, *Appl. Catal.*, A. **2006**, 307 (2), 184.
- [2] N. J. Degenstein, R. Subramanian, L. D. Schmidt, *Appl. Catal.*, A. **2006**, 305 (2), 146.
- [3] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Muhler, *Appl. Catal.*, B. **2007**, 70 (1–4), 488.
- [4] B. D. Gould, A. R. Tadd, J. Schwank, *J. Power Sources*. **2007**, 164 (1), 344.
- [5] C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J. Power Sources*. **2005**, 145 (2), 675.
- [6] S. Shaffer, 2007 SECA review meeting, Delphi **2007**, [www.delphi.com](http://www.delphi.com)
- [7] T. Theisen, in *Handbook of Fuel Cells* (Eds: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger), Wiley-VCH, Weinheim **2003**.

- [8] R. Subramanian, G. J. Panuccio, J. J. Krumm-nacher, I. C. Lee, L. D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (22–24), 5501.
- [9] L. Shi, D. J. Bayless, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (3), 1067.
- [10] L. Bobrova, V. Korotkich, V. Sadykov, V. Par-mon, *Chem. Eng. J.* **2007**, *134* (1–3), 145.
- [11] D. Shekhawat, T. H. Gardner, D. A. Berry, D. J. Haynes, J. J. Spivey, *Appl. Catal., A.* **2006**, *311*, 8.
- [12] M. Hartmann, Erzeugung von Wasserstoff mit-tels katalytischer Partialoxidation höherer Koh-lenwasserstoffe, *Dissertation*, Universität Karls-ruhe (TH), **2009**.
- [13] H. Bartholomew, *Appl. Catal., A.* **2001**, *212* (1–2), 17.
- [14] K. A. Williams, L. D. Schmidt, *Appl. Catal., A.* **2006**, *299* (1–2), 30.
- [15] J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert, *Int. J. Chem. Eng.* **2008**, *6* (1), P1.
- [16] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh, O. Deutschmann. *Comb. Flame.* **2009**, einge-reicht.
- [17] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (5), 1298.
- [18] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58* (3–6), 633.
- [19] S. Hannemann, J.D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, P. Boye, C. Schroer, *Catal. Today.* **2007**, *126* (1–2), 54.
- [20] A. Beretta, P. Forzatti, *Chem. Eng. J.* **2004**, *99* (3), 219.
- [21] D. K. Zerkle, M. D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann, *J. Catal.* **2000**, *28* (1), 1358.
- [22] M. Hartmann, T. Kaltschmitt, O. Deutsch-mann, *Catal. Today.* **2009**. eingereicht.
- [23] H. D. Minh, H. G. Bock, S. Tischer, O. Deutsch-mann, *AIChE J.* **2008**, *54* (9), 2432.
- [24] H. D. Minh, H. G. Bock, S. Tischer, O. Deutsch-mann, in: *Computational Science and its Applica-tions* (Eds: Y. Mun, M. L. Gavrilova), Springer-Verlag, Berlin **2008**.