Karlsruhe Institute of Technology

Katalytische Partialoxidation von ethanolhaltigen Kraftstoffen an Rhodium

Diplomarbeit
von

Claudia Melanie Diehm

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
der Fakultät für Chemie
Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter:	Prof. Dr. O. Deutschmann
Betreuender Mitarbeiter:	Dipl.-Chem. T. Kaltschmitt

Bearbeitungszeit: 15. Februar 2010 – 13. August 2010

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den _____

Datum und Unterschrift

DANKSAGUNG

Ich möchte mich herzlich bei all jenen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit hilfreich begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt
Prof. Dr. Olaf Deutschmann für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die guten Rahmenbedingungen und das interessante Thema.
Dipl.-Chem. Torsten Kaltschmitt für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit.
Dr. Marco Hartmann für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, sowie das intensive Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.
Sven Lichtenberg für moralischen Beistand und wertvolle Hinweise bezüglich der Anlagentechnik.
Prof. Dr. Christopher Barner-Kowollik und seinen Mitarbeitern cand. Dipl.-Chem. David Antinori und cand. Dipl.-Chem. Michael Kaupp für die Ermöglichung der Durchführung der NMR-Messungen.
Hans Weickenmeier für die Unterstützung bei den experimentellen Untersuchungen.
allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft. Insbesondere danke ich Dipl.-Chem. Denise Chan für die Freundschaft und das intensive Korrekturlesen.
der Firma Umicore AG & Co. KG für die Bereitstellung der verwendeten Modellkatalysatoren.
Ausdrücklich möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und vor allem David für das große Verständnis, die Unterstützung und die Geduld danken.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
APU	Auxiliary Power Unit
CPOX	Catalytic Partial Oxidation
cpsi	channels per square inch
d.h.	das heißt
FFV	Flexible Fuel Vehicle
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
Gl.	Gleichung
LKW	Lastkraftwagen
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PKW	Personenkraftwagen
ppi	pores per inch
SLPM	Standard Liter Pro Minute
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Vol.-%	Volumenprozent
v.a.	vor allem

KURZFASSUNG

Die katalytische Partialoxidation (CPOX) von Kraftstoffen in CPOX-Reformern dient der Erzeugung von Wasserstoff zur Speisung von Brennstoffzellen in mobilen Stromerzeugern. Diese effiziente Art der Stromerzeugung ist ein Ansatz zur Verringerung des Verbrauchs von fossilen Brennstoffen und der Emission von Treibhausgasen. In der vorliegenden Arbeit wird die CPOX mit der Verwendung von Biokraftstoff aus nachwachsenden Rohstoffen verbunden, wodurch zum Klimaschutz und zur Unabhängigkeit von limitierten fossilen Brennstoffen beigetragen werden kann. Als Surrogate für ethanolhaltige Kraftstoffe dienen 2-Komponenten-Gemische aus Ethanol und i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan), wobei Mischungen mit 5, 10, 50 und 85 Vol.-% Ethanol verwendet werden. Die ergänzende Untersuchung der Reinstoffe Ethanol und i-Oktan erlaubt einen Vergleich der Ergebnisse der Mischungen mit den Ergebnissen der Reinstoffe.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass für alle untersuchten Mischungen innerhalb von wenigen Millisekunden Kontaktzeit eine Selektivität zu Wasserstoff von über 80 % erreicht werden kann. Des Weiteren kann erstmals nachgewiesen werden, dass sich das Verhalten der 2-Komponenten-Gemische nicht additiv aus dem Verhalten der Einzelkomponenten zusammensetzt.

Die Betriebsbedingungen von CPOX-Reformern in mobilen Stromerzeugern mit ethanolhaltigen Kraftstoffen können aus den durchgeführten Untersuchungen abgeleitet werden. Der Betrieb eines mobilen Stromerzeugers, der eine herkömmlichen Brennstoffzelle enthält, ist ausschließlich mit der Mischung, die 10 Vol.-% Ethanol enthält, möglich. Für alle anderen untersuchten Mischungen ist eine modifizierte Brennstoffzelle erforderlich, die für die Toleranz von Kohlenwasserstoffen in geringen Konzentrationen ausgelegt ist.

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis **V**

Inhaltsverzeichnis **X**

1 Einleitung **1**

1.1 Hintergrund 1

1.2 Problemstellung und Zielsetzung 5

2 Theoretische Grundlagen **7**

2.1 Partialoxidation 7

2.2 Mechanismus 8

2.2.1 Magere Bedingungen $\mathrm{C/O} < 1,0$ 9

2.2.2 Stöchiometrischer Punkt $\mathrm{C/O} = 1,0$ 11

2.2.3 Fette Bedingungen $\mathrm{C/O} > 1,0$ 11

3 Experimente **13**

3.1 Versuchsanlage 13

3.1.1 Reaktor 13

3.1.2 Dosierung 15

3.1.3 Analytik 16

3.2 Verwendete Chemikalien 18

3.3 Herstellung und Charakterisierung der Mischungen 18

3.4 Versuchsdurchführung 21

3.4.1 Zündung der Reaktion 21
3.4.2 Berechnung der C/O-Verhältnisse 21
3.4.3 Durchführung der Experimente 21
3.4.4 Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms 22
3.4.5 Rußabbrand 25
3.5 Auswertung 25
3.6 Fehlerbetrachtung 28
3.7 Modifikationen der Versuchsanlage 29
3.7.1 Dichtungsmaterialien 29
3.7.2 Betrieb bei konstantem Druck 29
3.7.3 Gesamtflussbestimmung mit Kohlenstoffdioxid 29

4 Ergebnisse 31
4.1 Vergleich der Mischungen 32
4.1.1 Umsatz 32
4.1.2 Temperaturverlauf 34
4.1.3 Selektivität der Hauptprodukte 35
4.1.4 Selektivität der Nebenprodukte 39
4.2 Vergleich der Mischungen mit den Reinstoffen Ethanol und i-Oktan 41
4.2.1 Umsatz 41
4.2.2 Temperaturverlauf 42
4.2.3 Selektivität der Hauptprodukte 43
4.2.4 Selektivität der Nebenprodukte 46

5 Diskussion 49
5.1 Umsatz 49
5.2 Temperaturverlauf 52
5.3 Vergleich der Produktselektivitäten 53
5.4 Anwendbarkeit der ethanolhaltigen Kraftstoffe in CPOX-Reformern . . . 57

6 Zusammenfassung und Ausblick 61

Literaturverzeichnis XI

Abbildungsverzeichnis XV

KAPITEL

1

EINLEITUNG

1.1 Hintergrund

Auf Grund von Klimawandel und der Auswirkung auf die Umwelt werden vermehrt Prozesse entwickelt, die die Treibhausgasemissionen und die Verwendung von fossilen Brennstoffen verringern. Ein Ansatzpunkt ist eine Reduktion des Stromverbrauchs. Der Stromverbrauch in Kraftfahrzeugen ist schon heute so hoch, dass in einem durchschnittlichen Personenkraftwagen (PKW) 1 L Treibstoff pro 100 km allein zur Stromerzeugung verbraucht wird [1]. Zudem wird erwartet, dass der Stromverbrauch auch in den kommenden Jahren weiter ansteigt [1, 2]. Ein Grund hierfür ist der Wunsch der Käufer nach Unterhaltungssystemen, Assistenzsystemen und auch der steigende Anspruch an den Fahrkomfort. Gegenwärtig wird der Strom mittels der sog. „Lichtmaschine“ erzeugt, doch die Effizienz der Umsetzung des Treibstoffs in Strom beträgt weniger als 20 % [1]. In Lastkraftwagen (LKW) wird zusätzlicher Strom für Abnehmer wie Haushaltsgeräte und Fernseher, die in den Pausen mit dem Motor im Leerlauf betrieben werden, benötigt [3,4]. Eine Möglichkeit, um Strom effizienter zu erzeugen und dadurch fossile Brennstoffe einzusparen und Treibhausgasemission zu verringern, ist der Einbau von mobilen Stromerzeugern [4], sog. APUs (*A*uxiliary *P*ower *U*nit). Die Kraftfahrzeuge werden weiterhin mit einem Verbrennungsmotor betrieben, aber Strom wird anstelle mit einer „Lichtmaschine“ mit einer APU erzeugt. APUs, die in Kraftfahrzeugen verwendet werden sollen, beste-

hen zum einen aus einem Reformer, der aus Treibstoff Wasserstoff gewinnt, und zum anderen aus einer Brennstoffzelle, die aus dem Wasserstoff nutzbaren Strom erzeugt. Im Reformer wird der Treibstoff mit Hilfe eines Katalysators zu einem Gemisch umgesetzt, das hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid besteht, dem sog. Synthesegas. Der für den Reformer verwendete Treibstoff ist der gleiche, der auch zum Betrieb des Verbrennungsmotors genutzt wird, wodurch lediglich ein gut verfügbarer, im Fahrzeug bereits mitgeführter Kraftstoff verwendet werden muss. Für die on-board Reformierung sind v.a. CPOX-Reformer (*C*atalytic *P*artial *O*xidation) geplant [1, 4]. Als Brennstoffzelle sind sowohl SOFCs (*S*olide *O*xide *F*uel *C*ell) als auch PEMFCs (*P*roton *E*xchange *M*embrane *F*uel *C*ell) geeignet [4, 5].
Da für den Betrieb der mobilen Stromerzeuger der gleiche Treibstoff wie für den Verbrennungsmotor verwendet werden soll, muss die geplante Verwendung von Biokraftstoffen für den Betrieb von Verbrennungsmotoren berücksichtigt werden. Die Untersuchung des Verhaltens von Bioethanol-Benzin-Gemischen in CPOX-Reformern soll deshalb in dieser Arbeit durchgeführt werden. Bioethanol steht momentan im Fokus der Öffentlichkeit [6, 7] als möglicher Treibstoff, der zur Verringerung der Treibhausgasemissionen und der Verwendung von fossilen Brennstoffen beitragen könnte. Bioethanol ist Ethanol biogenen Ursprungs, d.h. wird aus pflanzlichen Rohstoffen produziert [8]. Die Anbaumethode der Rohstoffe lässt sich aus der Vorsilbe „Bio-“ allerdings nicht ableiten. Neben Bioethanol gibt es auch fossiles Ethanol, welches aus Ethen hergestellt wird, das aus fossilen Rohstoffen produziert wird. Dieser Produktionsweg hat heutzutage allerdings keine Bedeutung mehr.
Bioethanol soll in Kraftfahrzeugen mit Ottomotoren meist in Form der sog. E-Kraftstoffe verwendet werden, die eine Mischung aus Bioethanol und Benzin darstellen. Bei den E-Kraftstoffen wird der Anteil an Ethanol in Volumenprozent als Zahl im Namen angegeben, z.B. steht E 10 für 10 Vol.-% Ethanol. Heutzutage werden herkömmlichem „Super“ 5 Vol.-% Ethanol beigemischt, um die Oktanzahl und somit die Klopffestigkeit des Treibstoffs zu erhöhen. In Frankreich und den USA besteht ein breites Versorgungsnetz für E 10 an den Tankstellen, in Deutschland wird v.a. E 85 als Alternative zu kommerziellem „Super“ Ottokraftstoff diskutiert. Durch den Zuckerrohranbau in Brasilien wird dort schon seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts Bioethanol aus Zuckerrohr als Kraftstoff verwendet. Kommerzieller Ottokraftstoff hat in Brasilien einen Gehalt von 20 - 25 Vol.-% Ethanol und E 100 wird dort flächendeckend vertrieben [8]. Damit E 85 und E 100 verwendet werden können, müssen die Ottomotoren in jedem Fall umgerüstet werden. Es gibt auch sog. FFVs (*F*lexible *F*uel *V*ehicle), für die reines Benzin, reines Ethanol und alle Mischungen dieser beiden Kraftstoffe verwendet werden können. In FFVs ist ein Sensor eingebaut, der die Kraftstoffzusammensetzung erkennt und daraus den jeweils

optimalen Zündzeitpunkt ermittelt und einstellt [8].
Die Europäische Union hat 2003 eine Richtlinie erlassen, nach der die Nutzung von Energien aus erneuerbaren Quellen gefördert werden soll, um die Abhängigkeit von Rohölimporten zu verringern. In dieser Richtlinie wurde festgelegt, dass bis 2010 5,75 % der Energie im Kraftstoffsektor biogenen Ursprungs sein sollen. In Deutschland waren Biokraftstoffe bis 2007 von der Mineralölsteuer befreit. Eine Änderung erfolgte durch das Biokraftstoffquotengesetz von 2006 [9], welches einen Beimischungszwang von Biokraftstoffen ab 2007 beinhaltet. Der Beimischungszwang verpflichtet alle Anbieter von fossilen Kraftstoffen einen festgelegten, jährlich steigenden Mindestanteil von Biokraftstoffen zu vertreiben. Der Mindestanteil ist auf den jährlichen Absatz an Ottokraftstoffen bzw. Dieselkraftstoffen des jeweiligen Unternehmens bezogen. Die Steuerbefreiung für Biokraftstoffe gilt auf Grund dieses Gesetzes nur noch für die Menge an Biokraftstoffen, die zusätzlich zum Mindestanteil verkauft wird. Es wurden 2006 die in der *Tabelle 1.1* auf der nächsten Seite gezeigten Ausbauziele für den Anteil von Biokraftstoffen am Kraftstoffverbrauch durch [9] festgelegt.
Allerdings traten Bedenken hinsichtlich der Verträglichkeit der Ethanol-Benzin-Gemische in herkömmlichen Ottomotoren auf. Ethanol ist dafür bekannt, Motorteile aus Aluminium oder Stahl korrodieren zu können [10]. Der Ethanolgehalt hat auch Einfluss auf die Kunststoffteile im Motor. Die Dichtungsmaterialien zeigen eine verringerte Dehnbarkeit und Zugfestigkeit, verstärktes Aufquellen und eine größere Durchlässigkeit für den Treibstoff [11]. Die Vorbehalte der Kraftfahrzeughersteller führten dazu, dass die bundesweite Einführung von Kraftstoffen mit 10 % Ethanol gestoppt [12] und 2009 von der Bundesregierung eine Änderung des Biokraftstoffquotengesetzes erlassen wurde [13]. Die im Jahre 2006 festgelegten Ausbauziele wurden in diesem neuen Gesetz verringert (Vergleich der jeweils festgelegten Ausbauziele, siehe *Tabelle 1.1*). Die Änderung des Biokraftstoffquotengesetzes beinhaltete außerdem, dass ab 2015 kein Mindestanteil an Biokraftstoffen am Kraftstoffverbrauch mehr festgelegt wird, sondern ein Netto-Treibhausgas-Reduktionsziel [13]. Dadurch soll gewährleistet werden, dass nicht nur beim Verbrauch der Biokraftstoffe weniger CO_2 entsteht, sondern beim gesamten Prozess, inklusive der Produktion des Biokraftstoffes, weniger CO_2 entsteht als mit fossilen Kraftstoffen.
Die Betrachtung des gesamten Produktionsprozesses bei der Beurteilung der Treibhausgas-Reduktion durch Biokraftstoffe ist sinnvoll, da verschiedene Herstellungswege existieren. Bei einigen Prozessen kann mehr CO_2 entsteht als durch die Verwendung von Biokraftstoffen im Motor eingespart wird [6]. Andere Produktionswege zeigen eine im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen geringere Gesamtbilanz bezüglich des CO_2-Ausstoßes [8, 10, 14]. Allerdings muss über den CO_2-Ausstoß hinaus auch noch der

Jahr	Anteil Biokraftstoffe (energetisch)		Netto-THG-Reduktion
	2006:	2009:	
2009	6,25 %	5,25 %	
2010	6,75 %	6,25 %	
2015	8 %	ca. 5,1 %	-3 %
2020	15 - 17 %	ca. 12 %	-10 %

Tabelle 1.1: Vergleich [12] der Anteile von Biokraftstoffen am Kraftstoffverbrauch festgelegt durch das Biokraftstoffquotengesetz 2006 [9] und dessen Änderung 2009 [13]

Ausstoß von anderen Treibhausgasen berücksichtigt werden. Durch den für die Rohstoffherstellung nötigen Stickstoffdünger wird die NO_2-Emission erhöht und nach Crutzen et al. [15] wird die Verringerung der globalen Erwärmung durch die niedrigere CO_2-Bilanz aufgewogen auf Grund eines Anstiegs der globalen Erwärmung durch die erhöhte NO_2-Bilanz. Weitere Kritikpunkte an Biokraftstoffen sind die Konkurrenz zwischen der Nutzung von landwirtschaftlichen Anbauflächen für die Nahrungsmittelproduktion und für die Kraftstoffproduktion, die mögliche Vernichtung natürlicher Lebensräume und die mögliche Verringerung der Biodiversität. Dabei sollte allerdings beachtet werden, welche Generation von Bioethanol betrachtet wird.
Bioethanol wird auf Grund der verwendeten Rohstoffe in verschiedene Generationen eingeteilt. Als Bioethanol der 1. Generation wird Ethanol bezeichnet, bei dem als Nahrungsmittel nutzbare Pflanzenteile als Ausgangsprodukte verwendet werden [16]. Es handelt sich um Ethanolgewinnung aus Maisstärke, Weizenstärke und Zucker aus Zuckerrohr und -rübe. Hier entsteht eine direkte Konkurrenz zwischen Rohstoffen für Nahrungsmittel- und Kraftstoffproduktion [7, 16]. Die restlichen Bestandteile der Pflanze, wie Cellulose und Lignin, können nicht verwendet werden. Bei Bioethanol der 2. Generation wird Ethanol aus lignocelluloser Biomasse hergestellt, z.B. aus Weizenstroh, Blättern und Stängeln von Mais und Holz bzw. Überresten bei der Holzverarbeitung [7, 17]. Mit diesen Ausgangsstoffen wird die Konkurrenz zwischen Nahrungsmittel- und Kraftstoffproduktion verringert und frühere Abfallprodukte finden eine neue Anwendung. Die 3. Generation von Bioethanol wird aus Algen und Seetang hergestellt, so dass keine landwirtschaftlichen Anbauflächen genutzt werden müssen [16]. Die Herstellung von Bioethanol der 2. und 3. Generation wird allerdings noch erprobt bzw. ist noch nicht im technischen Maßstab möglich, da aufwendigere Prozesse zur Umwandlung der komplexeren Ausgangsstoffe nötig sind. Bei Bioethanol der 1. Generation wird Glucose, die auf sehr einfache Weise aus Saccharose und Stärke gewonnen werden kann, mit Hilfe von herkömmlichen Hefen zu Ethanol fermentiert. Die Fermentierung von Ethanol ist einer der ältesten vom Menschen

genutzten chemischen Prozesse [18]. Die lignocellulose Biomasse, die für Bioethanol der 2. Generation verwendet wird, muss erst über einen komplexeren Weg in die Bestandteile zerlegt werden. Die Bestandteile Cellulose und Hemicellulose müssen anschließend zu Zuckern depolymerisiert werden. Dabei wird ein Gemisch aus verschiedenen Zuckern erhalten, von denen nur ein kleiner Teil mit herkömmlicher Hefe zu Ethanol fermentiert werden kann. Die Züchtung von Hefen, die größere Teile des Zuckergemischs fermentieren können, ist Bestandteil aktueller Forschung [7]. Die Prozessschritte zur Herstellung von Bioethanol der 2. Generation müssen weiter optimiert werden, allerdings sind bereits Produktionsanlagen in Betrieb. Für die Produktion von Bioethanol der 3. Generation muss mit einer stark alkalischen Lösung der Zucker aus den Algen und dem Seetang extrahiert werden, was zu einer Verringerung der theoretisch möglichen Ausbeute führt und Abwasser in großen Mengen produziert [16]. Bei dem gewonnenen Zucker handelt es sich um Galactose, die nicht direkt verwendet werden kann, sondern vor der Fermentierung zu Ethanol zuerst zu Glucose umgesetzt werden muss, wodurch noch ein zusätzlicher Prozessschritt entsteht. Die nötigen Prozessschritte für die Produktion von Bioethanol der 3. Generation sind noch nicht in industriellem Maßstab durchführbar [16].

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Die Verwendung von APUs in PKW und LKW wirft die Frage auf, wie sich die E-Kraftstoffe in einem CPOX-Reformer verhalten. Die Herstellung von Wasserstoff in CPOX-Reformern aus E-Kraftstoffen zur Speisung von stromerzeugenden Brennstoffzellen muss untersucht werden, um die Anwendbarkeit der E-Kraftstoffe für APUs beurteilen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch ausgewählte Messreihen nähere Informationen zur Reformierung von E-Kraftstoffen und Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten. Aus diesem Grund wird der CPOX-Reformer in einer Messreihe bei verschiedenen C/O-Verhältnissen, die verschiedene Betriebsbedingungen (von mager bis fett) widerspiegeln, betrieben. Die Untersuchung der E-Kraftstoffe E 10, E 50 und E 85, sowie E 5 als Referenz zu kommerziellem „Super“ Ottokraftstoff, ist geplant. 2-Komponenten-Gemische aus i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) und Ethanol werden als Surrogate für die E-Kraftstoffe verwendet. Die Modellsubstanz i-Oktan wird standardmäßig als Referenz für Ottokraftstoff verwendet [19, 20]. Zusätzlich zur Untersuchung der E-Kraftstoffsurrogate werden auch für die Reinsubstanzen i-Oktan und Ethanol Messreihen durchgeführt. Auf diesem Wege wird ein Vergleich des Verhaltens der 2-Komponenten-Gemische verschiedener Zusammensetzungen untereinander, sowie mit den jeweiligen Reinsubstanzen, möglich.

KAPITEL

2

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Partialoxidation

Bei der katalytischen Partialoxidation wird ein Kohlenwasserstoff oder ein Alkohol mit Sauerstoff an einem Katalysator zu einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid wird als Synthesegas bezeichnet. Gleichung (2.1) zeigt die Partialoxidation von Ethanol, Gleichung (2.2) die Partialoxidation von 2,2,4-Trimethylpentan (i-Oktan).

Partialoxidation:

$$2\,\mathrm{C_2H_5OH(g)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 4\,\mathrm{CO(g)} + 6\,\mathrm{H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +25,88\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{i{-}C_8H_{18}(g)} + 4\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 8\,\mathrm{CO(g)} + 9\,\mathrm{H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -660,14\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.2}$$

Bei einem C/O-Verhältnis (siehe Abschnitt 3.4.2 auf Seite 21) von $\mathrm{C/O} = 1,0$ ist das stöchiometrische Verhältnis von Kraftstoff zu Sauerstoff für die Partialoxidation, sowohl für Ethanol als auch für i-Oktan, erreicht. Als katalytisch aktive Spezies werden häufig Me-

talle der 8.-10. Gruppe [3] verwendet. Für die katalytische Partialoxidation von i-Oktan finden primär die Metalle Nickel [21], Platin [22] und vor allem Rhodium [3, 20, 23] Anwendung. Diese Metalle lassen sich auch für die Partialoxidation von Ethanol verwenden [24–26]. Katalysatoren mit verschiedenen katalytisch aktiven Spezies, wie z.B. Nickel-Eisen-Katalysatoren für Ethanol [27] oder für i-Oktan [28] sowie Rhodium-Platin-Katalysatoren für Ethanol [29] werden ebenfalls erforscht. Die katalytisch aktive Spezies kann als Metalldraht bzw. -netz genutzt oder auf Trägermaterial aufgebracht werden [3]. Als Trägermaterial werden Schwämme [22] sowie Wabenkörper [23] eingesetzt. Bei der Verwendung von Trägermaterial kann die aktive Spezies entweder direkt auf das Trägermaterial oder auf einen Washcoat aufgebracht werden. Meist wird ein Washcoat verwendet, um die Oberfläche des Trägermaterials zu vergrößern. Die Oberflächenvergrößerung durch den Washcoat kann zu einer höheren Ausbeute an Synthesegas führen [22]. Als Material für den Washcoat wird $\gamma - \mathrm{Al_2O_3}$ [20, 23], aber auch CeO_2 [30] genutzt. Die Partikel des Washcoats können auch eine katalytisch aktive Spezies darstellen. Das ist beispielsweise der Fall bei der Dehydratisierung von Ethanol zu Diethylether (Gl. (2.11) auf Seite 10) auf $\gamma - \mathrm{Al_2O_3}$ [31]. In dieser Arbeit wird ein Wabenkörper mit Rhodium als katalytisch aktiver Spezies und $\gamma - \mathrm{Al_2O_3}$-Washcoat verwendet, aus diesem Grund erfolgt die Erläuterung der weiteren theoretischen Grundlagen basierend auf diesem System. Alle thermodynamischen Berechnungen sind mit den Werten aus [32] für die Edukte und Produkte in gasförmigem Aggregatzustand durchgeführt worden.

2.2 Mechanismus

Die auf der Katalysatoroberfläche und in der Gasphase ablaufenden Reaktionsnetzwerke sind sehr komplex und setzen sich aus vielen Elementarreaktionen zusammen. Für die einzelnen Kraftstoffkomponenten Ethanol und i-Oktan wurden jeweils Mechanismen für die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche (Ethanol: [33], i-Oktan: [34]) und für die Gasphasenreaktionen (Ethanol: [35], i-Oktan: [36]) formuliert. Für das Verhalten von binären Kraftstoffgemischen bestehend aus Ethanol und i-Oktan sind in der Literatur keine Hinweise auf mechanistische Untersuchungen zu finden. Aus diesem Grund soll im Folgenden nur auf die Globalreaktionen eingegangen werden, wobei die wissenschaftlichen Untersuchungen und Modellierungen für die einzelnen Kraftstoffkomponenten zur Erläuterung verwendet werden.

Bei der katalytischen Partialoxidation werden die Betriebsbedingungen auf Grund des Verhältnisses der Konzentration von Sauerstoff zur Konzentration von Kraftstoff im Reaktantenstrom definiert. Zu diesem Zweck wird das molare C/O-Verhältnis berechnet (siehe Abschnitt 3.4.2). Bei Sauerstoffüberschuss, d.h. bei $\mathrm{C/O} < 1,0$, werden die Bedingungen

als mager bezeichnet, bei Kraftstoffüberschuss, d.h. bei $\mathrm{C/O} > 1,0$, als fett. Bei einem C/O-Verhältnis $\mathrm{C/O} = 1,0$ ist für die Partialoxidation das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Kraftstoff erreicht.
Die Betriebsbedingungen beeinflussen die Globalreaktionen, aus diesem Grund erfolgt die Erläuterung mit Hilfe der Unterteilung in magere Bedingungen, stöchiometrischer Punkt und fette Bedingungen.

2.2.1 Magere Bedingungen $\mathrm{C/O} < 1,0$

Neben der Partialoxidation laufen zusätzliche Reaktionen am Katalysator und in der Gasphase ab. Bei mageren Bedingungen, $\mathrm{C/O} < 1,0$, ist auf dem ersten Millimeter [26, 34, 37, 38] des Katalysators die Totaloxidation (Gleichung (2.3) und (2.4)) die dominierende Reaktion [34]. Auf Grund der starken Exothermie der Totaloxidation sowohl von Ethanol als auch von i-Oktan herrschen in diesem Bereich auf der Katalysatoroberfläche sehr hohe Temperaturen. Die Partialoxidation ((2.1) bzw. (2.2)) tritt nur in geringem Maße auf. Dieser Bereich des Katalysators wird als Oxidationszone bezeichnet.

Totaloxidation:

$$\mathrm{C_2H_5OH(g)} + 3\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2O(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -1278,5\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.3}$$

$$\mathrm{i{-}C_8H_{18}(g)} + \tfrac{25}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 8\,\mathrm{CO_2(g)} + 9\,\mathrm{H_2O(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -5100,45\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.4}$$

Nachdem der Sauerstoff aus dem Reaktantenstrom auf dem ersten Millimeter des Katalysators in der Totaloxidation verbraucht wurde, reagiert der noch nicht umgesetzte Teil des Kraftstoffs mit dem bei der Totaloxidation entstandenen Wasser durch Wasserdampfreformierung ((2.5) bzw. (2.6)) zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid [34]. Weitere Reaktionen, wie die Wassergas-Shift-Reaktion (2.9), die Trockenreformierung ((2.7) bzw. (2.8)) und das Boudouard-Gleichgewicht (2.10), können zusätzlich auf der Katalysatoroberfläche ablaufen. In der Literatur [19,37,39] sind Hinweise auf die Wassergas-Shift-Reaktion vorhanden. Die Wassergas-Shift-Reaktion führt zu einer Erhöhung der Ausbeute an Wasserstoff. In welchem Maße die Trockenreformierung ((2.7) bzw. (2.8)) und das Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung (2.10)) stattfinden, ist noch nicht vollständig geklärt.

Wasserdampfreformierung:

$$\mathrm{C_2H_5OH(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\,CO(g) + 4\,H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +254,32\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.5}$$

$$\mathrm{i{-}C_8H_{18}(g) + 8\,H_2O(g) \longrightarrow 8\,CO(g) + 17\,H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +1274,5\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.6}$$

Trockenreformierung:

$$\mathrm{C_2H_5OH(g) + CO_2(g) \longrightarrow 3\,CO(g) + 3\,H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +295,92\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.7}$$

$$\mathrm{i{-}C_8H_{18}(g) + 8\,CO_2(g) \longrightarrow 16\,CO(g) + 9\,H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +1603,7\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.8}$$

Wassergas-Shift-Reaktion:

$$\mathrm{CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -41,15\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.9}$$

Boudouard-Gleichgewicht:

$$\mathrm{2\,CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + C(s)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -172,45\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.10}$$

Mit dem nicht umgesetzten Ethanol können Reaktionen an Partikeln des $\gamma - \mathrm{Al_2O_3}$-Washcoats stattfinden. Bedeutende Reaktionen sind die Dehydratisierungsreaktionen von Ethanol zu Diethylether (2.11) [31] bzw. zu Ethen (2.12) [24]. Bei der Dehydrierungsreaktion von Ethanol zu Acetaldehyd (2.13) auf der nächsten Seite zeigen Untersuchungen verschiedene Ergebnisse bezüglich der katalytisch aktiven Spezies. Erdohelyi et al. [40] zeigen, dass Rhodium-Partikel die katalytisch aktive Spezies sind, während Bichon et al. [41] $\gamma - \mathrm{Al_2O_3}$-Partikel des Washcoats als katalytisch aktive Spezies bezeichnen. Allerdings finden diese Reaktionen bei mageren Bedingungen nur in geringem Maße statt.

Dehydratisierung:

$$\mathrm{2\,C_2H_5OH(g) \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5(g) + H_2O(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -26,53\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.11}$$

$$\mathrm{C_2H_5OH(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2O(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +44,64\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.12}$$

Dehydrierung:

$$\mathrm{C_2H_5OH(g)} \longrightarrow \mathrm{C_2H_4O(g)} + \mathrm{H_2(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R} H^\ominus = +63,3 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.13}$$

Gasphasenreaktionen sind bei mageren Bedingungen kaum zu beobachten, wie für i-Oktan gezeigt wurde [34]. Dies ist der Fall, weil der Kraftstoff größtenteils in den heterogenen Reaktionen verbraucht wird. Außerdem kann sich in der Gasphase kein ausreichend großer Radikalpool bilden, weil die Radikale aus der Gasphase am Katalysator gequencht werden [34].

2.2.2 Stöchiometrischer Punkt $\mathbf{C/O} = 1,0$

Die Partialoxidation ist für $\mathrm{C/O} = 1,0$ durch die Stöchiometrie bevorzugt gegenüber der Totaloxidation. Deswegen finden in der Oxidationszone beide Reaktionen statt. Die Nebenreaktionen (2.5) bis (2.13) auf den Seiten 10–11, sowie die Bildung von Methan laufen hinter der Oxidationszone ab. Die Bildung von Methan ist über verschiedene Reaktionswege möglich. Unter anderem kann Methan in einer heterogenen Reaktion, der sog. Methanisierung (Gl. (2.14)) [19, 42], und in homogenen Zersetzungsreaktionen in der Gasphase [42, 43] gebildet werden. Gasphasenreaktionen spielen im Bereich des stöchiometrischen Punkts nur eine untergeordnete Rolle. Laut thermodynamischer Berechnungen sollte die Ausbeute an Wasserstoff am stöchiometrischen Punkt am größten sein.

Methanisierung:

$$\mathrm{CO(g)} + 3\,\mathrm{H_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CH_4(g)} + \mathrm{H_2O(g)} \qquad \Delta_\mathrm{R} H^\ominus = -206,17 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.14}$$

2.2.3 Fette Bedingungen $\mathbf{C/O} > 1,0$

Zunehmend fettere Bedingungen ($\mathrm{C/O} > 1,0$) bedeuten eine Abnahme des Stoffmengenanteils von Sauerstoff und eine Zunahme des Stoffmengenanteils von Kraftstoff im Reaktantenstrom. Der zunehmende Sauerstoff-Unterschuss bewirkt ,dass die Reaktionen (2.1) bis (2.4) auf den Seiten 7–9 in immer geringerem Maße stattfinden. Dies führt zu einer Temperaturabnahme, wordurch die endothermen Reformierungsreaktionen (2.5) bis (2.8) auf der vorherigen Seite thermodynamisch weniger begünstigt sind. Der Kraftstoff-Überschuss bewirkt ein verstärktes Auftreten der heterogenen Reaktionen (2.11) bis (2.14) auf den Seiten 10–11 [19, 26, 42] und der Zersetzungsreaktionen von

Ethanol und i-Oktan in der Gasphase. Bei fetten Bedingungen wird ein Teil des Kraftstoffs nicht umgesetzt.
In den Gasphasenreaktionen können ebenfalls Diethylether, Ethen und Acetaldehyd gebildet werden [44], sowie i-Buten und Methan [19] und andere Zerfallsprodukte von Ethanol und i-Oktan (siehe [19, 43]). Diese Nebenprodukte sind sog. Ruß-Vorläufer, die zur Verkokung des Katalysators beitragen [24,34]. Die Verkokung tritt hinter der Oxidationszone auf und verursacht eine Deaktivierung des Katalysators. Die Kohlenstoff-Ablagerungen hemmen die Adsorption und Reaktion der Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche [34], wodurch höhere Konzentrationen von nicht umgesetzten Kraftstoffkomponenten für Gasphasenreaktionen vorhanden sind.

KAPITEL

3

EXPERIMENTE

3.1 Versuchsanlage

Abbildung 3.1 zeigt ein Fließschema der für sämtliche Experimente verwendeten Versuchsanlage. Eine sehr detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage ist in [19, 23] zu finden. Modifikationen der Versuchsanlage, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind im Abschnitt 3.7 zu finden. Die Versuchsanlage soll mit Hilfe der Unterteilung in Reaktor, Dosierung und Analytik erläutert werden.

3.1.1 Reaktor

Als Reaktor wird ein Rohr aus Quarzglas verwendet (Außendurchmesser = 21,5 mm; Innendurchmesser = 19,5 mm; Länge (L) = 500 mm), in welches der Katalysator plaziert wird. Der Reaktor ist in *Abbildung 3.2* schematisch dargestellt. Durch den als konzentrisches Röhrensystem gestalteten Reaktoreinlass wird ein schnelles Vermischen der Edukte und ein homogenes Strömungs- und Temperaturprofil über dem Katalysator gewährleistet. Der Katalysator besteht aus einem mit $\gamma-$Aluminiumoxid Washcoat beschichteten Wabenkörper (Material = Cordierit; L = 8,5 mm; Durchmesser (D) = 19 mm; Zelldichte = 900 cpsi(*c*hannels *p*er *s*quare *i*nch)) mit Rhodium als katalytisch aktiver Komponente. Als Hitzeschild und zur Laminierung der Strömung wird vor dem Katalysator ein unbeschich-

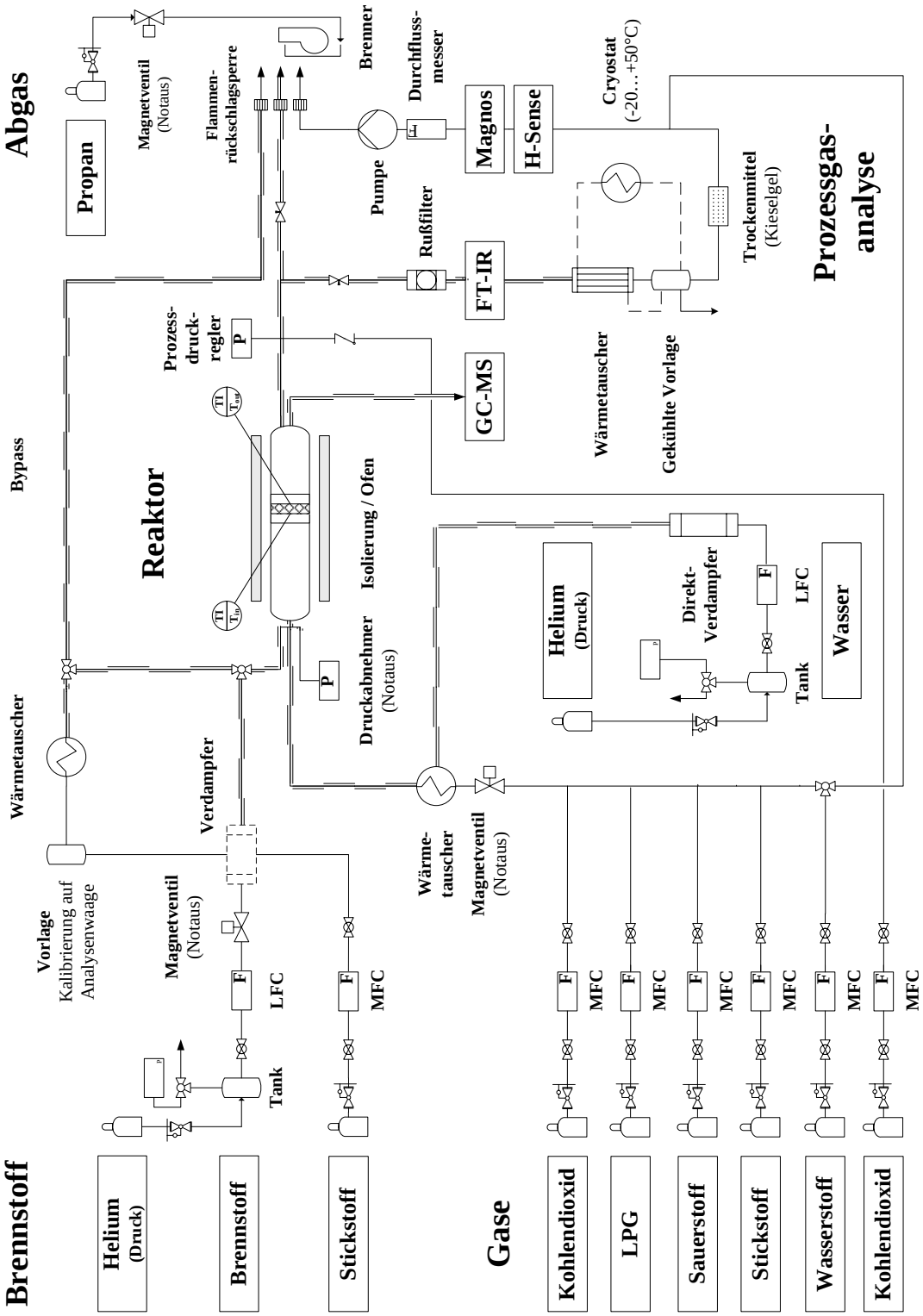


Abbildung 3.1: Fließschema der experimentellen Versuchsanlage

teter Schwamm (Material = Al_2O_3; Porendichte = 85 ppi (*p*ores *p*er *i*nch); L = 10 mm, D = [19]mm) verwendet. Hinter dem Katalysator wird ein unbeschichteter Wabenkörper (Material = Cordierit; Zelldichte = 600 cpsi; L = 10 mm; D = 19 mm) als Hitzeschild eingesetzt. Zur Vermeidung eines Bypasses und als thermische Isolierung werden der Katalysator und die Hitzeschilder mit Glasfaserpapier zur Reaktorwand abgedichtet. Eine zusätzliche thermische Isolierung erfolgt durch eine 3 cm dicke Isolierung aus Quarzglaswolle, die außen um den Reaktor angebracht ist, auf der Höhe des Katalysators und der Hitzeschilder. Die Temperatur wird am Katalysatoreinlass mit Hilfe eines Thermoelements des Typs K (Omegaclad XL; Fa. Newport) und am Katalysatorauslass mit Hilfe eines Thermoelements des Typs N (Omegaclad XL; Fa. Newport) verfolgt. Der Reaktor wird zur thermischen Isolierung, zum Vorheizen des Katalysators und zum Rußabbrand in einem Klapprohrofen (Länge = 350 mm; HAST 12/200/E301; Fa. Carbolite) platziert. Um einen konstanten Druck von 1013 mbar zu gewährleisten, ist hinter dem Reaktorausgang ein Drucksensor angeschlossen. Der Drucksensor steuert eine Membranpumpe (MZ 2C Vario, Fa. Vacuubrand), die nach der Analytik an die Abgasleitung angeschlossen ist.

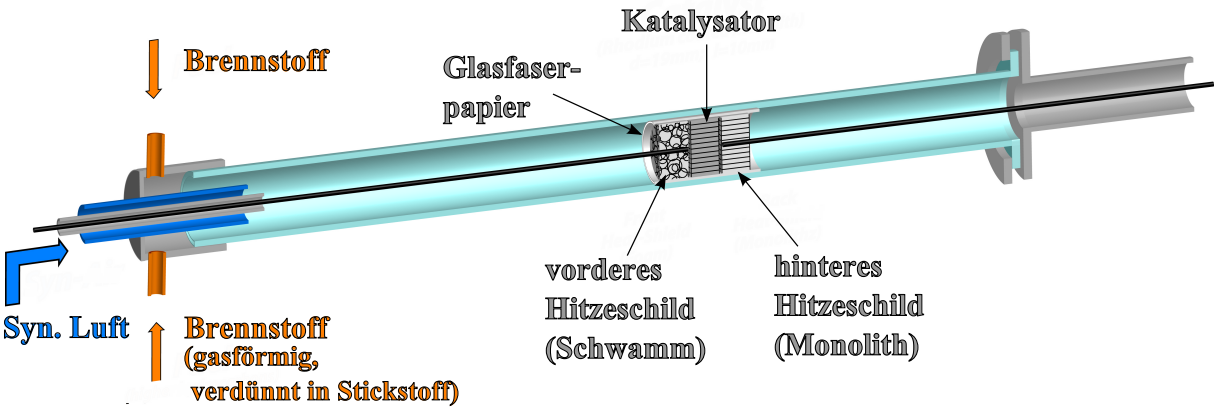


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung des Reaktors [19]

3.1.2 Dosierung

Die Dosierung der Reaktanten erfolgt mit thermischen Masseflussreglern (Fa. Bronkhorst). Stickstoff und Sauerstoff werden nach der Dosierung in einem Rohrwärmeaustauscher vermischt, temperiert und dem Reaktor zugeführt. Der verwendete Kraftstoff wird in einem Edelstahlbehälter mit Barometer bei einem Überdruck von 1,2 bar vorgelegt. Der Überdruck wird durch Helium erzeugt. Um bei den verwendeten Kraftstoffgemischen einen Konzentrationsgradienten im Edelstahlbehälter zu vermeiden, befindet sich im Edelstahlbehälter ein Rührfisch und darunter ein Magnetrührer (IKAMAG® RCT, Fa. IKA). Zwischen Tank und Dosierer (LiquiFlow L23; Fa. Bronkhorst) befindet sich

ein Magnetventil (Gemü 52; Ventilkörperwerkstoff = PVDF; Dichtwerkstoff = PTFE; Fa. Gemü), welches sich bei einer Notausschaltung der Anlage automatisch schließt. Nach dem Dosierer wird der Kraftstoff in einem 3-Wege-Mischventil mit Stickstoff gemischt und über einen Verdampfer (CEM W303; Fa. Bronkhorst) vollständig verdampft. Das Gemisch wird über eine temperierte Rohrleitung dem Reaktor zugeführt.

3.1.3 Analytik

Das Produktgas wird nach dem Austritt aus dem Reaktor einem Prozess-FT-IR-Spektrometer (*F*ourier *T*ransform-*I*nfra*R*ed) (Multigas 2030; Fa. MKS) zugeführt, in dem die Konzentrationen interessierender IR-aktiver Komponenten quantitativ zeitlich verfolgt werden. Die Nachweisgrenzen für die IR-aktive Spezies sind abhängig von der betrachteten Schwingungsbande des Moleküls. Für die untersuchten Komponenten sind die Nachweisgrenzen in *Tabelle 3.1* dargestellt. Das Prozess-FT-IR wird bei einer Temperatur von 150 °C in der Messkammer betrieben. Anschließend erfolgt die Abtrennung von Wasser und anderen bei Kühlung auf 5 °C kondensierbaren Komponenten durch Abkühlung des Produktgases in einem Messgaskühler auf 5 °C. Danach erfolgt eine Trocknung über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator (Blaugel; Fa. Merck). Das restliche Produktgas wird in ein Sektorfeld-Massenspektrometer (H-Sense; Fa. MS4) geleitet, in dem die Konzentration von Wasserstoff quantitativ zeitlich detektiert wird. Die Detektion der Kraftstoffkomponenten Ethanol und i-Oktan erfolgt stationär über einen Gaschromatographen (Agilent 6890N; Fa. Agilent Technologies) mit 3-Säulenschaltung (DB5 ms; HP-Plot Q; HP-Plot ms). Die Entnahme der Probe für den Gaschromatographen erfolgt direkt hinter dem Reaktorausgang über eine auf 185 °C temperierte Rohrleitung. Über ein Dosierventil wird ein Druck von 1020 mbar am Gaschromatographen eingestellt. Die Trennung der Produkte im Gaschromatographen erfolgt bei 40 °C. Das Produktgas wird, nachdem es die komplette Analytik und die Pumpe durchlaufen hat, in vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt.

Komponente	Nachweisgrenzen
CO	0 - 20 %
CO_2	0 - 20 %
H_2O	0 - 10 %
CH_4	0 - 7000 ppm
CH_3CHO	0 - 900 ppm
C_2H_4	0 - 500 ppm

Tabelle 3.1: Nachweisgrenzen der im Prozess-FT-IR-Spektrometer untersuchten Komponenten

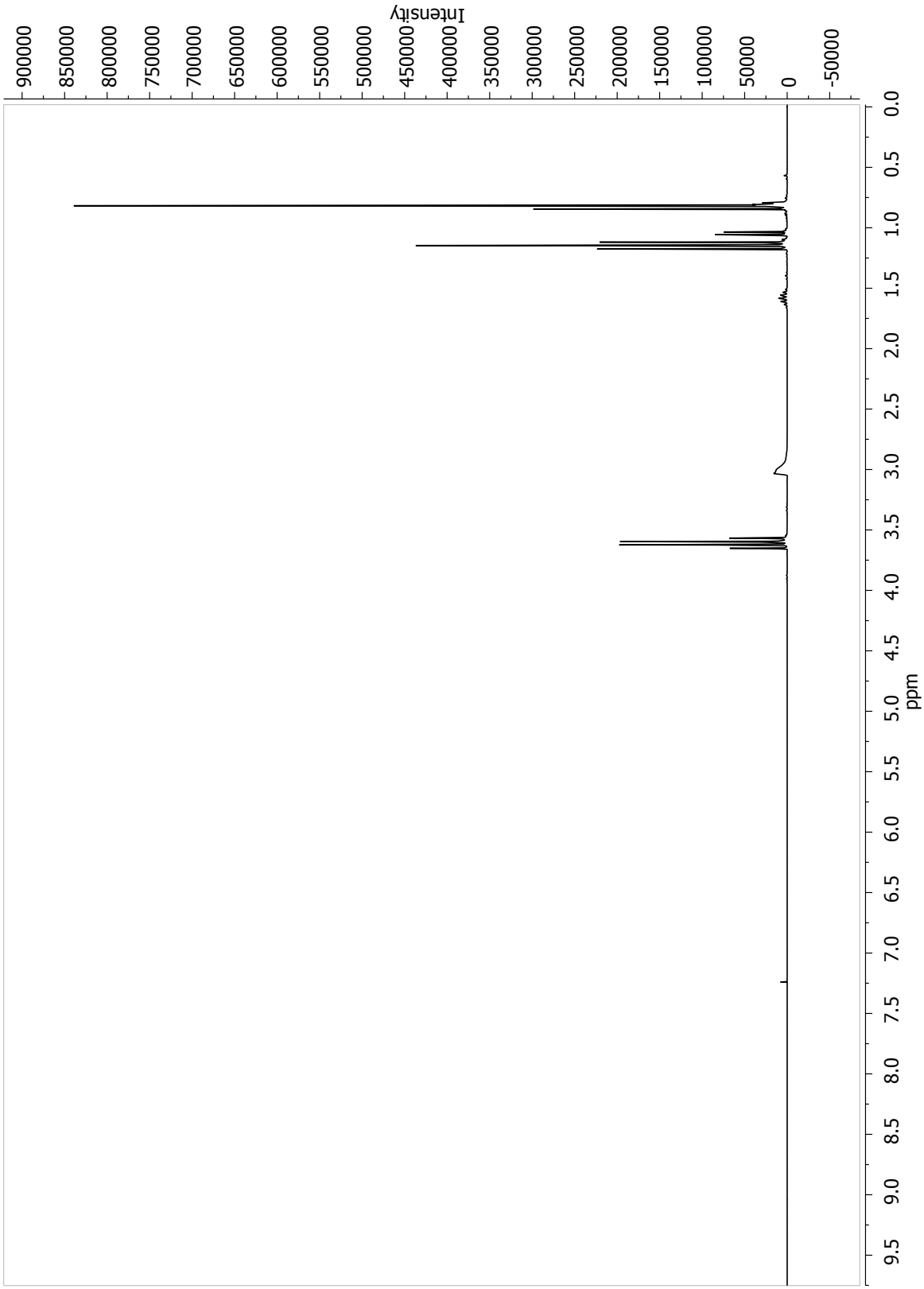


Abbildung 3.3: NMR-Spektrum der E 50-Mischung

3.2 Verwendete Chemikalien

Es wurden Ethanol (Reinheit: 99,9 %, absolut zur Analyse, Fa. Merck) und 2,2,4-Trimethylpentan (Reinheit: 99 %, Fa. Alfa Aesar), i-Oktan, ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Außerdem wurden die Gase Argon (Reinheit: 5.0), Helium (Reinheit: 5.0), Kohlenstoffdioxid (Reinheit: 4.5), Sauerstoff (Reinheit: 4.8), Stickstoff (Reinheit: 5.0) und Wasserstoff (Reinheit: 5.0) verwendet, die alle von der Firma Air Liquide bezogen wurden.

3.3 Herstellung und Charakterisierung der Mischungen

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit den vier binären Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 aus Ethanol und i-Oktan durchgeführt. Die Mischungen wurden durch Einwiegen der Komponenten im jeweiligen Massenverhältnis hergestellt. Beide Komponenten sind flüchtig, deswegen wurde die genaue Konzentration jeder Mischung anhand von NMR-Spektren ermittelt. Beispielhaft ist in *Abbildung 3.3* ein NMR-Spektrum von einer E 50 Mischung gezeigt. Für die NMR-Spektren wurde $CDCl_3$ als deuteriertes Lösungsmittel verwendet. Zur Konzentrationsbestimmung wurden die Multipletts integriert und den beiden Mischungskomponenten i-Oktan und Ethanol zugeordnet, siehe *Abbildung 3.4 (a)*. Das breite Signal bei 3,05 ppm wurde nicht integriert. Es stammte von dem Wasserstoff-Atom der Hydroxy-Gruppe des Alkohols und zeigte auf Grund von Protonenaustausch ein verbreitertes Signal, somit ergäbe die Integration einen ungenauen Wert. Die Multipletts stammten von einer unterschiedlichen Zahl von Wasserstoff-Atomen, wie an den zwei Beispielen in *Abbildung 3.4 (b)* und *(c)* zu sehen ist. Aus diesem Grund mussten die Flächen der Multipletts jeweils auf ein Wasserstoff-Atom bezogen werden. Aus den Flächen F bezogen auf ein Wasserstoff-Atom wurde für die Multipletts, die einer Komponente angehörten, der Mittelwert $\bar{F}$ gebildet. Mit diesen Mittelwerten $\bar{F}(\text{i-Oktan})$ und $\bar{F}(\text{Ethanol})$ konnten die Stoffmengenanteile $\chi(\text{i-Oktan})$ und $\chi(\text{Ethanol})$ der beiden Komponenten nach Gleichung (3.1) bzw. (3.2) auf der nächsten Seite berechnet werden. Die bei der Charakterisierung der Mischungen erhaltenen Ethanolkonzentrationen sind in *Tabelle 3.2* dargestellt.

$$\chi(\text{i-Oktan}) = \frac{\bar{F}(\text{i-Oktan})}{\bar{F}(\text{Ethanol}) + \bar{F}(\text{i-Oktan})} \tag{3.1}$$

$$\chi(\text{Ethanol}) = \frac{\bar{F}(\text{Ethanol})}{\bar{F}(\text{Ethanol}) + \bar{F}(\text{i-Oktan})} \tag{3.2}$$

χ : Stoffmengenanteil

$\bar{F}$: Mittelwert der auf ein Wasserstoff-Atom bezogenen Fläche

Aus den Stoffmengenanteilen war die Berechnung des Massenanteils mit den Gleichungen (3.3) bis (3.6) möglich. Hierbei wird eine theoretische Masse *m* berechnet, die nur zur Bestimmung des Massenanteils ω notwendig ist.

$$m(\text{i-Oktan}) = \chi(\text{i-Oktan}) * \mathrm{M}(\text{i-Oktan}) \tag{3.3}$$

$$m(\text{Ethanol}) = \chi(\text{Ethanol}) * \mathrm{M}(\text{Ethanol}) \tag{3.4}$$

$$\omega(\text{i-Oktan}) = \frac{m(\text{i-Oktan})}{m(\text{i-Oktan}) + m(\text{Ethanol})} \tag{3.5}$$

$$\omega(\text{Ethanol}) = \frac{m(\text{Ethanol})}{m(\text{i-Oktan}) + m(\text{Ethanol})} \tag{3.6}$$

ω : Massenanteil

m : Masse

M : Molare Masse

Aus dem Massenanteil ω konnte mit den folgenden Gleichungen über ein theoretisches Volumen *V* der Volumenanteil φ berechnet werden.

$$V(\text{i-Oktan}) = \frac{m(\text{i-Oktan})}{\rho(\text{i-Oktan})} \tag{3.7}$$

$$V(\text{Ethanol}) = \frac{m(\text{Ethanol})}{\rho(\text{Ethanol})} \tag{3.8}$$

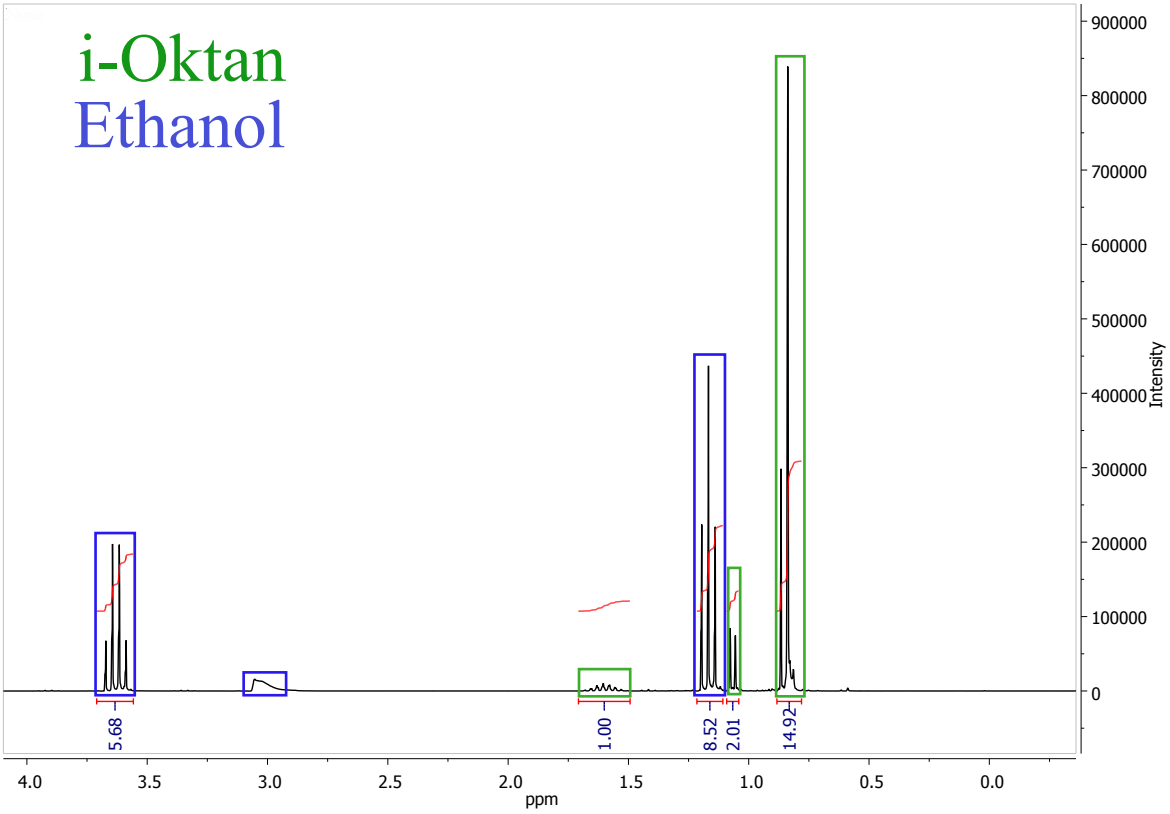
$$\varphi(\text{i-Oktan}) = \frac{V(\text{i-Oktan})}{V(\text{i-Oktan}) + V(\text{Ethanol})} \tag{3.9}$$

$$\varphi(\text{Ethanol}) = \frac{V(\text{Ethanol})}{V(\text{i-Oktan}) + V(\text{Ethanol})} \tag{3.10}$$

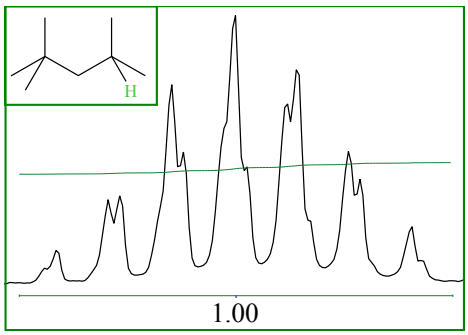
φ : Volumenanteil

V : Volumen

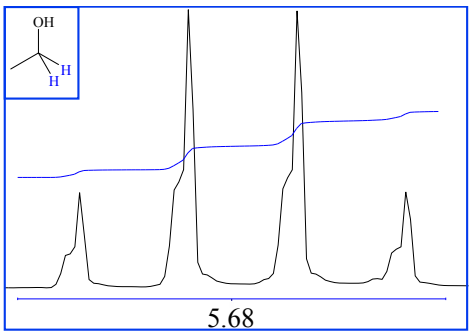
ρ : Dichte



(a) NMR-Spektrum der E 50-Mischung mit Integralen



(b) Septett zugehörig zu i-Oktan



(c) Quartett zugehörig zu Ethanol

Abbildung 3.4: NMR-Spektrum der E 50-Mischung mit Integralen (Werte der Integrale = Flächen sind unter den Multipletts angegeben) und Zuordnung der Multipletts zu i-Oktan (grün) und Ethanol (blau) (a) und Vergrößerung eines Septetts von i-Oktan (b) und eines Quartetts von Ethanol (c) (Erzeugung der Multipletts durch die farbig gekennzeichneten Wasserstoff-Atome)

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Zündung der Reaktion

Der Katalysator wurde zum Zünden der Reaktion vorgeheizt. Dazu wurde die Ofentemperatur auf 250 °C eingestellt und die Katalysatoroberfläche durch die Zugabe von 2,2 Vol.-% Wasserstoff und 4,4 Vol.-% Sauerstoff in 3,2 SLPM (*S*tandard *L*iter *P*ro *M*inute) Stickstoff weiter erhitzt, da Wasserstoff und Sauerstoff in einer exothermen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche zu Wasser umgesetzt wurden. Nachdem am hinteren Thermoelement eine Temperatur von 300 °C angezeigt wurde, wurde der Kraftstoff zudosiert, die Sauerstoffzufuhr für das jeweilige C/O-Verhältnis angepasst und die Wasserstoffzufuhr gestoppt, so dass die für den ersten Messpunkt berechneten Volumenanteile von Kraftstoff und Sauerstoff erreicht wurden.

3.4.2 Berechnung der C/O-Verhältnisse

In einer Messreihe wurden die Verhältnisse von mageren Bedingungen, d.h. hohem Sauerstoffgehalt und geringem Kraftstoffanteil, zu fetten Bedingungen, d.h. geringerer Sauerstoffgehalt und hoher Kraftstoffanteil, variiert. Dazu wurden die molaren C/O-Verhältnisse mit Gleichung (3.11) berechnet, d.h. die gesamte molare Masse an Kohlenstoff-Atomen im Reaktantenstrom wurde durch die gesamte molare Masse an Sauerstoff-Atomen im Reaktantenstrom geteilt. Dabei wurde, wie aus Gl. (3.11) ersichtlich, das Sauerstoff-Atom von Ethanol als reaktives Sauerstoff-Atom mit einbezogen.

$$\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{O}} = \frac{2n(\mathrm{C_2H_5OH}) + 8n(\mathrm{C_8H_{18}})}{n(\mathrm{C_2H_5OH}) + 2n(\mathrm{O_2})} \tag{3.11}$$

3.4.3 Durchführung der Experimente

Die Versuche wurden bei einem Gesamtvolumenstrom von 4 SLPM durchgeführt, was einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = $105809\,\mathrm{h}^{-1}$ (*G*as *H*ourly *S*pace *V*elocity) entsprach. Der Reaktantenstrom setzte sich zusammen aus 80 Vol.-% Stickstoff-Verdünnung und 20 Vol.-% Reaktionsvolumen, das Sauerstoff und den verdampften Kraftstoff enthielt. Die Zusammensetzung des Reaktionsvolumens wurde durch das C/O-Verhältnis bestimmt. Der Ofen wurde nach dem Vorheizen auf 250 °C gehalten. Die C/O-Verhältnisse von $\mathrm{C/O} = 0,7$ bis $\mathrm{C/O} = 1,6$ wurden angefahren. Dabei wurde von $\mathrm{C/O} = 0,7$ direkt auf $= 0,8$ übergegangen, bei den C/O-Verhältnissen von $\mathrm{C/O} = 0,8$ bis $\mathrm{C/O} = 1,2$ wurden Schritte von $\Delta\mathrm{C/O} = 0,05$ verwendet. Die höheren C/O-Verhältnisse, die angefahren wurden, waren $\mathrm{C/O} = 1,3$; $\mathrm{C/O} = 1,5$ und $\mathrm{C/O} = 1,6$. Für die Reinstoffe

Ethanol und i-Oktan wurden ebenfalls Messreihen durchgeführt. Eine Übersicht über die gemessenen C/O-Verhältnisse enthält *Tabelle 3.2*.

Kraftstoff	Konzentration von Ethanol [Vol.-%]	C/O-Verhältnisse
i-Oktan	0	0,8 - 1,5
E 5	4,51	0,7 - 1,6
E 10	9,44	0,7 - 1,6
E 50	50,01	0,7 - 1,6
E 85(a)	84,76	0,7 - 1,1
E 85(b)	84,76	1,0 - 1,6
Ethanol	100	0,7 - 1,6

Tabelle 3.2: Aus Charakterisierung erhaltene Ethanolkonzentrationen und gemessene C/O-Verhältnisse für die untersuchten Kraftstoffe

Bei E 5 und E 10 wurde nach dem Zünden das C/O-Verhältnis $\mathrm{C/O} = 0,8$ angefahren, um einen zu starken Anstieg der Temperatur, wie er beim direkten Einstellen von $\mathrm{C/O} = 0,7$ möglich gewesen wäre, zu vermeiden. Für i-Oktan war die Messung des C/O-Verhältnisses $\mathrm{C/O} = 0,7$ nicht möglich auf Grund der zu hohen Temperatur auf der Katalysatoroberfläche, die den Katalysator beschädigt hätte. Jeder Messpunkt wurde 7 - 20 min angefahren, um die Einstellung des stationären Zustands zu gewährleisten. Der erste Messpunkt wurde jeweils 15 min gehalten, um eine Reorganisation der Katalysatoroberfläche am die Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Nachdem der stationäre Zustand für ein C/O-Verhältnis erreicht wurde, erfolgte die stationäre Bestimmung der Konzentrationen der Kraftstoffkomponenten Ethanol und i-Oktan mittels Gaschromatograph. Anschließend wurde der Gesamtfluss bestimmt, siehe Unterabschnitt 3.4.4, und schließlich das nächste C/O-Verhältnis angefahren. Am Ende einer Messreihe wurde die Sauerstoff- und um 3 s verzögert die Kraftstoffzufuhr gestoppt. Nach 3 min Wartezeit wurde für den reinen Stickstoff-Strom der Gesamtfluss bestimmt und anschließend ein kontrollierter Rußabbrand durchgeführt (siehe Unterabschnitt 3.4.5 auf Seite 25). Jede Messreihe wurde zweimal durchgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

3.4.4 Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms

Die Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms war notwendig, um aus den Messdaten aus Prozess-FT-IR und H-Sense, bei denen es sich um Volumenprozentangaben handelt, den Stoffmengenstrom der Produkte berechnen zu können. Der Gesamtfluss wurde mit der Methode des internen Standards bestimmt. Als interner Standard wur-

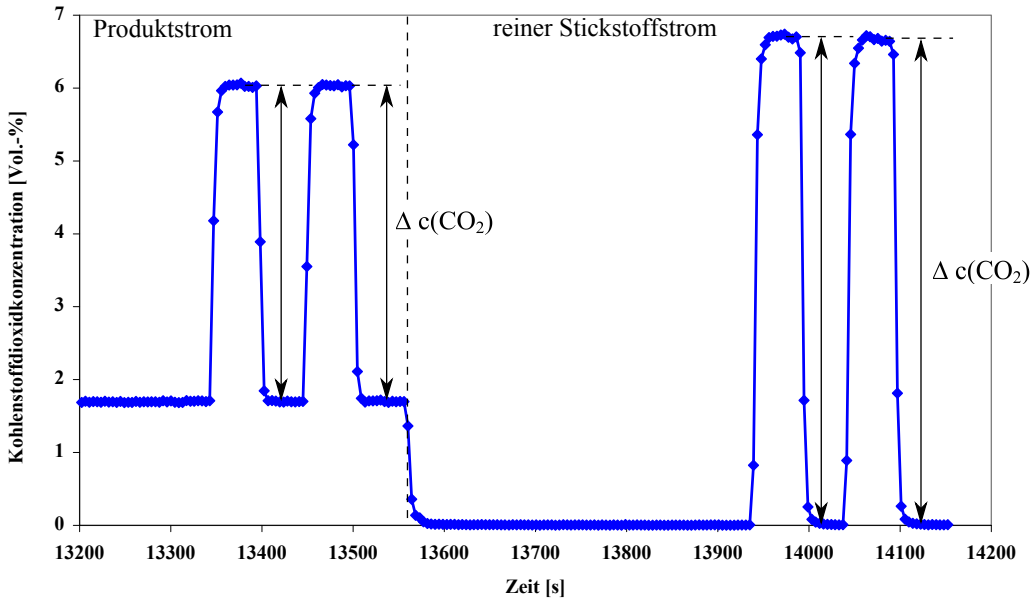


Abbildung 3.5: Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms mit der Methode des internen Standards anhand des Verlaufs der Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Prozess-FT-IR, angelehnt an Abbildung aus [19]

de ein definierter Volumenstrom ($\dot{V}(\mathrm{CO_2}) = 0,25\,\mathrm{SLPM}$) von Kohlendioxid verwendet, der dem Produktgas kurz vor dem Prozess-FT-IR zugesetzt wurde. Die Bestimmung des Gesamtflusses erfolgte immer nachdem der stationäre Zustand erreicht wurde. *Abbildung 3.5* zeigt den Verlauf der Kohlenstoffdioxid-Konzentration bei der Bestimmung des Gesamtflusses. Der interne Standard wurde zum Produktstrom hinzugegeben, wenn sich ein konstanter Wert für die Kohlenstoffdioxid-Konzentration im IR eingestellt hatte, wurde ca. 1 min gewartet um genügend Messwerte für eine Mittelwertbildung zu erhalten und anschließend wurde die Zufuhr des internen Standards wieder gestoppt. Nachdem ein konstanter Wert für die Kohlenstoffdioxidkonzentration ohne zusätzliches Kohlenstoffdioxid zu beobachten war, wurde wieder ca. 1 min gewartet, um auch hier eine Mittelwertbildung zu ermöglichen. Anschließend wurde der Vorgang des Zugebens und Entfernens des internen Standards wie eben beschrieben noch einmal wiederholt. Diese Messung des Gesamtflusses wurde auch für den reinen Stickstoffstrom durchgeführt, wie in *Abbildung 3.5* im rechten Teil der Grafik zu sehen. Aus den Mittelwerten der Kohlenstoffdioxid-Konzentration mit internem Standard ($\bar{c}_{\mathrm{mitCO_2}}$) und ohne internen Standard ($\bar{c}_{\mathrm{ohneCO_2}}$) wurde, wie in Gleichung (3.12) auf der nächsten Seite und *Abbildung 3.5* gezeigt, die Konzentrationsdifferenz ($\Delta c(\mathrm{CO_2})$) gebildet.

$$\Delta c(\mathrm{CO_2}) = \bar{c}_{\mathrm{mitCO_2}} - \bar{c}_{\mathrm{ohneCO_2}} \tag{3.12}$$

$\bar{c}_{\mathrm{mitCO_2}}$: Mittelwert der Kohlenstoffdioxid-Konzentration mit internem Standard

$\bar{c}_{\mathrm{ohneCO_2}}$: Mittelwert der Kohlenstoffdioxid-Konzentration ohne internen Standard

Mit Gleichung (3.13) konnte der Fluss ($\dot{V}_{\mathrm{ges+CO_2}}$), der sich aus dem gesuchten Gesamtstrom und dem internen Standard zusammensetzt, berechnet werden. Aus diesem Fluss konnte mit Gleichung (3.14) der gesuchte Gesamtstrom $\dot{V}_{\mathrm{ges}}$ berechnet werden.

$$\dot{V}_{\mathrm{ges+CO_2}} = \dot{V}_{\mathrm{ges}} + \dot{V}(\mathrm{CO_2}) = \frac{\dot{V}(\mathrm{CO_2})}{\Delta c(\mathrm{CO_2})} \tag{3.13}$$

$\dot{V}_{\mathrm{ges}}$: Gesamtfluss des Produktstroms

$\dot{V}(\mathrm{CO_2})$: als interner Standard zugegebener Volumenstrom von Kohlenstoffdioxid

$\dot{V}_{\mathrm{ges+CO_2}}$: Summe aus Gesamtfluss und internem Standard

$\Delta c(\mathrm{CO_2})$: Differenz der Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen

$$\dot{V}_{\mathrm{ges}} = \dot{V}_{\mathrm{ges+CO_2}} - \dot{V}(\mathrm{CO_2}) \tag{3.14}$$

Zusätzlich wurde der reine Stickstoffstrom auch mit einem Durchflussmessgerät (Definer 220; Fa. Bios) bestimmt. Mit diesem war die Bestimmung des Gesamtflusses ($\dot{V}_{298,15\mathrm{K}}$) bei 298,15 K möglich, aus dem auf den Gesamtfluss ($\dot{V}_{273,15\mathrm{K}}$) bei 273,15 K geschlossen werden konnte, siehe Gleichung (3.15).

$$\dot{V}_{273,15\mathrm{K}} = \dot{V}_{298,15\mathrm{K}} \cdot \frac{273,15\,\mathrm{K}}{298,15\,\mathrm{K}} \tag{3.15}$$

$\dot{V}_{298,15\mathrm{K}}$: mit Durchflussmessgerät bei 298,15 K bestimmter Fluss

$\dot{V}_{273,15\mathrm{K}}$: für 273,15 K berechneter Fluss

Die Bestimmung des Gesamtflusses mittels der Methode des internen Standards fand bei nicht genau bekannten Temperaturen statt. Aus diesem Grund wurde ein Korrekturfaktor nach Gleichung (3.16) für den Gesamtfluss bei reinem Stickstoffstrom $\dot{V}_{\mathrm{ges}}(\mathrm{N_2})$ berechnet. Dieser Korrekturfaktor wurde verwendet, um alle mit der Methode des internen Standards berechneten Gesamtflüsse der angefahrenen C/O-Verhältnisse zu korrigieren.

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\dot{V}_{273,15\mathrm{K}}(\mathrm{N_2})}{\dot{V}_{\mathrm{ges}}(\mathrm{N_2})} \tag{3.16}$$

$\dot{V}_{273,15\mathrm{K}}(\mathrm{N_2})$: für 273,15 K berechneter Fluss bei reinem Stickstoffstrom

$\dot{V}_{\mathrm{ges}}(\mathrm{N_2})$: berechneter Gesamtfluss bei reinem Stickstoffstrom

3.4.5 Rußabbrand

Auf dem Katalysator schied sich während der Messreihen, v.a. bei fetten Bedingungen ($C/O > 1,0$), Ruß auf der Oberfläche ab. Durch die Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche erfolgte während der Messreihe eine Deaktivierung des Katalysators, siehe auch Unterabschnitt 2.2.3 auf Seite 11. Durch die Deaktivierung ist der in den Messreihen bestimmte Umsatz der Kraftstoffkomponenten für die nacheinander angefahrenen C/O-Verhältnisse geringer als bei Messungen, bei denen mit einem regenerierten Katalysator das entsprechende C/O-Verhältnis direkt angefahren wurde, wie es bei [26] der Fall ist. Allerdings wäre ein regenerierter Katalysator beim tatsächlichen Betrieb eines CPOX-Reformers vermutlich nur beim Start gegeben. Um für jede Messreihe definierte Anfangsbedingungen zu gewährleisten, wurde nach jeder Messreihe ein kontrollierter Rußabbrand durchgeführt. Für den kontrollierten Rußabbrand wurden, bei einem Gesamtfluss von 1 SLPM, 25 Vol.-% Sauerstoff und 75 Vol.-% Stickstoff über den Katalysator geleitet. Mit dem Ofen wurde eine Temperaturrampe von 250 °C auf 700 °C mit 10 K/min gefahren. Die Temperatur wurde 5 min bei 700 °C gehalten, danach wurde der Ofen abgeschaltet. Das beim kontrollierten Rußabbrand entstandene Produktgas wurde zeitlich quantitativ im Prozess-FT-IR verfolgt. Aus den so erhaltenen Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen ist quantitative Bestimmung der während einer Messreihe abgeschiedene Menge an Ruß möglich.

3.5 Auswertung

Um die erhaltenen Messdaten miteinander vergleichen zu können, wurden die Stoffmengenströme ($\dot{n}_P$) der Produkte ausgehend von den Volumenanteilen (φ_P) am Produktstrom mit den Gleichungen (3.17) und (3.18) berechnet.

$$\dot{V}_P = \dot{V}_{ges} \cdot \varphi_P \tag{3.17}$$

$\dot{V}_P$: Volumenstrom des Produktes P

$\dot{V}_{ges}$: Gesamtfluss des Produktstroms

φ_P : Volumenanteil des Produktes P

$$\dot{n}_{\mathrm{P}} = \frac{\dot{V}_{\mathrm{P}} \cdot p}{\mathrm{R} \cdot T} \tag{3.18}$$

$\dot{n}_{\mathrm{P}}$: Stoffmengenstrom des Produktes P

p : Druck

R : ideale Gaskonstante

T : Temperatur

Zur Berechnung der Stoffmengenströme ($\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}}$, $\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}}$) der nicht umgesetzten Kraftstoffkomponenten wurden die Messdaten aus dem Gaschromatographen verwendet. Die Signale wurden den Kraftstoffkomponenten zugeordnet, integriert und die so erhaltenen Flächen mittels Kalibrierung in die Stoffmengenströme $\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}}$ und $\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}}$ umgerechnet. Diese Stoffmengenströme wurden verwendet um die Ausbeuten (Y_{P}) der Produkte zu berechnen. Dabei wurde die Ausbeute ($Y^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}}$) bezogen auf die Wasserstoff-Atome, die in den Reaktanten und im Produkt vorhanden waren, berechnet (siehe Gleichung (3.19)) und analog die Ausbeute ($Y^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}}$) bezogen auf die Kohlenstoff-Atome, die in den Reaktanten und im Produkt vorhanden waren (siehe Gleichung (3.20)). Für Produkte, die sowohl Wasserstoff-, als auch Kohlenstoff-Atome enthielten, wurden beide Ausbeuten berechnet.

$$Y^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}} = \frac{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}} \dot{n}_{\mathrm{P}}}{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}} \dot{n}(\mathrm{iOktan}) + \nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}} \dot{n}(\mathrm{EtOH})} \tag{3.19}$$

$$Y^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}} = \frac{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}} \dot{n}_{\mathrm{P}}}{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}} \dot{n}(\mathrm{iOktan}) + \nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}} \dot{n}(\mathrm{EtOH})} \tag{3.20}$$

$Y^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}}$: Ausbeute des Produkts P bezogen auf Wasserstoff-Atome

$Y^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}}$: Ausbeute des Produkts P bezogen auf Kohlenstoff-Atome

ν^{H}_{x} : Anzahl der in der Komponente x enthaltenen Wasserstoff-Atome

ν^{C}_{x} : Anzahl der in der Komponente x enthaltenen Kohlenstoff-Atome

Mit den Stoffmengenströmen ($\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}}$, $\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{Ethanol}}$) der nicht umgesetzten Reaktanten war eine Berechnung des Umsatzes der beiden Kraftstoffkomponenten möglich. Dabei wurde der Umsatz bezogen auf die in den Reaktanten enthaltenen Wasserstoff-Atome ($X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}$,$X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}$), wie in den Gleichungen (3.21) und (3.22) auf der nächsten Seite gezeigt, berechnet. Außerdem wurde der Umsatz bezogen auf die in den Reaktanten enthaltenen Kohlenstoff-Atome ($X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}$,$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}$) berechnet, wie in den Gleichungen (3.23) und (3.24) auf der nächsten Seite gezeigt.

$$X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}} = \frac{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}(\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}} - \dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}})}{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}} \tag{3.21}$$

$$X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}} = \frac{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}(\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} - \dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}})}{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}}} \tag{3.22}$$

X^{H}_{x} : Umsatz der Komponente x bezogen auf Wasserstoff-Atome

$\dot{n}^{\mathrm{in}}_{x}$: Stoffmengenstrom der Komponente x im Reaktantenstrom

$\dot{n}^{\mathrm{out}}_{x}$: Stoffmengenstrom der Komponente x im Produktstrom

$$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}} = \frac{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}(\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}} - \dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}})}{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}} \tag{3.23}$$

$$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}} = \frac{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} - \dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}}}{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}}} \tag{3.24}$$

X^{C}_{x} : Umsatz der Komponente x bezogen auf Kohlenstoff-Atome

Des Weiteren wurden die Gesamtumsätze ($X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{ges}}$,$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{ges}}$) mit den Gleichungen (3.25) und (3.26) berechnet.

$$X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{ges}} = \frac{(\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}) - (\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}})}{\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}} \tag{3.25}$$

$$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{ges}} = \frac{(\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}) - (\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{out}}_{\mathrm{iOktan}})}{\nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{EtOH}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{EtOH}} + \nu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{iOktan}}\dot{n}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{iOktan}}} \tag{3.26}$$

$X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{ges}}$: Gesamtumsatz bezogen auf Wasserstoff-Atome

$X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{ges}}$: Gesamtumsatz bezogen auf Kohlenstoff-Atome

Die Selektivitäten der Produkte wurden jeweils bezogen auf die Wasserstoff- (Gl. (3.27)) bzw. die Kohlenstoff-Atome (Gl. (3.28)), die in den Reaktanten und Produkten vorhanden waren, berechnet. Die Selektivität ist gleich der Ausbeute, wenn ein vollständiger Umsatz der Reaktanten vorliegt, wie aus Gl. (3.27) bzw. Gl. (3.28) ersichtlich ist.

$$S^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}} = \frac{Y^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}}}{X^{\mathrm{H}}_{\mathrm{ges}}} \tag{3.27}$$

$$S^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}} = \frac{Y^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}}}{X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{ges}}} \tag{3.28}$$

$S^{\mathrm{H}}_{\mathrm{P}}$: Selektivität bezogen auf Wasserstoff-Atome

$S^{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}}$: Selektivität bezogen auf Kohlenstoff-Atome

Jede Messreihe wurde zweimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die Abweichung der durchgeführten Messungen vom Mittelwert war für keine Messung größer als 2,5 %.

3.6 Fehlerbetrachtung

Die Dosierung, bei der es sich um einen essentiellen Teil der Versuchsdurchführung handelt, erfolgt mit Masseflussreglern (Fa. Bronkhorst). Durch Verwendung der Masseflussregler wird eine genaue Dosierung ermöglicht. Die für die Dosierung der gasförmigen Stoffe verwendeten Masseflussregler haben laut Hersteller eine Genauigkeit von $\pm 0,8\,\%$ vom Messwert $+ \pm 0,2\,\%$ vom Endwert. Der verwendete Flüssigdosierer hat laut Hersteller eine Genauigkeit von $\pm 1\,\%$ vom Endwert. Nach der Dosierung mit dem Flüssigdosierer erfolgt Verdünnung der flüssigen Reaktanten mit einem Stickstoffstrom und Verdampfung. Für den Prozess der Dosierung und Verdampfung der flüssigen Reaktanten entsteht ein Gesamtfehler von 2 %.
Mit Hilfe des Gesamtflusses werden die absoluten Stoffmengenströme der Komponenten im Produktstrom berechnet. Die Bestimmung des Gesamtflusses wird mit Hilfe der Methode des internen Standards durchgeführt. Die Genauigkeit der Dosierung des als internen Standards verwendeten Kohlenstoffdioxids entspricht der oben angegebenen Genauigkeit der Masseflussregler von $\pm 0,8\,\%$ vom Messwert $+ \pm 0,2\,\%$ vom Endwert). Kohlenstoffdioxid ist ebenfalls ein Produkt im CPOX-Reformer, so dass durch Schwankungen in der Kohlenstoffdioxidproduktion im Reaktor Abweichungen verursacht werden. Die Bestimmung des Gesamtflusses erfolgt für jeden stationären Zustand zweimal und aus diesen Werten wird der Mittelwert gebildet. Die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittelwert ist für keinen stationären Zustand größer als 0,1 Vol.-%. Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von unter 2,5 %.
Die Temperaturaufzeichnung wird am Katalysatoreinlass und -auslass durchgeführt. Die Genauigkeit der Thermoelemente beträgt 0,75 % vom Endwert. Der Abstand zum Katalysator variiert auf Grund der Beschaffenheit der Hitzeschilder und der Wärmeausdehnung (± 1 mm) der Thermoelemente. Aus dem variierenden Abstand der Thermoelemente zum Katalysator resultiert ein Fehler von ± 15 K bzw. von maximal 2 %.

3.7 Modifikationen der Versuchsanlage

Für die durchgeführten Untersuchungen mussten die technische Rahmenbedingungen der in [19, 23] beschriebenen Versuchsanlage modifiziert werden. Auf diese Modifikationen wird im Folgenden näher eingegangen.

3.7.1 Dichtungsmaterialien

Bei dem zwischen Tank und Flüssigdosierer verwendeten Magnetventil wurde durch den Einsatz von Ethanol als Treibstoff das Dichtungsmaterial zerstört und teilweise in den Flüssigdosierer transportiert. Ethanol verursacht auf Grund seiner Lösungsmitteleigenschaften bei vielen herkömmlichen Dichtungsmaterialien verringerte Dehnbarkeit und Zugfestigkeit, verstärktes Aufquellen und eine größere Durchlässigkeit für den Treibstoff, wie in [11] für Viton® gezeigt. Als Ersatz wurde ein Magnetventil (Gemü 52; Ventilkörperwerkstoff = PVDF; Dichtwerkstoff = PTFE; Fa. Gemü) mit einer PTFE-Dichtung, die gegen Ethanol und viele andere aggresive Medien beständig ist, verwendet. Der Flüssigdosierer wurde mehrmals mit Aceton, Ethanol und Argon gereinigt, um Fremdkörper zu entfernen. Durch diese Maßnahmen konnte ein normaler Messbetrieb erreicht werden.

3.7.2 Betrieb bei konstantem Druck

Die Versuchsanlage aus [19, 23] wurde gegen Atmosphäre ohne Pumpe betrieben, wodurch leichter Überdruck in der Versuchsanlage herrschte. Bei der Bestimmung des Gesamtflusses wurde der gesamte Produktstrom durch die Analytik geleitet, anstelle hinter dem Reaktoraustritt aufgeteilt zu werden. Der dadurch verursachte kurze Druckanstieg hatte einen Temperaturanstieg zur Folge. Bei den durchgeführten Testmessungen wurde bei mageren Bedingungen auf Grund des Temperaturanstiegs ein Schmelzen des Katalysatormaterials Cordierit beobachtet. Zur Vermeidung des Druckanstiegs wurde eine Membranpumpe in die Versuchsanlage integriert. Der Druck wurde direkt hinter dem Reaktor gemessen und mit Hilfe der Membranpumpe auf 1013 mbar reguliert. Für die durchgeführten Untersuchungen konnte auf Grund der Druckregulierung die Aufteilung des Produktstroms vermieden werden und der gesamte Produktstrom durch die Analytik geleitet werden.

3.7.3 Gesamtflussbestimmung mit Kohlenstoffdioxid

Die Bestimmung des Gesamtflusses erfolgt mit der Methode des internen Standards. In [19] wurde ein definierter Volumenstrom von Wasserstoff als internen Standard, der

direkt vor dem Sektorfeld-Massenspektrometer (H-Sense) zugegeben wurde, verwendet. Vor der H-Sense wurde Wasser aus dem Produktstrom auskondensiert und durch einen Korrekturfaktor bei der Bestimmung des Gesamtflusses berücksichtigt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgte die Bestimmung des Gesamtflusses mit Kohlenstoffdioxid als internem Standard auf Grund eines höheren Anteils von Wasser im Produktgas. Die Detektion von Kohlenstoffdioxid erfolgte im Prozess-FT-IR-Spektrometer bevor die kondensierbaren Komponenten aus dem Produktstrom entfernt wurden. Durch die Vermeidung eines Korrekturfaktors konnte eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des Gesamtflusses für die durchgeführten Untersuchungen erreicht werden.

KAPITEL

4

ERGEBNISSE

In dieser Arbeit wurden die Mischungen E 5, E 10 und E 50, sowie die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan in Messreihen von $\mathrm{C/O} = 0,7$ bis $\mathrm{C/O} = 1,6$ untersucht. Für die Mischung E 85 sind Messreihen von $\mathrm{C/O} = 0,7$ bis $\mathrm{C/O} = 1,1$ und von $\mathrm{C/O} = 1,0$ bis $\mathrm{C/O} = 1,6$ durchgeführt worden (siehe auch 3.4.3 auf Seite 21). Die Mittelwerte der jeweiligen Messreihen für die Mischung E 85 wurden getrennt in die Diagramme eingetragen, wobei die Mittelwerte für die Messreihe $\mathrm{C/O} = 0,7 - 1,1$ als „E 84,76 mager“ und die Mittelwerte der Messreihe $\mathrm{C/O} = 1,0 - 1,6$ als „E 84,76 fett“ in den Diagrammen bezeichnet werden. Die Diskussion der Messreihen für E 85 erfolgt allerdings gemeinsam. In den Legenden der Diagramme sind die aus der Charakterisierung erhaltenen Werte des Volumenanteils von Ethanol in den Mischungen angegeben. Im Text werden die Mischungen jedoch weiterhin als E 5, E 10, E 50 bzw. E 85 bezeichnet.
Die Detektion der Kohlenwasserstoffe und oxygenierten Kohlenwasserstoffe, die als Nebenprodukte in Gasphasenreaktionen und an der Katalysatoroberfläche gebildet werden, erfolgt mittels eines Prozess-FT-IR-Spektrometers. Mit diesem ist die quantitative zeitliche Verfolgung der Konzentrationen möglich. Für einige Nebenprodukte wurde bei den durchgeführten Untersuchungen bei fetten Bedingungen die in der Kalibrierung (siehe *Tabelle 3.1*) hinterlegte maximale Konzentration überschritten. Für diese Werte erfolgt eine qualitative Betrachtung. In den Diagrammen sind die Werte durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. In der Legende sind die zugehörigen Mischungsbezeichnungen jeweils in

Klammern gesetzt. Für einige Nebenprodukte konnten die Volumenanteile im Produktstrom im Prozess-FT-IR-Spektrometer auf Grund der hohen Konzentration nicht mehr erfasst werden.

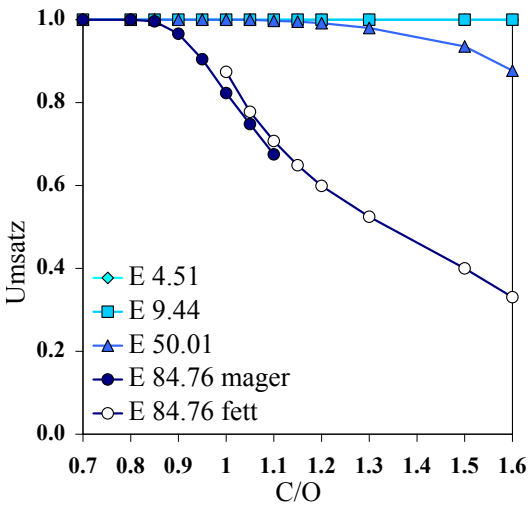
4.1 Vergleich der Mischungen

4.1.1 Umsatz

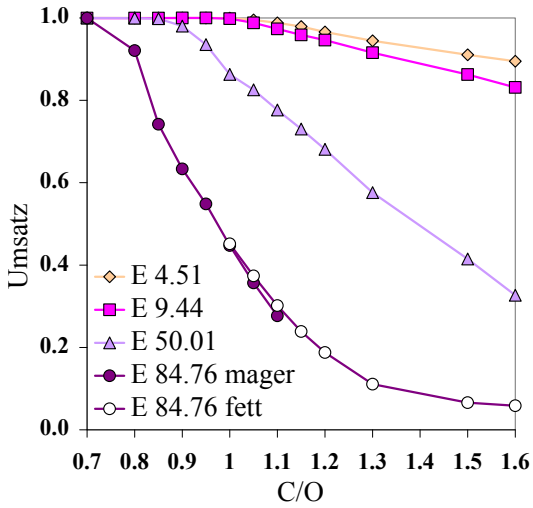
Der Umsatz der einzelnen Kraftstoffkomponenten und der Gesamtumsatz des Kraftstoffs wurden aus den Konzentrationen der Kraftstoffkomponenten im Produktstrom ermittelt, siehe Abschnitt 3.5. Die Umsätze wurden sowohl bezogen auf Kohlenstoff-Atome, als auch auf Wasserstoff-Atome berechnet. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Umsätze bezüglich der Kohlenstoff-Atome dargestellt. Für die in Bezug auf Wasserstoff-Atome erhaltenen Umsätze ist der gleiche Trend erkennbar. Aus diesem Grund wird nicht näher darauf eingegangen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.
In *Abbildung 4.1* ist der Umsatz der Kraftstoffkomponente Ethanol (a) für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 dargestellt. Der Umsatz von Ethanol ist für die Mischungen E 5 und E 10 für alle gemessenen C/O-Verhältnisse vollständig. Bei der Mischung E 50 liegt bis $\mathrm{C/O} = 1,05$ ein Umsatz von 100 % vor. Für steigende C/O-Verhältnisse fällt der Umsatz auf 88 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Ein vollständiger Umsatz liegt bei E 85 nur bis $\mathrm{C/O} = 0,8$ vor, anschließend ist ein Absinken des Umsatzes mit zunehmendem C/O-Verhältnis bis auf einen Wert von 33 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ zu beobachten. Für die Mischungen ist erkennbar, dass der Umsatz von Ethanol bei umso kleineren C/O-Verhältnissen zu sinken beginnt, je höher der Ethanolanteil in der Mischung ist. Des Weiteren nimmt der Umsatz umso stärker ab, je größer die Konzentration an Ethanol in der Mischung ist.
Der Umsatz der Kraftstoffkomponente i-Oktan ist in *Abbildung 4.1 (b)* dargestellt. Für alle Mischungen sinkt der Umsatz von i-Oktan mit steigendem C/O-Verhältnis. Die Mischungen E 5 und E 10 zeigen einen sinkenden Umsatz von i-Oktan ab $\mathrm{C/O} = 1,05$. Das Absinken des Umsatzes ist allerdings nur schwach, für $\mathrm{C/O} = 1,6$ wird für beide Mischungen immer noch ein Umsatz über 80 % beobachtet. Für die Mischung E 50 ist der Umsatz bis $\mathrm{C/O} = 0,9$ vollständig und sinkt für weiter zunehmende C/O-Verhältnisse auf einen Wert von 33 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ ab. Der Umsatz von i-Oktan ist für E 85 nur für $\mathrm{C/O} = 0,7$ vollständig, für höhere C/O-Verhältnisse fällt der Umsatz stetig ab. Bei dem größten gemessenen C/O-Verhältnis von 1,6 beträgt der Umsatz für E 85 nur 6 %. Für den Umsatz von i-Oktan sind ähnliche Trends sichtbar wie für den Umsatz von Ethanol. Je höher die Ethanolkonzentration in der Mischung, desto niedriger ist das C/O-Verhältnis,

bei dem kein vollständiger Umsatz mehr vorliegt. Des Weiteren sinkt der Umsatz von i-Oktan umso stärker, je höher der Ethanolgehalt in der Mischung ist.
Der Umsatz von Ethanol ist für die Mischung E 5 für alle gemessenen C/O-Verhältnisse vollständig, wohingegen der Umsatz von i-Oktan für dieselbe Mischung ab $\mathrm{C/O} = 1,05$ absinkt und bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ einen Wert von 90 % erreicht. Bei der Mischung E 10 ist der Umsatz von Ethanol ebenfalls für alle untersuchten C/O-Verhältnisse vollständig, während der Umsatz von i-Oktan ab $\mathrm{C/O} = 1,05$ abnimmt. Für E 50 sinkt der Umsatz sowohl für Ethanol, als auch für i-Oktan. Allerdings ist der Umsatz für Ethanol noch bis $\mathrm{C/O} = 1,05$ vollständig, für i-Oktan nur bis $\mathrm{C/O} = 0,9$. Für das höchste untersuchte C/O-Verhältnis $\mathrm{C/O} = 1,6$ werden die Werte 88 % für Ethanol und 33 % für i-Oktan erhalten, so dass eine stärkere Abnahme des Umsatzes für i-Oktan im Vergleich zu Ethanol beobachtet wird. Bei E 85 sinkt der Umsatz von Ethanol bis $\mathrm{C/O} = 1,6$ auf einen Wert von 33 %, der Umsatz von i-Oktan fällt für das gleiche C/O-Verhältnis auf einen Wert von 6 %. Für alle untersuchten Mischungen und C/O-Verhältnisse ist zu beobachten, dass der Umsatz von Ethanol bei gleichem C/O-Verhältnis höher ist als der Umsatz von i-Oktan.

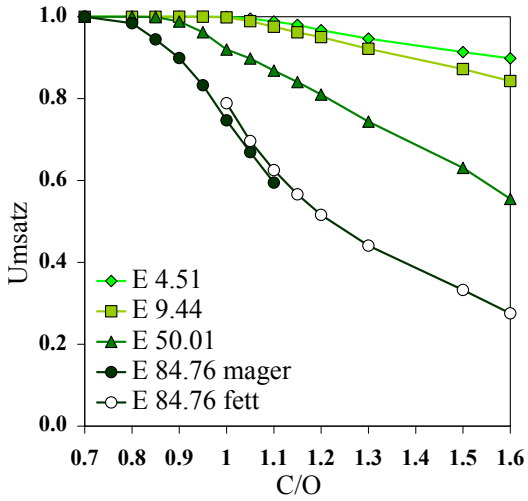
Der Gesamtumsatz ist in *Abbildung 4.1 (c)* gezeigt. Mit steigendem C/O-Verhältnis sinkt der Gesamtumsatz für alle Mischungen. Werden die Gesamtumsätze der Mischungen miteinander verglichen, wird beobachtet, dass bei gleichem C/O-Verhältnis der Gesamtumsatz in der Reihenfolge E 5 > E 10 > E 50 > E 85 abnimmt. Das kleinste C/O-Verhältnis bei dem kein vollständiger Umsatz mehr vorliegt ist für E 5 $\mathrm{C/O} = 0,95$, für E 10 $\mathrm{C/O} = 1,0$, für E 50 $\mathrm{C/O} = 0,9$ und für E 85 $\mathrm{C/O} = 0,8$. Der Gesamtumsatz beginnt demnach bei niedrigeren C/O-Verhältnissen zu sinken, je höher der Ethanolanteil in der Mischung ist.



(a) Umsatz von Ethanol



(b) Umsatz von i-Oktan



(c) Gesamtumsatz

Abbildung 4.1: Umsatz von Ethanol (a), i-Oktan (b) und Gesamtumsatz (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85

4.1.2 Temperaturverlauf

Der Temperaturverlauf am Katalysatorauslass ist für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 in *Abbildung 4.2* dargestellt. Für die Mischung mit dem geringsten Ethanolanteil, E 5, sinkt die Temperatur mit steigendem C/O-Verhältnis. Eine steile Abnahme der Temperatur von $T = 1184\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ auf $T = 871\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,1$ ist zu beobachten. Für weiter zunehmende C/O-Verhältnisse sinkt die Temperatur auf $T = 851\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Für die Mischung E 10 fällt die Temperatur von $T = 1157\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ auf $T = 804\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,1$, für höhere C/O-Verhältnisse bleibt die Temperatur konstant. Der Verlauf der Temperatur für die Mischung E 50 unterscheidet sich von den bei-

den vorher besprochenen Mischungen. Eine Abnahme der Temperatur von $T = 995\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ um $\Delta T = 220\,\mathrm{K}$ bis $\mathrm{C/O} = 1,05$ ist zu erkennen, allerdings durchläuft die Temperatur bei fetten Bedingungen ein lokales Maximum von $T = 780\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,2$. Bei weiter steigendem C/O-Verhältnis sinkt die Temperatur wieder ab, bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ wird eine Temperatur von $T = 750\,°\mathrm{C}$ erreicht. Ein vergleichbarer Verlauf der Temperatur wird für die Mischung E 85 erhalten. Die Anfangstemperatur liegt bei $T = 847\,°\mathrm{C}$. Das Absinken der Temperatur erfolgt bis $\mathrm{C/O} = 0,8$ auf einen Wert von $T = 747\,°\mathrm{C}$. Ein lokales Maximum von $T = 779\,°\mathrm{C}$ tritt für E 85 bei $\mathrm{C/O} = 0,95$ auf. Mit weiter zunehmendem C/O-Verhältnis nimmt die Temperatur bis auf einen Wert von $T = 487\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ ab.
Werden die Werte der Temperatur bei gleichem C/O-Verhältnis verglichen, sinkt die Temperatur in der Reihenfolge E 5 > E 10 > E 50 > E 85, somit mit steigender Ethanolkonzentration in der Mischung. Eine Ausnahme bildet die Temperatur am lokalen Maximum, für die gilt E 50 ≈ E 85. Die Anfangstemperatur sinkt mit steigendem Ethanolgehalt in der Mischung von 1185 °C für E 5 auf 850 °C für E 85.

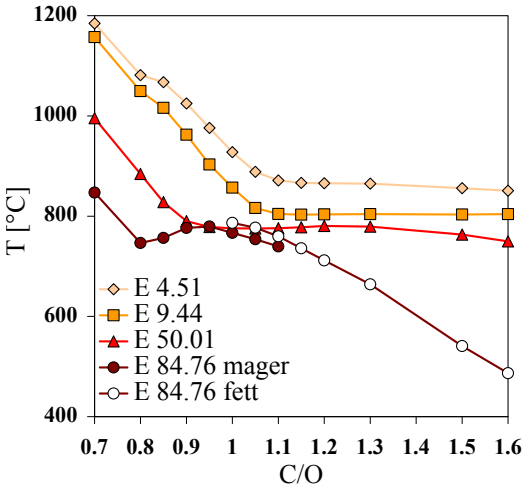


Abbildung 4.2: Temperaturverlauf am Katalysatorauslass für E 5, E 10, E 50 und E 85

4.1.3 Selektivität der Hauptprodukte

Die Selektivität der Produkte, die im Folgenden betrachtet wird, wird mit Gleichung (3.27) bezogen auf Wasserstoff-Atome bzw. mit Gleichung (3.28) auf Kohlenstoff-Atome berechnet. Aus der Selektivität zu einem Produkt kann auf den Anteil an Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atomen der umgesetzten Edukte geschlossen werden, der in die jeweiligen Produktmoleküle überführt worden ist [19]. Beispielsweise bedeutet eine Selektivität von 80 % zu molekularem Wasserstoff, dass molekularer Wasserstoff aus 80 % der Wasserstoff-Atome des umgesetzten Kraftstoffs gebildet wird.

Wasserstoff

Die Selektivität des Hauptprodukts Wasserstoff ist in *Abbildung 4.3 (a)* für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 gezeigt. Die Selektivität zu Wasserstoff steigt mit zunehmendem C/O-Verhältnis für alle Mischungen außer E 85 an, durchläuft ein Maximum und sinkt danach stetig ab. Das Maximum wird bei E 5 bei $\mathrm{C/O} = 1,05$ mit 83 %, bei E 10 bei $\mathrm{C/O} = 0,95$ mit 89 % und bei E 50 bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ mit 87 % erreicht. Für E 85 wird die höchste Selektivität mit einem Wert von 82 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ erhalten. Der Verlauf der Selektivität zu Wasserstoff zeigt bei der Mischung E 85 eine Abnahme der Selektivität mit steigendem C/O-Verhältnis. Beim Vergleich der C/O-Verhältnisse, bei denen bei den Mischungen E 5, E 10 und E 50 das Maximum der Selektivität zu Wasserstoff auftritt, wird deutlich, dass sich das Maximum der Selektivität für einen steigenden Ethanolanteil in der Mischung zu kleineren C/O-Verhältnissen verschiebt.
Der Vergleich der Werte der Selektivität zu Wasserstoff zeigt, dass die Selektivität von Wasserstoff bei der Mischung E 10 für alle C/O-Verhältnisse höher ist, als die bei der Mischung E 5. Die Werte der Maxima der Selektivität zu Wasserstoff sinken in der Reihenfolge E 10 > E 50 > E 5 > E 85.

Kohlenstoffmonoxid

Die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid ist in *Abbildung 4.3 (b)* dargestellt. Für die Mischung E 5 werden mit steigendem C/O-Verhältnis zwei Maxima durchlaufen, das erste bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ mit 81 %, das zweite bei $\mathrm{C/O} = 1,0$ mit 79 %. Mit weiter zunehmendem C/O-Verhältnis sinkt die Selektivität von Kohlenstoffmonoxid für die Mischung E 5 stetig bis auf einen Wert von 46 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Ein vergleichbarer Verlauf ist für die Mischung E 10 zu beobachten. Die Maxima liegen für E 10 bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ und $\mathrm{C/O} = 0,95$, wobei eine Selektivität von 83 % bzw. 82 % erreicht wird. Bei der Mischung E 50 wird mit steigendem C/O-Verhältnis nur ein Maximum bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ mit einem Wert von 83 % durchlaufen. Im Gegensatz zu den anderen Mischungen zeigt die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid für die Mischung E 85 kein Maximum, sondern ausgehend von 75 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ nur eine monotone Abnahme mit steigendem C/O-Verhältnis auf 9 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Werden die C/O-Verhältnisse, bei denen die Maxima der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid auftreten, verglichen, ist das Maximum für eine höhere Ethanolkonzentration in der Mischung zu kleineren C/O-Verhältnissen verschoben.
Beim Vergleich der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid für die untersuchten Mischungen ist zu erkennen, dass die Selektivität für die Mischung E 10 für alle C/O-Verhältnisse größer ist als für die Mischung E 5. Aus dem Vergleich der maximalen Werte der

Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid ergibt sich E 50 $\approxeq$ E 10 > E 5 >E 85.

Als weitere Hauptprodukte werden Wasser und Kohlenstoffdioxid betrachtet, deren Selektivitäten in *Abbildung 4.3 (c)* bzw. *(d)* gezeigt werden.

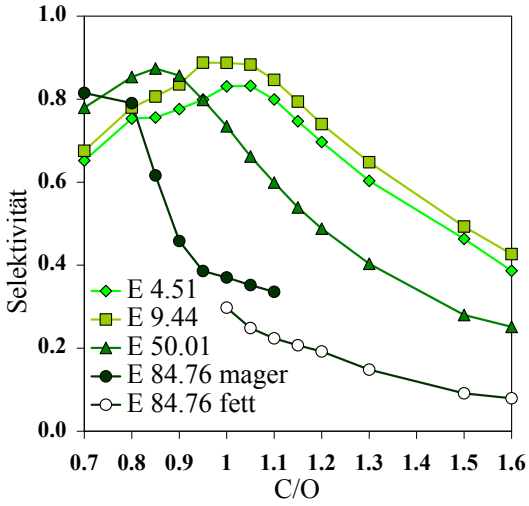
Wasser

Die Selektivität zu Wasser zeigt für alle Mischungen ein globales Minimum.
Das Minimum der Selektivität zu Wasser liegt für die Mischungen E 5 und E 10 bei $\mathrm{C/O} = 1,1$ mit 7 % bzw. 5 %, für E 50 bei $\mathrm{C/O} = 0,9$ mit 12 % und für E 85 bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ mit 19 %. Für die Mischung E 85 ist bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ noch ein lokales Minimum von 44 % vorhanden. Der Verlauf der Selektivität zu Wasser ist für alle Mischungen vergleichbar und ist mit steigendem Ethanolgehalt in der Mischung zu kleineren C/O-Verhältnissen verschoben.
Werden die Werte der Selektivität zu Wasser für die einzelnen Mischungen miteinander verglichen, liegen die Werte für die Mischung E 10 für alle C/O-Verhältnisse unter den Werten für die Mischung E 5. Der Wert des Minimums der Selektivität zu Wasser sinkt für die Mischungen in der Reihenfolge E 85 > E 50 > E 5 > E 10.

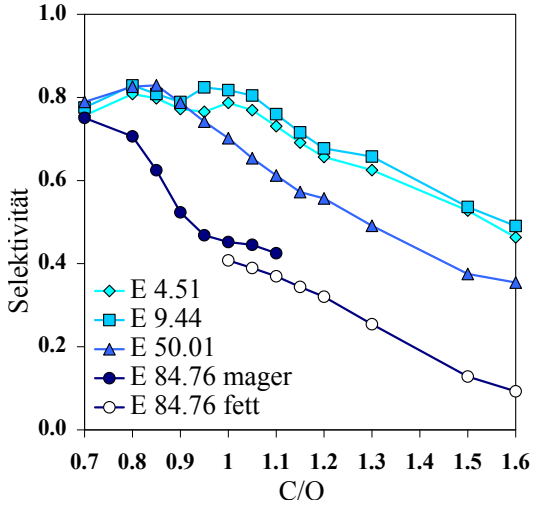
Kohlenstoffdioxid

Die Selektivität von Kohlenstoffdioxid ist in *Abbildung 4.3 (d)* dargestellt. Für die Mischung E 5 ist bis $\mathrm{C/O} = 1,05$ eine starke Abnahme der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid von 19 % auf 5 % zu sehen, bei weiter steigendem C/O-Verhältnis ist nur eine geringe Abnahme um weniger als 0,5 % zu beobachten. Bei den Mischungen E 10, E 50 und E 85 sinkt mit steigendem C/O-Verhältnis die Kohlenstoffdioxidselektivität ab, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an. Für die Mischung E 10 ist das Minimum von 5 % bei $\mathrm{C/O} = 1,05$ zu beobachten. Der Anstieg der Selektivität für $\mathrm{C/O} > 1,05$ ist nur sehr schwach ausgeprägt, der Unterschied beträgt nur 1 % zwischen dem Wert am Minimum und dem Wert beim größten gemessenen C/O-Vehältnis 1,6. Für die Mischung E 50 wird bei $\mathrm{C/O} = 1,15$ ein minimaler Wert von 9 % erhalten, bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ wird ein Wert von 13 % erreicht. Bei E 85 tritt eine minimale Selektivität zu Kohlenstoffdioxid von 11 % bei $\mathrm{C/O} = 0,9$ auf. Mit steigendem C/O-Verhältnis nimmt für E 85 die Selektivität bis $\mathrm{C/O} = 1,3$ auf einen Wert von 15 % zu, bei $\mathrm{C/O} > 1,3$ ist ein Absinken um etwas mehr als 1 % zu erkennen.
Der Anstieg der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid zeigt nach Durchlaufen des Minimums mit steigendem C/O-Verhältnis eine umso größere Zunahme, je höher der Ethanolanteil in der Mischung ist.

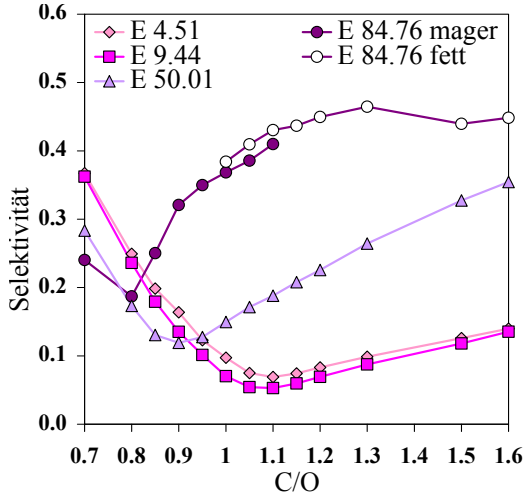
Die Werte der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid sind für die Mischungen E 5 und E 10 sehr ähnlich. Erst nachdem das Minimum der Selektivität bei $C/O = 1,05$ für die Mischung E 10 durchlaufen wurde, sind die Werte für die Mischung E 10 für die entsprechenden C/O-Verhältnisse höher als für die Mischung E 5. Der minimale Wert der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid liegt für die Mischungen E 5 und E 10 bei 5 %, für E 50 bei 9 % und für E 85 bei 11 %. Der Vergleich der Werte am Minimum zeigt einen Anstieg der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid am Minimum mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung.



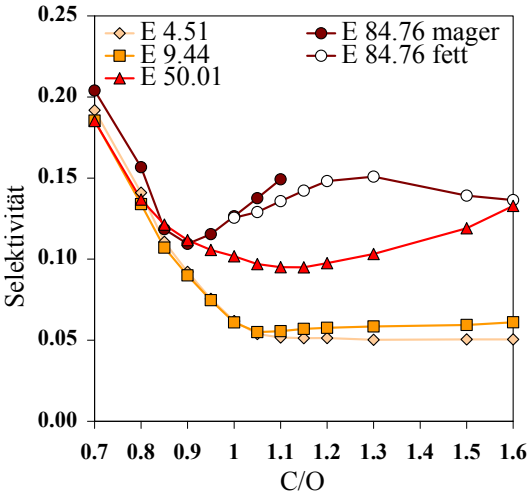
(a) Selektivität zu Wasserstoff



(b) Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid



(c) Selektivität zu Wasser

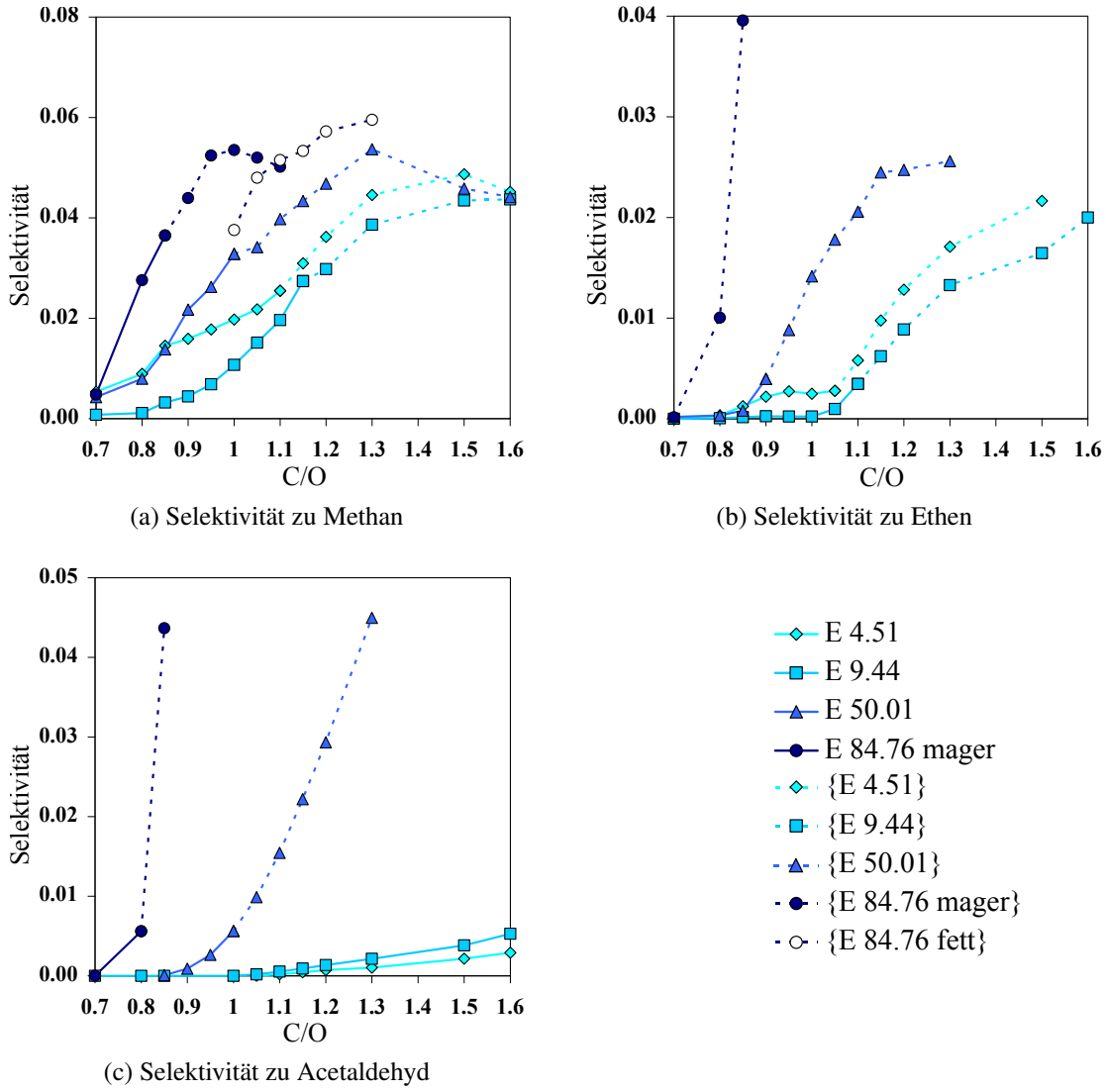


(d) Selektivität zu Kohlenstoffdioxid

Abbildung 4.3: Selektivität zu Wasserstoff (a), Kohlenstoffmonoxid (b) (bezogen auf Kohlenstoff-Atome), Wasser (c) und Kohlenstoffdioxid (d) jeweils bezüglich der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome für E 5, E 10, E 50 und E 85

4.1.4 Selektivität der Nebenprodukte

Die Nebenprodukte sind Kohlenwasserstoffe und oxygenierte Kohlenwasserstoffe, die sowohl in der Gasphase als auch auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden, siehe Unterkapitel 2.2 auf Seite 8.



(a) Selektivität zu Methan

(b) Selektivität zu Ethen

(c) Selektivität zu Acetaldehyd

Abbildung 4.4: Selektivität zu Methan (a), Ethen (b) und Acetaldehyd (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85

Methan

Die Selektivität zu Methan ist in *Abbildung 4.4 (a)* dargestellt. Der Unterschied von 1,6 % in der Selektivität zu Methan für die Messreihen E 84,76 mager und E 84,76 fett bei $C/O = 1,0$ ist durch die unterschiedliche Verkokung des Katalysators zu erklären.

Für die Messreihe E 84,76 mager liegt durch die vorher vermessenen C/O-Verhältnisse ein teilweise verkokter Katalysator vor, für die Messreihe E 84,76 fett ist $\mathrm{C/O} = 1,0$ das erste vermessene C/O-Verhältnis, so dass sich die Kohlenstoffablagerung auf der Katalysatoroberfläche erst ausbildet. Unterschiede auf Grund der Verwendung eines regenerierten oder verkokten Katalysators sind in Voruntersuchungen für reines Ethanol beobachtet worden [26].
Die Selektivität zu Methan nimmt für alle Mischungen mit steigendem C/O-Verhältnis zu. Für die Mischung E 10 wird bei $\mathrm{C/O} = 0,7$, dem kleinsten gemessenen C/O-Verhältnis, eine Selektivität zu Methan von 0 % beobachtet. Für die anderen untersuchten Mischungen wird bei dem gleichen C/O-Verhältnis eine Selektivität von 0,5 % erhalten. Wird der Bereich zwischen $\mathrm{C/O} = 0,9$ und $\mathrm{C/O} = 1,3$ betrachtet, zeigt sich bei jeweils gleichem C/O-Verhältnis ein Anstieg der Selektivität in der Reihenfolge E 10 < E 5 < E 50 < E 85. Außer für die Mischung E 85 sinkt die Selektivität bei hohen C/O-Verhältnissen wieder auf 4,5 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$.

Ethen

Von den gebildeten olefinische Spezies wird die Selektivität zu Ethen, die in *Abbildung 4.4 (b)* dargestellt ist, untersucht. Die Selektivität zu Ethen steigt für alle Mischungen mit zunehmendem C/O-Verhältnis. Die Mischung E 5 zeigt einen Anstieg von 0,1 % bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ zu 0,3 % bei $\mathrm{C/O} = 1,05$. Für weiter steigende C/O-Verhältnisse nimmt die Selektivität deutlich bis auf einen Wert von 2,2 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ zu. Für die Mischung E 10 beginnt ab $\mathrm{C/O} = 1,05$ ein Anstieg der Selektivität bis auf einen Wert von 2,0 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Bei der Mischung E 50 ist der Anstieg der Selektivität ab $\mathrm{C/O} = 0,85$ zu beobachten, mit weiter steigendem C/O-Verhältnis nimmt die Selektivität bis auf 2,6 % bei $\mathrm{C/O} = 1,3$ zu. Der Anstieg der Selektivität beginnt für die Mischung E 85 bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ mit 1,0 %. Für weiter steigende C/O-Verhältnisse ist ein steiler Anstieg zu erkennen, so beträgt der Wert der Selektivität bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ bereits 4,0 %.
Beim Vergleich der Selektivität zu Ethen für die Mischungen ist zu erkennen, dass das C/O-Verhältnis, bei dem die Selektivität zu Ethen zu steigen beginnt, in der Reihenfolge E 10 > E 5 $\approxeq$ E 50 > E 85 abnimmt. Bei gleichem C/O-Verhältnis ist ein Anstieg der Selektivität in der Reihenfolge E 10 < E 5 < E 50 < E 85 zu beobachten.

Acetaldehyd

Stellvertretend für Spezies mit einer Carbonyl-Funktion wird die in *Abbildung 4.4 (c)* gezeigte Selektivität zu Acetaldehyd betrachtet. Ein Anstieg der Selektivität zu Acetaldehyd mit steigendem C/O-Verhältnis ist für alle Mischungen zu erkennen. Für die Mischungen

E 5 und E 10 ist für alle C/O-Verhältnisse nur eine geringe Selektivität zu Acetaldehyd zu beobachten. Der höchste Wert der Selektivität beträgt 0,3 % für E 5 und 0,5 % für E 10 jeweils bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Die Mischung E 50 zeigt ab $\mathrm{C/O} = 0,9$ einen Anstieg der Selektivität bis auf 4,5 % bei $\mathrm{C/O} = 1,3$. Für die Mischung E 85 beginnt die Zunahme der Selektivität bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ und steigt mit zunehmendem C/O-Verhältnis weiter an. Eine Selektivität zu Acetaldehyd von 4,4 % wird bereits bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ erreicht.
Aus dem Vergleich der für die einzelnen Mischungen erhaltenen Selektivitäten zu Acetaldehyd ergibt sich, dass die Selektivität bei gleichem C/O-Verhältnis in der Reihenfolge E 5 < E 10 < E 50 < E 85 ansteigt. Die Selektivität zu Acetaldehyd ist demnach bei gleichem C/O-Verhältnis umso höher, je höher der Ethanolanteil in der Mischung ist. Des Weiteren verringert sich das C/O-Verhältnis, bei dem der Anstieg der Selektivität zu Acetaldehyd beginnt, mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung.

4.2 Vergleich der Mischungen mit den Reinstoffen Ethanol und i-Oktan

Zusätzlich zur Untersuchung der Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 wurden Messreihen mit den Reinstoffen Ethanol und i-Oktan durchgeführt. Das Verhalten der Reinstoffe wird im Folgenden mit dem Verhalten der Mischungen verglichen. Für den Vergleich der Mischungen mit den Reinstoffen Ethanol und i-Oktan wurde für die Messreihen E 84,76 mager und E 84,76 fett für die drei sich überlappenden C/O-Verhältnisse $\mathrm{C/O} = 1,0 - 1,1$ der Mittelwert gebildet, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Die Abweichung vom Mittelwert war für keine Messreihe größer als 8 %. Der Verlauf der einzelnen Messreihen E 84,76 mager bzw. fett ist in den *Abbildungen 4.1* bis *4.2* zu sehen.

4.2.1 Umsatz

Die *Abbildung 4.5* zeigt den Gesamtumsatz für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 und den Umsatz für die Messreihen, bei denen reines i-Oktan bzw. reines Ethanol als Kraftstoff verwendet wurde. Der Umsatz von reinem i-Oktan ist bis $\mathrm{C/O} = 1,0$ vollständig, für weiter zunehmende C/O-Verhältnisse sinkt der Umsatz bis auf einen Wert von 86 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$. Der Verlauf des Umsatzes von reinem i-Oktan ist vergleichbar mit dem Verlauf des Gesamtumsatzes der Mischung E 10. Die Mischung E 5 zeigt ab $\mathrm{C/O} = 1,05$ für alle C/O-Verhältnisse einen höheren Gesamtumsatz als reines i-Oktan. Der Umsatz von reinem Ethanol ist bis $\mathrm{C/O} = 0,8$ vollständig und sinkt bis auf einen

Wert von 17 % für $\mathrm{C/O} = 1,6$ ab.
Der Verlauf des Umsatzes von reinem Ethanol ist analog dem Verlauf des Gesamtumsatzes der Mischung E 85. Allerdings ist für reines Ethanol der Umsatz zwischen $\mathrm{C/O} = 0,8$ und $\mathrm{C/O} = 1,15$ höher und für $\mathrm{C/O} > 1,15$ niedriger als der Gesamtumsatz von E 85. Wird der Gesamtumsatz für alle untersuchten Mischungen und Reinstoffe für fette Bedingungen betrachtet, sinkt der Gesamtumsatz in der Reihenfolge E 5 > E 10 ≈ reines i-Oktan > E 50 > E 85 > reines Ethanol.

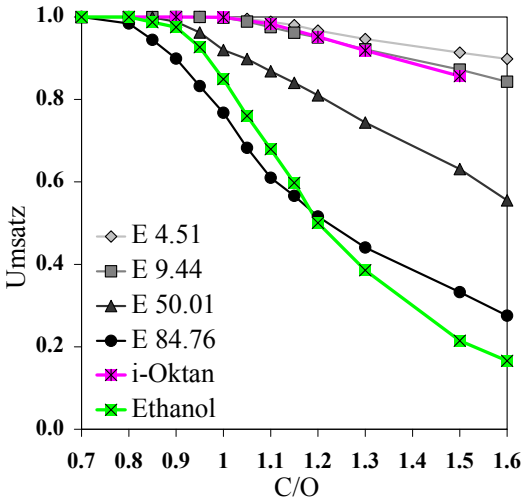


Abbildung 4.5: Gesamtumsatz für E 5, E 10, E 50 und E 85 und für die Reinstoffe i-Oktan und Ethanol (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome)

4.2.2 Temperaturverlauf

Der Verlauf der Temperatur am Katalysatorauslass für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe i-Oktan und Ethanol ist in *Abbildung 4.6* dargestellt. Die Temperatur sinkt für reines i-Oktan von $T = 1045\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ steil bis $T = 788\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,1$ ab, mit weiter steigendem C/O-Verhältnis nimmt die Temperatur nur noch um $\Delta T = 23\,\mathrm{K}$ ab. Die Werte der Temperatur sind bei $\mathrm{C/O} < 1,1$ analog für reines i-Oktan und die Mischung E 10. Bei weiter steigenden C/O-Verhältnissen sinkt die Temperatur für reines i-Oktan ab auf $T = 765\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 1,5$, während die Temperatur für die Mischung E 10 nahezu konstant bei $T = 804\,°\mathrm{C}$ für $\mathrm{C/O} \geq 1,1$ bleibt. Bei $\mathrm{C/O} = 1,3$ ist die Temperatur für reines i-Oktan mit 770 °C vergleichbar mit der Temperatur für die Mischung E 50.
Für reines Ethanol ist eine Temperatur von $T = 757\,°\mathrm{C}$ bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ zu beobachten. Mit steigendem C/O-Verhältnis sinkt die Temperatur für reines Ethanol auf ein lokales Minimum von 598 °C bei $\mathrm{C/O} = 0,95$, für weiter steigende C/O-Verhältnisse ist ein schwach ausgeprägtes lokales Maximum bei $\mathrm{C/O} = 1,05$ von $T = 610\,°\mathrm{C}$ und für

$C/O > 1,05$ ein Absinken der Temperatur bis auf $T = 414\,°C$ bei $C/O = 1,6$ zu erkennen. Dieser Verlauf der Temperatur gleicht dem Verlauf der Temperatur für die Mischung E 85. Allerdings ist das lokale Maximum für reines Ethanol um $\Delta C/O = 0,1$ zu höheren C/O-Verhältnissen verschoben im Vergleich zu E 85. Zusätzlich ist für reines Ethanol zwischen lokalem Minimum und lokalem Maximum eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 12\,K$, für E 85 ein Wert von $\Delta T = 32\,K$ zu beobachten.
Wird der Temperaturverlauf am Katalysatorauslass für magere Bedingungen für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe verglichen, ist ein Absinken der Temperatur in der Reihenfolge E 5 > E 10 ≈ reines i-Oktan > E 50 > E 85 > reines Ethanol zu beobachten. Die Temperatur liegt für die Mischungen nicht zwischen der Temperatur für i-Oktan und Ethanol.

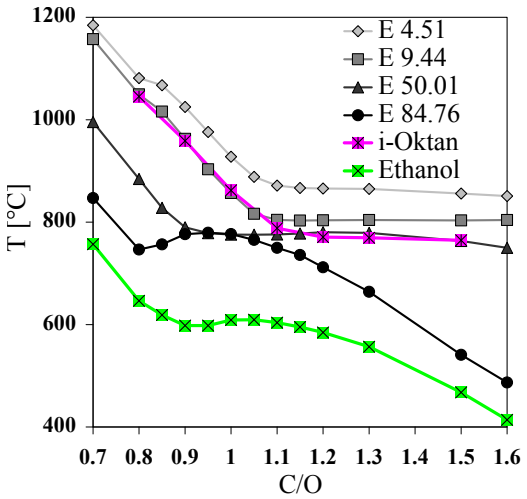


Abbildung 4.6: Temperaturverlauf am Katalysatorauslass für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe i-Oktan und Ethanol

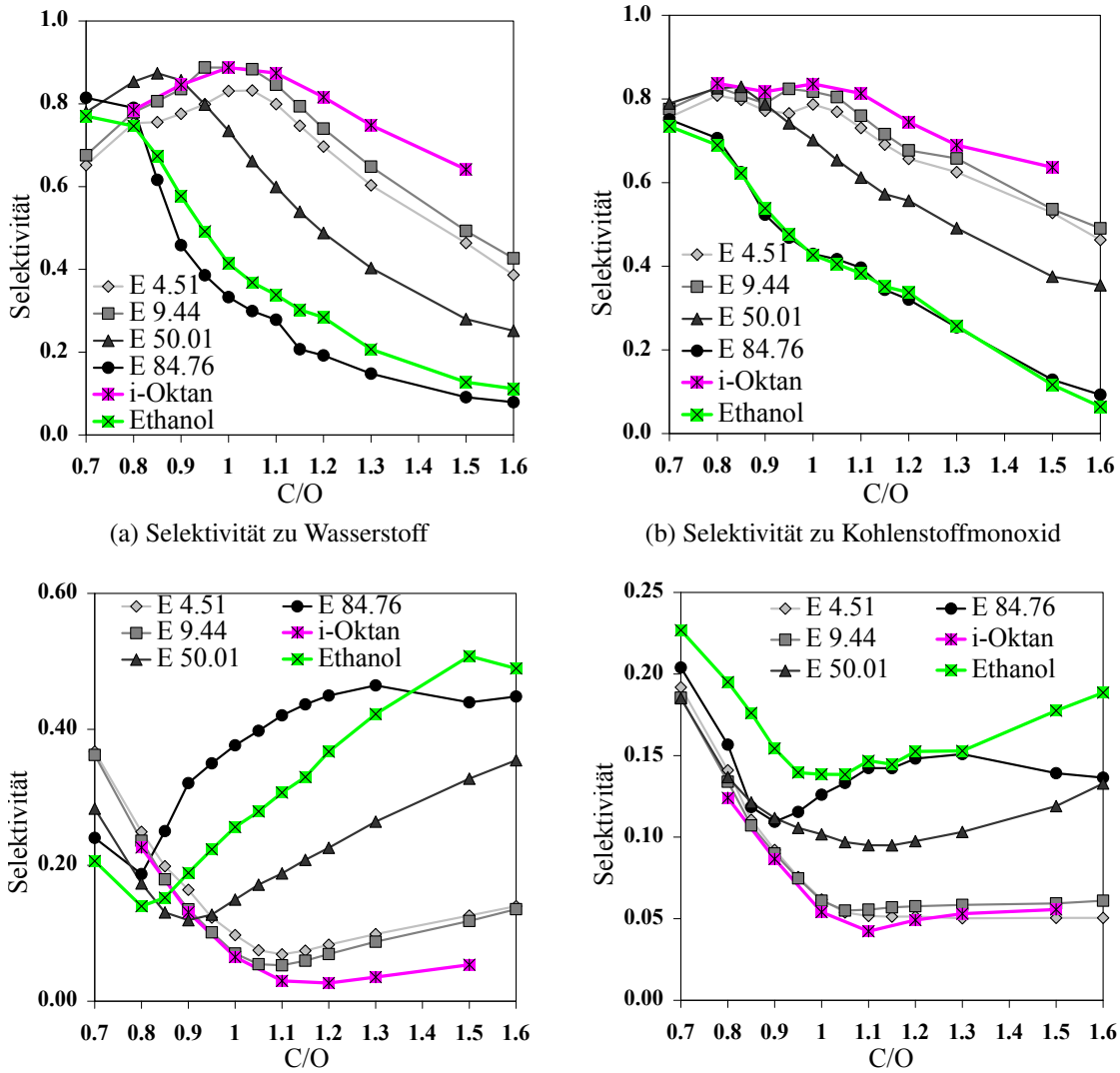
4.2.3 Selektivität der Hauptprodukte

In *Abbildung 4.7* sind die Selektivitäten der Hauptprodukte der Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 und der Reinstoffe Ethanol und i-Oktan gezeigt.

Wasserstoff

Die Selektivität zu Wasserstoff ist in *Abb. 4.7 (a)* dargestellt. Die Selektivität steigt für reines i-Oktan mit zunehmenden C/O-Verhältnis an, durchläuft ein Maximum von 89 % bei $C/O = 1,0$ und sinkt mit steigendem C/O-Verhältnis auf einen Wert von 64 % bei $C/O = 1,5$ ab. Die Maximalwerte der Selektivität sind für reines i-Oktan und die Mischung E 10 vergleichbar, wenn auch um $\Delta C/O = 0,05$ verschoben. Für $C/O > 1,0$ sinkt die Selektivität stärker für E 10 als für reines i-Oktan. Bei $C/O = 1,5$ beträgt die

Selektivität für reines i-Oktan 64 %, während für E 10 nur 49 % Selektivität zu Wasserstoff bei dem gleichen C/O-Verhältnis erreicht werden.
Für reines Ethanol nimmt die Selektivität zu Wasserstoff mit steigendem C/O-Verhältnis ausgehend von 77 % bei $C/O = 0,7$ stetig bis auf einen Wert von 11 % bei $C/O = 1,6$ ab. Der Verlauf der Selektivität für reines Ethanol ist vergleichbar mit dem Verlauf der Selektivität für E 85.
Werden die Werte der Maxima der Selektivität zu Wasserstoff verglichen, sinken die Werte in der Reihenfolge reines i-Oktan $\approxeq$ E 10 > E 50 > E 5 > E 85 > reines Ethanol.



(a) Selektivität zu Wasserstoff

(b) Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid

(c) Selektivität zu Wasser

(d) Selektivität zu Kohlenstoffdioxid

Abbildung 4.7: Selektivität zu Wasserstoff (a), Kohlenstoffmonoxid (b), Wasser (c) und Kohlenstoffdioxid (d) jeweils bezogen auf Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan

Kohlenstoffmonoxid

Bei der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid, die in *Abbildung 4.7 (b)* gezeigt ist, verlaufen die Werte für reines i-Oktan analog zu denen der Mischungen E 5 und E 10. Es werden ebenfalls zwei Maxima der Selektivität beobachtet. Beide Maxima zeigen eine Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid von 84 %, das erste Maximum tritt bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ auf, das zweite bei $\mathrm{C/O} = 1,0$. Das lokale Minimum zwischen den beiden Maxima bei $\mathrm{C/O} = 0,9$ zeigt für reines i-Oktan eine um 2 % niedrigere Selektivität. Für die Mischung E 5 bzw. E 10 ist die Selektivität am lokalen Minimum um 3 % bzw. 4 % geringer als bei den Maxima. Das lokale Minimum der Selektivität ist umso ausgeprägter, je höher der Ethanolgehalt in der Mischung. Die maximalen Werte der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid für reines i-Oktan liegen mit 84 % im gleichen Bereich wie die Werte für die Mischung E 10.
Die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid sinkt für reines Ethanol ausgehend von 73 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ stetig auf 6 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$. Für reines Ethanol weicht der Verlauf der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid für alle C/O-Verhältnisse um weniger als 3 % vom Verlauf für die Mischung E 85 ab. Für die anderen Produkte ist die Abweichung zwischen reinem Ethanol und E 85 größer als 3 %.
Bei fetten Bedinungen ist ein Absinken der Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid in der Reihenfolge reines i-Oktan > E 10 > E 5 > E 50 > E 85 $\approxeq$ reines Ethanol zu beobachten.

Wasser

Die Selektivität zu Wasser ist in *Abbildung 4.7 (c)* dargestellt. Für reines i-Oktan wird ausgehend von 23 % bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ ein Absinken der Selektivität zu Wasser auf 3 % bei $\mathrm{C/O} = 1,2$ beobachtet. Für $\mathrm{C/O} > 1,2$ ist ein Anstieg der Selektivität auf 5 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ zu erkennen. Von $\mathrm{C/O} = 0,8$ bis $\mathrm{C/O} = 1,0$ wird für reines i-Oktan ein analoger Verlauf zur Mischung E 10 erhalten. Für $\mathrm{C/O} > 1,0$ ist für die Mischung E 10 ein stärkerer Anstieg bis auf 12 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ im Vergleich zu 5 % bei reinem i-Oktan zu erkennen.
Bei reinem Ethanol nimmt die Selektivität von 21 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ ab auf 14 % bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ und steigt für zunehmende C/O-Verhältnisse bis auf 51 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$. Bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ sinkt die Selektivität im Vergleich zu $\mathrm{C/O} = 1,5$ um 2 % ab. Die Selektivität zu Wasser zeigt einen analogen Verlauf für die Mischung E 85 und reines Ethanol.
Werden die Minima der Selektivität zu Wasser für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe verglichen, steigt die Selektivität in der Reihenfolge reines i-Oktan < E 10 < E 5 < E 50 < reines Ethanol < E 85.

Kohlenstoffdioxid

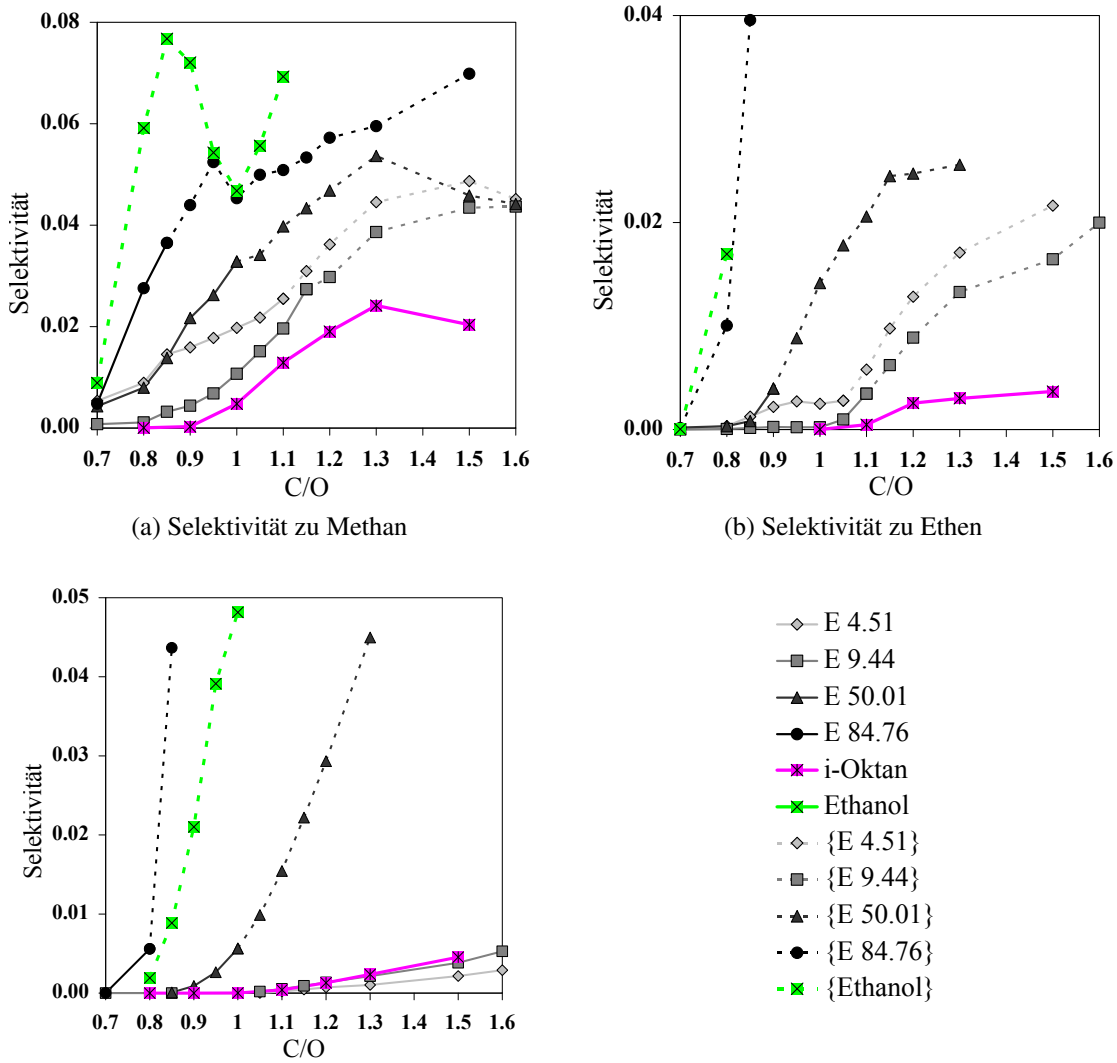
In *Abbildung 4.7 (d)* ist die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid gezeigt. Die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid sinkt für reines i-Oktan von 12 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ bis zu einem minimalen Wert von 4 % bei $\mathrm{C/O} = 1,1$. Bei weiter zunehmendem C/O-Verhältniss steigt die Selektivität bis auf 6 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$. Ein analoger Verlauf ist für die Mischung E 10 zu erkennen.
Für reines Ethanol zeigt die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ einen Wert von 23 % und ein Minimum bei $\mathrm{C/O} = 1,0 - 1,05$ mit 14 % Selektivität. Mit steigendem C/O-Verhältnis ist nach dem Minimum ein stufenweiser Anstieg auf 19 % bei $\mathrm{C/O} = 1,6$ zu beobachten. Die untersuchten Mischungen zeigen dieses Verhalten nicht.
Werden die Minima der Selektivität zu Kohlenstoffdioxid für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe verglichen, steigt die Selektivität in der Reihenfolge reines i-Oktan < E 5 $\approxeq$ E 10 < E 50 < E 85 < reines Ethanol.

4.2.4 Selektivität der Nebenprodukte

Die Selektivitäten der Nebenprodukte für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan sind in *Abbildung 4.8* dargestellt.

Methan

Für Methan ist die Selektivität in *Abbildung 4.8 (a)* gezeigt. Die Selektivität zu Methan beträgt für reines i-Oktan 0 % bis $\mathrm{C/O} = 0,9$, für steigende C/O-Verhältnisse nimmt die Selektivität auf 2,4 % bei $\mathrm{C/O} = 1,3$ zu und sinkt bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ auf 2,0 % ab. Dieser Verlauf ist auch für die Mischungen E 5, E 10 und E 50 zu erkennen.
Für reines Ethanol zeigt die Selektivität zu Methan ein lokales Maximum von 7,7 % bei $\mathrm{C/O} = 0,85$, ein lokales Minimum bei $\mathrm{C/O} = 1,0$ von 4,7 % und mit weiter steigendem C/O-Verhältnis einen steilen Anstieg bis $\mathrm{C/O} = 1,1$ auf 6,9 %.
Bei Betrachtung des gleichen C/O-Verhältnisses für alle untersuchten Mischungen und Reinstoffe ist eine Zunahme der Selektivität zu Methan in der Reihenfolge reines i-Oktan < E 10 < E 5 < E 50 < E 85 < reines Ethanol zu beobachten. Die Werte der Selektivität zu Methan liegen für die Mischungen somit zwischen den Werten für reines i-Oktan und für reines Ethanol. Allerdings ist die Selektivität zu Methan bei E 5 größer als bei E 10, so dass die Selektivität zu Methan für diese Mischungen nicht mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung steigt.



(a) Selektivität zu Methan

(b) Selektivität zu Ethen

(c) Selektivität zu Acetaldehyd

Abbildung 4.8: Selektivität zu Methan (a), Ethen (b) und Acetaldehyd (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan

Ethen

Die Selektivität zu Ethen ist für die Mischungen E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan in *Abbildung 4.8 (b)* dargestellt.
Für reines i-Oktan hat die Selektivität zu Ethen einen Wert von 0 % bis $\mathrm{C/O} = 1,0$. Für $\mathrm{C/O} > 1,0$ ist ein langsamer Anstieg der Selektivität bis 0,4 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ zu beobachten. Ein vergleichbarer Verlauf der Selektivität zu Ethen ist für die Mischungen E 5 und E 10 zu erkennen, allerdings wird für die Mischungen ein stärkerer Anstieg bis auf 2,2 % bzw. 1,6 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$ erhalten.

Die Selektivität zu Ethen beginnt für reines Ethanol ab $\mathrm{C/O} > 0,7$ zu steigen, bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ wird bereits eine Selektivität von 1,7 % erreicht. Für die Mischung E 85 ist ein analoger Verlauf zu beobachten.
Bei Betrachtung der Selektivität für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe bei gleichem C/O-Verhältnis steigt die Selektivität zu Ethen in der Reihenfolge reines i-Oktan < E 10 < E 5 < E 50 < E 85 < reines Ethanol. Somit liegt die Selektivität zu Ethen für die Mischungen zwischen den Selektivitäten für reines i-Oktan und reines Ethanol. Allerdings steigt die Selektivität zu Ethen bei gleichem C/O-Verhältnis nicht linear mit zunehmender Ethanolkonzentration (von 0 bis 100 %) in den untersuchten Kraftstoffen. Die Mischung E 10 zeigt eine niedrigere Selektivität bei gleichem C/O-Verhältnis als die Mischung E 5. Das C/O-Verhältnis, bei dem die Selektivität zu Ethen zu steigen beginnt, sinkt in der eben genannten Reihenfolge.

Acetaldehyd

Für die untersuchten Mischungen und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan ist die Selektivität zu Acetaldehyd in *Abbildung 4.8 (c)* dargestellt. Die Selektivität zu Acetaldehyd beträgt für reines i-Oktan 0 % bis $\mathrm{C/O} = 1,0$ und steigt für zunehmende C/O-Verhältnisse auf 0,45 % bei $\mathrm{C/O} = 1,5$. Für reines i-Oktan und die Mischung E 10 ist die Selektivität für alle C/O-Verhältnisse vergleichbar.
Bei reinem Ethanol nimmt die Selektivität zu Acetaldehyd ab $\mathrm{C/O} = 0,8$ mit steigendem C/O-Verhältnis stetig zu und erreicht bei $\mathrm{C/O} = 1,0$ eine Selektivität von 4,8 %.
Beim Vergleich der Selektivität zu Acetaldehyd für die Mischungen E 50 und E 85 und reines Ethanol, ist ein Anstieg der Selektivität in der Reihenfolge E 50 < reines Ethanol < E 85 zu erkennen. Werden die Mischungen E 5 und E 10 und reines i-Oktan für fette Bedingungen verglichen, ist ein schwacher Anstieg der Selektivität zu Acetaldehyd in der Reihenfolge E 5 < E 10 $\approxeq$ reines i-Oktan zu beobachten. Die Selektivität zu Acetaldehyd zeigt ein anderes Verhalten als die Nebenprodukte Methan und Ethen. Bei der Selektivität zu Acetaldehyd liegen bei gleichem C/O-Verhältnis die Werte für die Mischungen nicht zwischen den Werten für die Reinstoffe.

KAPITEL

5

DISKUSSION

5.1 Umsatz

Der Umsatz der einzelnen Komponenten Ethanol und i-Oktan der untersuchten Kraftstoffgemische (*Abb. 4.1 (a)* und *(b)*) zeigt für alle Mischungen und C/O-Verhältnisse einen bevorzugten Umsatz von Ethanol im Vergleich zu i-Oktan. Die Kraftstoffkomponenten unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften. Bei i-Oktan ($i-C_8H_{18}$) handelt es sich um ein Alkan, eine unreaktive Form der Kohlenwasserstoffe [45]. Alkane sind aus C-H- und C-C-Bindungen, die stark und lokalisiert sind [46], aufgebaut und besitzen keine leeren Orbitale mit niedriger Energie oder besetzte Orbitale mit hoher Energie, die eine Wechselwirkung mit Orbitalen anderer Atome oder Moleküle eingehen könnten. Die zweite Kraftstoffkomponente Ethanol (C_2H_5OH) ist ein oxygenierter Kohlenwasserstoff, der reaktiver ist als ein Alkan. An dem in Ethanol enthaltenen Sauerstoff-Atom befinden sich zwei freie Elektronenpaare, die eine Wechselwirkung mit anderen Atomen oder Molekülen ermöglichen. Die Adsorption der beiden Kraftstoffkomponenten auf der Katalysatoroberfläche (Rhodiumpartikel) unterscheidet sich auf Grund der verschiedenen chemischen Eigenschaften. Bei i-Oktan entsteht zuerst eine Physisorption zwischen Molekül und Katalysatoroberfläche, die nur eine schwache Bindung darstellt. Nach der Physisorption findet entweder die Desorption oder eine C-H-Bindungsspaltung zu einer Rh-C- und einer Rh-H-Bindung statt [47] und anschließend ein schneller weiterer Zerfall zu adsor-

bierten C- und H-Atomen [34]. Die Adsorption von Ethanol auf der Katalysatoroberfläche erfolgt hingegen mittels eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff-Atom [36, 38, 48], gefolgt von einer schnellen Dissoziation zu einer Ethoxid-Spezies [25, 29, 36, 38], die vollständig zu adsorbierten C-, H- und O-Atomen oder adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid zerfällt [38, 49–51]. Bei Ethanol handelt es sich um die reaktivere Spezies, die häufiger adsorbiert wird. Somit liegt Ethanol in höherer Konzentration auf der Katalysatoroberfläche vor, was zu einem bevorzugten Umsatz von Ethanol beiträgt. Eine weitere, wenn auch kleine, Rolle spielt bei der Adsorption die sterische Hinderung, die bei der Adsorption des verzweigten i-Oktans vorliegt und für Ethanol nicht vorhanden ist. Die größere sterische Hinderung von i-Oktan im Vergleich zu n-Oktan wurde bei einer (1:1)-Mischung aus n- und i-Oktan als eine der Ursachen für unterschiedliche Umsätze der Kraftstoffkomponenten identifiziert [52].

Der höhere Umsatz von Ethanol im Vergleich zu i-Oktan wird auch durch die Dehydratisierungsreaktionen (Gl. (2.11) und Gl. (2.12)) und Dehydrierungsreaktion (Gl. (2.13)) verursacht. Diese Reaktionen, die vor allem bei fetten Bedingungen stattfinden, stellen einen zusätzlichen Reaktionspfad zur Umsetzung von Ethanol dar, der für i-Oktan nicht vorhanden ist.

Bei Betrachtung des Gesamtumsatzes für die Mischungen (*Abb. 4.1 (c)*), ist ein Absinken des Gesamtumsatzes mit steigendem C/O-Verhältnis für alle Mischungen zu beobachten. Ein zunehmendes C/O-Verhältnis ist mit einem Absinken der Konzentration des im Reaktantenstrom vorhanden Sauerstoffs verbunden. Bei Sauerstoffunterschuss sind vor allem die Total- (Gl. (2.3) und (2.4)) und auch die Partialoxidation (Gl. (2.1) und (2.2)) stöchiometrisch weniger begünstigt und finden in geringerem Maße statt. Da es sich bei der Totaloxidation für beide Kraftstoffkomponenten und bei der Partialoxidation für i-Oktan um exotherme Reaktionen handelt, sinkt die Temperatur. Eine Abnahme der Temperatur ist mit der Abnahme der endothermen Reformierungsreaktionen (Gl. (2.5) bis (2.8) auf Seite 10) verbunden [23]. Der zunehmende Kraftstoffüberschuss verursacht vermehrt Gasphasenreaktionen und Dehydratisierungs- und Dehydrierungsreaktionen, sowie Methanisierung. Diese Reaktionen können bei den herrschenden Reaktionsbedingungen allerdings nur einen Teil des Kraftstoffs, der nicht mehr in Total-, Partialoxidation oder Reformierungsreaktionen verbraucht wird, zu Nebenprodukten umsetzen. Des Weiteren entstehen aus den Rußvorläufern Ethen, Propen und anderen Zersetzungsprodukten Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Die Verkokung des Katalysators führt zu dessen Deaktivierung, so dass Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche in geringerem Maße stattfinden. Aus diesen Gründen ist ein Absinken des Gesamtumsatzes mit steigendem C/O-Verhältnis zu beobachten.

Der Vergleich des Gesamtumsatzes der Mischungen (*Abb. 4.1 (c)*) zeigt, dass der Ge-

samtumsatz bei gleichem C/O-Verhältnis mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung abnimmt. Die Temperatur sinkt ebenfalls mit steigendem Ethanolanteil in der Mischung. Durch die abnehmende Temperatur sind die endothermen Reformierungsreaktionen (Gl. (2.5) bis (2.8) auf Seite 10) thermodynamisch weniger begünstigt, wodurch weniger Kraftstoff umgesetzt wird [23].
Des Weiteren ist aus dem Vergleich des Gesamtumsatzes zu erkennen, dass das C/O-Verhältnis, bei dem der Umsatz unter 100 % sinkt, umso niedriger ist, je höher der Ethanolgehalt in der Mischung ist. Diese Beobachtung ist ebenfalls durch die Temperaturabnahme mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die endothermen Reaktionen zu erklären.
Der Gesamtumsatz der Mischungen wird in *Abbildung 4.5* mit dem Umsatz für die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan verglichen. Die Mischung E 5 zeigt im Vergleich zu reinem i-Oktan einen gesteigerten Umsatz, die Mischung E 10 zeigt einen analogen Umsatz zu reinem i-Oktan. Für die Temperatur sind ebenfalls eine Erhöhung für E 5 im Vergleich zu reinem i-Oktan und vergleichbare Werte für E 10 und reines i-Oktan zu beobachten. Die gesteigerte Temperatur deutet bei E 5 darauf hin, dass die Totaloxidation (Gl. (2.3) und (2.4)) in größerem Maße stattfindet als bei reinem i-Oktan und somit den Umsatz erhöht. Die Vergleichbarkeit des Umsatzes und der Temperatur für E 10 und reines i-Oktan lässt auf eine vergleichbare Gewichtung der stattfindenden Reaktionen schließen. Dies spiegelt sich auch in den Selektivitäten der Produkte wider.
Der Gesamtumsatz (*Abb. 4.5*) ist für die Mischung E 85 bis $\mathrm{C/O} = 1,15$ niedriger und für $\mathrm{C/O} > 1,15$ höher als für reines Ethanol. Im Gegensatz zum Umsatz ist die Temperatur für E 85 für alle C/O-Verhältnisse höher als für reines Ethanol. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Voruntersuchungen deuten darauf hin, dass bei Verwendung von Ethanol als Kraftstoff bei fetten Bedingungen eine Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung auftritt, die den Umsatz beeinflusst [26]. Bei der Mischung E 85 wird ebenfalls eine Deaktivierung durch Verkokung vorhanden sein, aber die durchgeführten Untersuchungen geben Hinweise darauf, dass die Deaktivierung schwächer ist als für reines Ethanol. Weiterführende Untersuchungen bezüglich der Verkokung des Katalysators sind erforderlich.
Beim Vergleich des Gesamtumsatzes für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe wäre zu erwarten gewesen, dass die jeweils für die Mischungen erhaltenen Gesamtumsätze zwischen den jeweiligen Umsätzen der Reinstoffe liegen. Bei den durchgeführten Untersuchungen werden allerdings von dieser Erwartung abweichende Beobachtungen gemacht, die auf ein komplexeres chemisches Verhalten am Katalysator schließen lassen.

5.2 Temperaturverlauf

Der Temperaturverlauf am Katalysatorauslass ist für die untersuchten Mischungen in *Abbildung 4.2* gezeigt. Für alle Mischungen ist ein Absinken um über $\Delta T = 100\,\mathrm{K}$ mit zunehmendem C/O-Verhältnis bei mageren Bedingungen zu beobachten. Mit einem steigenden C/O-Verhältnis ist eine Abnahme der Sauerstoff-Konzentration im Reaktantenstrom verbunden. Aus diesem Grund wird die Totaloxidation (Gl. (2.3) und (2.4)) bei zunehmendem C/O-Verhältnis stöchiometrisch weniger begünstigt. Die Totaloxidation ist sowohl für i-Oktan als auch für Ethanol eine stark exotherme Reaktion. Das verringerte Ablaufen der Totaloxidation ist somit eine Ursache der Temperaturabnahme mit steigendem C/O-Verhältnis. Das wurde ebenfalls für die katalytische Partialoxidation von Ethanol [26] und von i-Oktan [23, 34] beobachtet.
Wird der Temperaturverlauf der Mischungen miteinander verglichen, so ist ein Absinken der Temperatur mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung zu erkennen. Die Betrachtung der Standardreaktionsenthalpien zeigt, dass die Standardreaktionsenthalpie der Totaloxidation für Ethanol $\Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -1278,5\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Gl. (2.3)) und für i-Oktan $\Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -5100,45\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Gl. (2.4)) beträgt. Die Partialoxidation hat für Ethanol eine Standardreaktionsenthalpie von $\Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +25,88\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Gl. (2.1)) und für i-Oktan von $\Delta_\mathrm{R}H^\ominus = -660,14\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Gl. (2.2)). Somit wird durch eine höhere Ethanolkonzentration in der Mischung auf Grund der kleineren Standardreaktionsenthalpien weniger Wärme freigesetzt. Des Weiteren ist für die Mischungen ein sinkender Umsatz mit steigendem Ethanolgehalt zu beobachten. Die Abnahme des Umsatzes ist verknüpft mit einer Temperatursenkung, da exotherme Reaktionen in geringerem Maße stattfinden, wie es im vorhergehenden Unterkapitel 5.1 bereits erläutert wurde. Einen kleinen Beitrag zur sinkenden Temperatur liefern bei fetten Bedingungen die endotherme Dehydrierungsreaktion zu Acetaldehyd (Gl. (2.13)) und die endotherme Dehydratisierungsreaktion zu Ethen (Gl. (2.12)), die bei höherer Ethanolkonzentration in größerem Maße stattfinden.
Für die Mischungen E 50 und E 85, ist bei $\mathrm{C/O} = 1,2$ bzw. $\mathrm{C/O} = 0,95$ ein lokales Maximum der Temperatur zu erkennen. Dieses lokale Maximum wird bei den in dieser Arbeit für reines Ethanol durchgeführten Untersuchungen und bei der Berechnung der adiabatischen Reaktionstemperatur für reines Ethanol ebenfalls erhalten [26]. Die Dehydratisierungsreaktion zu Diethylether (2.11) findet bei den Bedingungen, bei denen das lokale Maximum auftritt, statt und ist exotherm. Die durchgeführten Untersuchungen und Voruntersuchungen für reines Ethanol deuten darauf hin, dass die Diethyletherbildung zum lokalen Maximum der Temperatur beiträgt. Bei Betrachtung des Umsatzes von Ethanol für die Mischungen (*Abb. 4.1 (a)*) E 50 und E 85 ist kein entsprechendes lokales Maximum zu erkennen. Der steigende Umsatz von Ethanol in der Dehydratisierungsre-

aktion wird überdeckt durch den sinkenden Umsatz auf Grund des geringeren Ablaufs der Totaloxidation und Partialoxidation mit steigendem C/O-Verhältnis. Die Abnahme der Temperatur für E 50 ab $C/O > 1,2$ und für E 85 ab $C/O > 0,95$ ist durch die mit steigendem C/O-Verhältnis zunehmende Deaktivierung des Katalysators auf Grund von Verkokung zu erklären. Die Dehydratisierung findet auf der Katalysatoroberfläche statt und ist somit von der Deaktivierung des Katalysators betroffen.
Der Vergleich des Temperaturverlaufs der Mischungen mit den Reinstoffen (*Abb. 4.6*) zeigt eine höhere Temperatur für die Mischung E 5 als für reines i-Oktan. Der Gesamtumsatz ist ebenfalls für E 5 höher als für reines i-Oktan. Wie im vorhergehenden Abschnitt 5.1 erläutert, ist der gesteigerte Umsatz und die gesteigerte Temperatur für E 5 im Vergleich zu reinem i-Oktan auf den höheren Anteil an Totaloxidation für E 5 zurückzuführen. Für die Mischung E 10 ist die Temperatur bis $C/O = 1,05$ vergleichbar mit der Temperatur für reines i-Oktan. In diesem Bereich sind auch die Selektivitäten der Produkte analog, so dass die stattfinden Reaktionen für E 10 und reines i-Oktan vergleichbar sind. Bei $C/O \geq 1,1$ ist die Temperatur für E 10 höher als für reines i-Oktan. Die Selektivität zu den Totaloxidationsprodukten ist ebenfalls höher. Diese Hinweise lassen darauf schließen, dass für E 10 ab $C/O \geq 1,1$ die Totaloxidation im Vergleich zu reinem i-Oktan verstärkt abläuft.
Die Temperatur ist für die Mischung E 85 für alle C/O-Verhältnisse um mindestens $\Delta T = 70\,\mathrm{K}$ höher als für reines Ethanol. Da die Standardreaktionsenthalpie der Total- und Partialoxidation von i-Oktan im Vergleich zur Total- und Partialoxidation von Ethanol höher ist, ist für die Mischung E 85 eine höhere Temperatur zu erwarten.
Der Vergleich der untersuchten Mischungen mit den Reinstoffen Ethanol und i-Oktan zeigt bei Betrachtung der gesteigerten Temperatur von E 5 im Vergleich zu reinem i-Oktan, dass sich das Verhalten der Mischungen nicht additiv aus dem Verhalten der Reinstoffe zusammensetzt.

5.3 Vergleich der Produktselektivitäten

Hauptprodukte

Die Selektivitäten zu den Hauptprodukten H_2, CO, H_2O und CO_2, die in den durchgeführten Untersuchungen (*Abb. 4.3*) erhalten wurden, zeigen einen für die katalytische Partialoxidation typischen Verlauf, der für die katalytische Partialoxidation von i-Oktan beobachtet und erläutert worden ist [19]. Die Maxima der Selektivität zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid treten bei mageren Bedingungen auf. Die Minima der Selektivität zu Wasser und Kohlenstoffdioxid befinden sich im Vergleich zu den Maxima der

Selektivität zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bei um $\Delta C/O \approx 0,1$ höheren C/O-Verhältnissen.
Für alle Hauptprodukte ist eine Verschiebung der Extrema der Selektivitäten zu niedrigeren C/O-Verhältnissen in der Reihenfolge E 5 > E 10 > E 50 > E 85, d.h. mit steigender Ethanolkonzentration in der Mischung, zu beobachten. Für die Berechnung des C/O-Verhältnisses wird der in Ethanol gebundene Sauerstoff mit einbezogen (siehe Unterkapitel 3.4.2). Der in Ethanol gebundene Sauerstoff unterscheidet sich von molekularem Sauerstoff, der zudosiert wird. Der Mechanismus des Zerfalls von Ethanol auf der Oberfläche beinhaltet die direkte Bildung von adsorbiertem CO [49, 51], so dass nicht aus allen Sauerstoff-Atomen aus Ethanol adsorbierte O-Atome werden. Aus diesem Grund befinden sich bei gleichem C/O-Verhältnis umso weniger adsorbierte O-Atome auf der Katalysatoroberfläche, je höher die Ethanolkonzentration in der Mischung ist. Die Totaloxidation ist somit bei gleichem C/O-Verhältnis für Mischungen mit hoher Ethanolkonzentration stöchiometrisch weniger begünstigt und mehr Kraftstoff kann in der Partialoxidation und der Wasserdampfreformierung umgesetzt werden als bei Mischungen mit geringem Ethanolanteil. Die Temperaturabnahme bei gleichem C/O-Verhältnis deutet ebenfalls auf einen geringeren Anteil der Totaloxidation bei steigender Ethanolkonzentration in der Mischung hin. Bei Bedingungen um den stöchiometrischen Punkt, $C/O = 1,0$, wird der Kraftstoffüberschuss mit zunehmendem Ethanolgehalt in der Mischung immer größer und somit wird die Total- und Partialoxidation immer weniger und die Bildung von Nebenprodukten auf der Katalysatoroberfläche und in der Gasphase immer stärker begünstigt.
Die Selektivität zu Wasserstoff zeigt für alle Mischungen ein Maximum von über 80 %. Die Werte der Maxima der Selektivität zu Wasserstoff sinken in der Reihenfolge E 10 > E 50 > E 5 > E 85. Reines i-Oktan zeigt eine deutlich höhere Selektivität zu Wasserstoff als reines Ethanol, so dass zu erwarten geweseb wäre, dass E 5, die Mischung mit geringstem Ethanolanteil, die höchste Selektivität zu Wasserstoff aufweist. Für die Mischungen E 10 und E 50 ist die Konzentration der adsorbierten O-Atome auf der Katalysatoroberfläche, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, geringer auf Grund der höheren Ethanolkonzentration in der Mischung. Die Partialoxidation ist stöchiometrisch begünstigt im Vergleich zur Totaloxidation und es ist mehr Kraftstoff vorhanden, der in der Wasserdampfreformierung zu Wasserstoff umgesetzt werden kann. Ob dieser positive Effekt, den die steigende Ethanolkonzentration auf die Selektivität zu Wasserstoff hat, auch für E 85 zu beobachten ist, erfordert weiterführende Untersuchungen bei $C/O < 0,7$. Eine obere Grenze der Ethanolkonzentration, ab der der positive Effekt nicht mehr vorhanden ist, wird erwartet. Die Mischung E 5 liegt unterhalb der unteren Grenze der Ethanolkonzentration, die den positiven Effekt zeigt. Werden die Selektivitäten der

Hauptprodukte für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe verglichen (*Abb. 4.7*), sind bei mageren Bedingungen vergleichbare Selektivitäten der Hauptprodukte für E 10 und reines i-Oktan zu erkennen. Der Temperaturverlauf und der Gesamtumsatz zeigen ebenfalls bei mageren Bedingungen analoge Werte für E 10 und reines i-Oktan. Die Gewichtung der stattfindenden Reaktionen ist somit bei mageren Bedingungen vergleichbar für E 10 und reines i-Oktan. Bei fetten Bedingungen ist die Gewichtung für E 10 zur Totaloxidation und Dehydratisierungsreaktion zu Ethen verschoben im Vergleich zu reinem i-Oktan.
Die Mischung E 85 hat zu reinem Ethanol vergleichbare Werte für die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid. Die anderen Hauptprodukte zeigen diese Vergleichbarkeit nicht. Für E 85 ist die Selektivität zu Wasserstoff und zu Kohlenstoffdioxid geringer und die Selektivität zu Wasser höher als für reines Ethanol. Die Selektivitäten der Hauptprodukte deuten auf einen verstärkten Ablauf von Totaloxidation und inverser Wassergas-Shift-Reaktion und einen verringerten Ablauf der Partialoxidation für E 85 im Vergleich zu reinem Ethanol hin.
Aus den Selektivitäten der Hauptprodukte lässt sich der Schluss ziehen, dass sich die Kraftstoffkomponenten bei simultanem Umsatz am Katalysator beeinflussen. Das Verhalten der Mischungen kann nicht direkt aus dem Verhalten der Reinstoffe abgeleitet werden.

Nebenprodukte

Als Nebenprodukte werden in dieser Arbeit Kohlenwasserstoffe und oxygenierte Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die auf der Katalysatoroberfläche oder bei Zersetzungsreaktionen in der Gasphase entstehen (siehe Unterkapitel 2.2). Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten Methan, Ethen und Acetaldehyd sind in *Abbildung 4.4* dargestellt. Für zunehmende C/O-Verhältnisse ist für alle Mischungen ein Anstieg der Selektivitäten dieser Nebenprodukte zu erkennen. Dieser Anstieg bei fetten Bedingungen ist charakteristisch für die katalytische Partialoxidation und wird in Unterkapitel 2.2, sowie [19, 26, 43] erläutert.
Die Selektivitäten zu Methan (*Abb. 4.4 (a)*) und zu Ethen (*Abb. 4.4 (b)*) nehmen bei gleichem C/O-Verhältnis in der Reihenfolge E 10 < E 5 < E 50 < E 85 zu. Diese beiden Nebenprodukte werden sowohl auf der Katalysatoroberfläche (Gl. (2.14) bzw. Gl. (2.12), als auch in der Gasphase durch Zersetzungsreaktionen gebildet. Bei einer von Panuccio et al. [52] durchgeführten Untersuchung mit (1:1)-Mischungen aus n- und i-Oktan wurde festgestellt, dass die Komponenten sich in Gasphasenreaktionen nicht beeinflussen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird ebenfalls nur von einer

schwachen Wechselwirkung in der Gasphase ausgegangen, so dass die niedrigeren Selektivitäten für E 10 im Vergleich zu E 5 auf Wechselwirkungen bei Oberflächenreaktionen zurückgeführt wird. Für mechanistische Betrachtungen sind zusätzliche Untersuchungen erforderlich.

Für Acetaldehyd (*Abb. 4.4 (c)*) beginnt der Anstieg der Selektivität bei umso niedrigeren C/O-Verhältnissen, je höher die Ethanolkonzentration in der Mischung ist. Auch die maximalen und minimalen Werte der Selektivität der Hauptprodukte verschieben sich, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, mit steigendem Ethanolanteil in der Mischung. Die Produktion der Haupt- und Nebenprodukte ist voneinander abhängig, so dass die Ursachen, die bei den Selektivitäten der Hauptprodukte angeführt wurden, bezüglich der geringeren Konzentration adsorbierter O-Atome auf der Katalysatoroberfläche für die Nebenprodukte ebenfalls zutreffend sind. Der Kraftstoffüberschuss ist bei gleichem C/O-Verhältnis umso größer, je höher die Ethanolkonzentration in der Mischung ist. Somit setzt die Bildung von Acetaldehyd bei niedrigeren C/O-Verhältnissen ein.

Der Vergleich der Selektivitäten zu den Nebenprodukten für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe ist in *Abbildung 4.8* dargestellt. Für die Selektivitäten zu Methan und Ethen liegen die Werte aller untersuchter Mischungen zwischen den Werten der untersuchten Reinstoffe. Außer für E 5 und E 10 steigt die Selektivität zu Methan und Ethen bei gleichem C/O-Verhältnis mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung. Bei einer (1:1)-Mischung aus n- und i-Oktan bildet die Selektivität zu Ethen für die Mischung den Mittelwert aus den Selektivitäten zu Ethen für die Reinstoffe [52]. Allerdings wird bei Panuccio et al. [52] von der Ethenbildung ausschließlich in der Gasphase und einer nur schwachen Wechselwirkung zwischen den Gasphasenreaktionen der einzelnen Kraftstoffkomponenten ausgegangen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen gibt es auf Grund der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen (Gl. (2.12)) einen zusätzlichen Reaktionspfad zur Bildung von Ethen, der außerdem auf den $\gamma - Al_2O_3$-Partikeln des Washcoats stattfindet. Die Ausnahmen in der Reihenfolge der Selektivitätszunahme bei gleichem C/O-Verhältnis sind für E 5 und E 10 aus diesem Grund auf zusätzlich zu den Gasphasenreaktionen ablaufende heterogene Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

Der Vergleich der Selektivität zu Acetaldehyd für die Mischungen und die Reinstoffe zeigt einen von den Selektivitäten zu Methan und Ethen abweichenden Trend. Die Selektivität zu Acetaldehyd liegt für die Mischungen bei gleichem C/O-Verhältnis nicht zwischen den Selektivitäten für die Reinstoffe. Die Kraftstoffkomponenten üben bei simultanem Umsatz im CPOX-Reformer bei der Bildung von Acetaldehyd Einfluss aufeinander aus, der in diesem Maße für die anderen Nebenprodukte nicht beobachtet werden kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen müssen durch weitere

Untersuchungen ergänzt werden, um mechanistische Aussagen treffen zu können.
Aus der Diskussion der Selektivitäten der Nebenprodukte Methan und Ethen ist vor allem am Verhalten der Mischungen E 5 und E 10 zu erkennen, dass die Selektivitäten durch den simultanen Umsatz der Kraftstoffkomponenten beeinflusst werden. Die Selektivitäten von Acetaldehyd ergibt sich für die Mischungen nicht aus den Selektivitäten zu Acetaldehyd für die Reinstoffe.

5.4 Anwendbarkeit der ethanolhaltigen Kraftstoffe in CPOX-Reformern

Das Verhalten von 2-Komponenten-Gemischen aus i-Oktan und Ethanol in CPOX-Reformern wurde mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erforscht. Aus den Ergebnissen kann auf die Anwendbarkeit von E-Kraftstoffen für CPOX-Reformer in APUs geschlossen werden. Der Betrieb von CPOX-Reformer in APUs erfolgt bei C/O-Verhältnissen, bei denen eine möglichst hohe Selektivität zu Wasserstoff erhalten wird. Das Produktgas des CPOX-Reformers muss allerdings noch weiteren Kriterien genügen, die von der nachgeschalteten Brennstoffzelle abhängig sind. Häufig werden SOFCs verwendet. Ein Vorteil von SOFCs besteht darin, dass Kohlenstoffmonoxid ebenfalls als Brennstoff verwendet werden kann [5]. Kohlenstoffmonoxid weist eine vergleichbare Selektivität zu Wasserstoff auf, so dass bei den gleichen Betriebsbedingungen beide Brennstoffe in hoher Selektivität entstehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich die Selektivität zu Wasserstoff betrachtet. Ein Nachteil von herkömmlichen SOFCs, die nicht auf Kohlenwasserstoffe ausgelegt sind, ist, dass Kohlenwasserstoffe in der Brennstoffzelle katalysiert durch das vorhandene Nickel pyrolysiert werden [53] und somit Kohlenstoffablagerungen auf der porösen Elektrodenstruktur entstehen [53–55]. Die Kohlenstoffablagerungen unterbinden den Stofftransport zu und von der Elektrode, so dass die elektrochemische Reaktion in der Brennstoffzelle zum Erliegen kommt [53]. Aus diesem Grund wird der CPOX-Reformer meist nicht am Maximum der Selektivität von Wasserstoff betrieben, sondern bei etwas magereren Bedingungen, um Nebenprodukte in jedem Fall zu vermeiden. So wird ein Benzinreformer bei einem C/O-Verhältnis von ca. $\mathrm{C/O} = 0,8$ betrieben, wobei sich das Maximum der Selektivität zu Wasserstoff bei ca. $\mathrm{C/O} = 1,0$ befindet. Für die 2-Komponenten-Gemische, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist der Trend erkennbar, dass die Verläufe der Selektivitäten der Produkte mit steigender Ethanolkonzentration in der Mischung zu niedrigeren C/O-Verhältnissen verschoben sind. Der Betrieb eines CPOX-Reformers muss somit bei immer magereren

Bedingungen, d.h. niedrigeren C/O-Verhältnissen, betrieben werden, um die gewünschte hohe Selektivität zu Wasserstoff zu erhalten.
Die Mischung E 5 zeigt ein Maximum der Selektivität von Wasserstoff bei $\mathrm{C/O} = 1,05$, allerdings ist bereits bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ eine Selektivität zu Methan von 0,5 % zu beobachten. Eine Verringerung des C/O-Verhältnisses unter $\mathrm{C/O} = 0,7$ ist für die Mischung E 5 auf Grund der damit verbundenen Temperaturerhöhung nicht möglich. Bei Temperaturen an der Katalysatoroberfläche über $T = 1400\,°\mathrm{C}$ tritt eine Beschleunigung der Katalysatoralterung ein [19], die zu einer verringerten Selektivität zu Wasserstoff führt. Der Betrieb eines CPOX-Reformers in einer APU mit der Mischung E 5 kann nur durch Verwendung einer modifizierten Brennstoffzelle, die durch Kohlenwasserstoffe in geringer Konzentration nicht geschädigt wird, ermöglicht werden.
Für die Mischung E 10 wird der maximale Wert der Selektivität zu Wasserstoff bei $\mathrm{C/O} = 0,95$ mit 89 % erreicht. Bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ beträgt die Selektivität der Nebenprodukte 0 %, bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ liegt eine geringe Selektivität zu Methan von 0,1 % vor. Die Bildung anderer Nebenprodukte setzt erst ab $\mathrm{C/O} > 1,0$ ein. Bei Verwendung einer herkömmlichen SOFC kann der Betrieb des CPOX-Reformers in einer APU bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ erfolgen. Bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ wird eine Selektivität zu Wasserstoff von 68 % erreicht. Die Nutzung des Kraftstoffs kann allerdings durch die Verwendung einer modifizierten Brennstoffzelle verbessert werden. Die Erhöhung des C/O-Verhältnisses auf $\mathrm{C/O} = 0,8$ bewirkt eine Zunahme der Selektivität um 10 % auf 78 %. Somit kann aus der gleichen Menge Kraftstoff mehr Wasserstoff gewonnen werden, was eine effizientere Nutzung des Kraftstoffs darstellt.
Die Mischung E 50 zeigt bereits bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ eine Selektivität zu Methan von 0,4 %. Im Gegensatz zu E 5 bewirkt für E 50 allerdings eine Verringerung des C/O-Verhältnisses unter $\mathrm{C/O} = 0,7$ keine Beschleunigung der Katalysatoralterung auf Grund der niedrigeren Temperaturen am Katalysatorauslass. Die Selektivität zu Wasserstoff beträgt 78 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$, wobei das Maximum der Selektivität zu Wasserstoff bei $\mathrm{C/O} = 0,85$ erreicht wird. Bei $\mathrm{C/O} < 0,7$ wird somit eine Selektivität zu Wasserstoff unter 78 % erwartet. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um eine quantitative Aussage über die Werte der Selektivität zu Wasserstoff im Bereich $\mathrm{C/O} < 0,7$ treffen zu können. Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Nutzung des Kraftstoffs in einer APU, in der eine kohlenwasserstoff-verträgliche Brennstoffzelle vorhanden ist, effizienter ist als in einer APU mit herkömmlicher SOFC.
Die Mischung mit der höchsten Ethanolkonzentration, E 85, zeigt eine Selektivität zu Methan von 0,5 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$. Bereits bei $\mathrm{C/O} = 0,8$ wird ein Anstieg der Selektivität zu Methan auf 2,8 %, zu Ethen auf 1 % und zu Acetaldehyd auf 0,6 % beobachtet. Der Wert der Selektivität zu Wasserstoff beträgt 82 % bei $\mathrm{C/O} = 0,7$, dies ist

für die untersuchten C/O-Verhältnisse der maximale Wert. Die durchgeführten Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass das Maximum der Selektivität zu Wasserstoff bei $\mathrm{C/O} < 0,7$ liegt. Für die untersuchten C/O-Verhältnisse ist ein Betrieb eines CPOX-Reformers in einer APU mit E 85 nur mit einer modifizierten Brennstoffzelle möglich. Zusätzliche Untersuchungen sind notwendig, um das C/O-Verhältnis, bei dem das Maximum der Selektivität zu Wasserstoff auftritt, zu bestimmen und eine Aussage über die Effizienz der Anwendung von E 85 in einer APU mit herkömmlicher Brennstoffzelle treffen zu können.
Der Vergleich der Mischungen E 5, bei der es sich um die Referenz zu kommerziellem „Super“ Ottokraftstoff handelt, und der Mischung E 10 zeigt, dass für den Betrieb von CPOX-Reformern in APUs die Zumischung von 10 Vol.-% einen positiven Einfluss hat. Für die Mischungen E 50 und E 85 sind weiterführende Untersuchungen bei C/O-Verhältnissen $\mathrm{C/O} < 0,7$ erforderlich, um den Einfluss der Ethanolzumischung bewerten zu können. Allerdings ist der Anstieg der Selektivitäten zu den Nebenprodukten umso höher, je größer die Ethanolkonzentration in der Mischung ist, so dass auch bei $\mathrm{C/O} < 0,7$ für E 50 und E 85 mit der Bildung von Nebenprodukten gerechnet werden muss.

KAPITEL

6

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Zuge des Klimawandels steht die Erforschung von Prozessen, die eine Verringerung des Verbrauchs von fossilen Brennstoffen und von Treibhausgasemission bewirken, im Fokus der Forschung. In Kraftfahrzeugen werden zum einen bioethanolhaltige Kraftstoffe als Alternative zu Kraftstoffen, die rein aus fossilen Rohstoffen erzeugt werden, erforscht. Zum anderen sind mobile Stromerzeuger in der Entwicklung, die effizienter als die „Lichtmaschine“ Strom erzeugen und den gleichen Kraftstoff, mit dem auch der Verbrennungsmotor betrieben wird, nutzen. Die Verbindung der effizienten Stromerzeugung mit der Nutzung von Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen hat das Potential zum Klimaschutz und zur Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen, deren Vorkommen begrenzt ist, beizutragen. Die Auswirkung von E-Kraftstoffen auf CPOX-Reformer in den mobilen Stromerzeugern bedürfen somit einer genaueren Betrachtung.
In dieser Arbeit wurde das Verhalten von 2-Komponenten-Gemischen aus i-Oktan und Ethanol als Surrogate für E-Kraftstoffe in CPOX-Reformern untersucht. Zusätzlich wurde das Verhalten der Reinstoffe i-Oktan und Ethanol betrachtet, um einen Vergleich der Ergebnisse der Mischungen mit den Ergebnissen der Reinstoffe zu ermöglichen. Für die Mischung mit dem geringsten Ethanolanteil, E 5, liegt eine Umsatzsteigerung im Vergleich zu reinem i-Oktan vor. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Steigerung

der Temperatur am Katalysatorauslass wider. Die Zumischung von Ethanol hat für die Mischung E 10 einen positiven Einfluss bezüglich der maximalen Selektivität zu Wasserstoff. Diese ist für E 10 vergleichbar mit dem Wert für reines i-Oktan, während der Wert für die Mischung E 5 um 6 % niedriger ist. Für die Mischung E 10 werden bei mageren Bedingungen, $C/O < 1,0$, für Umsatz und Temperatur zu i-Oktan vergleichbare Werte erhalten. Die Selektivität zu Wasser steigt mit zunehmendem Ethanolanteil in der Mischung, für den Reinstoff Ethanol befinden sich die Werte der Selektivität zu Wasser allerdings zwischen den Werten der Mischungen E 50 und E 85. Ein Anstieg der Selektivität zu Acetaldehyd mit steigender Ethanolkonzentration in der Mischung bei gleichem C/O-Verhältnis ist zu erkennen. Dennoch bilden die Selektivitäten zu Acetaldehyd für die Reinstoffe nicht die obere bzw. untere Grenze für die bei den Mischungen erhaltenen Selektivitäten zu Acetaldehyd.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sich das Verhalten der Mischungen nicht additiv aus dem Verhalten der Einzelkomponenten ergibt. Die Komponenten beeinflussen sich beim simultanen Umsatz am Katalysator gegenseitig. Derzeit liegen keine Veröffentlichungen über die katalytische Partialoxidation von 2-Komponenten-Gemischen aus i-Oktan und Ethanol vor, so dass die Ergebnisse dieser Diplomarbeit die ersten Untersuchungen bezüglich dieses Sachverhalts darstellen.
Für das Verhalten der Mischungen lassen sich generelle Trends feststellen. Für alle Mischungen kann innerhalb einer Kontaktzeit weniger Millisekunden eine Selektivität zu Wasserstoff von über 80 % erreicht werden. Die Temperatur sinkt mit steigendem Ethanolgehalt in der Mischung, dieser Trend ist auch für den Gesamtumsatz erkennbar, der mit der Temperatur korreliert. Die bevorzugt umgesetzte Kraftstoffkomponente in den 2-Komponenten Gemischen aus i-Oktan und Ethanol ist für alle untersuchten Mischungen und C/O-Verhältnisse Ethanol. Für die Verläufe der Selektivitäten der Produkte ist generell eine Verschiebung zu niedrigeren C/O-Verhältnissen mit steigendem Ethanolanteil in der Mischung zu beobachten. Die Selektivität zu den Nebenprodukten steigt bei gleichem C/O-Verhältnis mit zunehmender Ethanolkonzentration in der Mischung. Ausnahmen sind nur für die Mischungen E 5 und E 10 zu beobachten.
Generell werden CPOX-Refomer in APUs bei leichtem Sauerstoffüberschuss betrieben, um eine möglichst hohe Wasserstoff-Ausbeute bei gleichzeitiger Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten zu erreichen. Aus den in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen können die Betriebsbedingungen von CPOX-Reformern in APUs mit ethanolhaltigen Kraftstoffen abgeleitet werden. Das für den Betrieb gewählte C/O-Verhältnis muss umso niedriger sein, je höher die Ethanolkonzentration im Kraftstoff ist. Bei den

untersuchten C/O-Verhältnisse ist nur mit dem Kraftstoff E 10 ein effizienter Betrieb von CPOX-Reformern in APUs mit herkömmlichen Brennstoffzellen möglich. Für die anderen untersuchten Mischungen ist auf Grund der bereits bei $\mathrm{C/O} = 0,7$ vorhandenen Selektivität zu Methan eine modifizierte Brennstoffzelle erforderlich, die Kohlenwasserstoffe in geringer Konzentration toleriert.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liefern grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten von 2-Komponenten-Gemischen aus i-Oktan und Ethanol in CPOX-Reformern. Für folgende Untersuchungen ist für die Kraftstoffe mit hoher Ethanolkonzentration die Ausweitung der Untersuchungen auf C/O-Verhältnisse $< 0,7$ geplant. Aus diesen Untersuchungen können Erkenntnisse über die Betriebsbedingungen von CPOX-Reformern mit Kraftstoffen mit hohem Ethanolanteil gewonnen werden. Zusätzlich sind weitere Untersuchungen zur Aufklärung der am Katalysator und in der Gasphase stattfindenden Reaktionsnetzwerke mit Hilfe von Experimenten und numerischen Simulationen essentiell. Die Optimierung des Betriebs von CPOX-Reformern in APUs kann basierend auf den auf diese Weise erlangten Erkenntnissen erfolgen. Das Verständnis, das aus den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den einfachen 2-Komponenten-Gemischen gewonnen wurde, kann als Grundlage für die Untersuchungen komplexerer Gemische und kommerzieller E-Kraftstoffe genutzt werden. Erste Versuche mit kommerziellem Ottokraftstoff sind bereits durchgeführt worden und Untersuchungen des kommerziellen E-Kraftstoffs E 85 sind in Planung.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Mühlner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *70*, 488–497.

[2] J. Daniels, *Moderne Fahrzeugtechnik*, Motorbuch Verlag, Stuttgart, **2004**.

[3] M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz, S. Ahmed, *Catalysis Today* **2002**, *77*, 3–16.

[4] J. Lawrence, M. Boltze, *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 479–488.

[5] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **2003**, 207+.

[6] P. Börjesson, *Applied Energy* **2009**, *86*, 589–594.

[7] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M. F. G. Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, *TRENDS in Biotechnology* **2006**, *24*, 549–556.

[8] O. Henniges, *Die Bioethanolproduktion*, 2. Aufl., EUL Verlag, Köln, **2007**.

[9] Biokraftstoffquotengesetz der Bundesrepublik Deutschland, **2006**.

[10] X. Nie, X. Li, D. Northwood, *Material Science Forum* **2007**, *546-549*, 1093–1100.

[11] R. D. Stevens, *Rubber World* **2007**, 22–26.

[12] Agentur für Erneuerbare Energien e.V. (Hrsg.), Hintergrundinformation Biokraftstoffe, **2009**.

[13] Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen, **2008**.

[14] N. Schmitz, *Innovationen bei der Bioethanolerzeugung*, Landwirtschaftsverlag, Münster, **2005**.

[15] P. J. Crutzen, A. R. Mosier, K. A. Smith, W. Winiwater, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8*, 389–395.

[16] C. S. Goh, K. T. Lee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 842–848.

[17] L. Luo, E. van der Voet, G. Huppes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2003–2011.

[18] M. Balat, *Energy Sources, Part A* **2009**, *31*, 1242–1255.

[19] M. Hartmann, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2009**.

[20] R. P. O'Connor, E. J. Klein, L. D. Schmidt, *Catalysis Letters* **2000**, *70*, 99–107.

[21] D. Haynes, A. Campos, M. Smith, D. Berry, D. Shekhawat, J. Spivey, Reducing the deactivation of Ni-metal during the catalytic partial oxidation of a surrogate diesel mixture, **2010**, DOI 10.1016/j.cattod.2010.03.072, *Catalysis Today*, publiziert.

[22] G. Panuccio, B. Dreyer, L. Schmidt, *AIChE Journal* **2007**, *53*, 187–195.

[23] M. Hartmann, S. Lichtenberg, N. Hebben, D. Zhang, O. Deutschmann, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, *81*, 909–918.

[24] A. Fatsikostas, X. Verykios, *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 439–452.

[25] J. R. Salge, G. A. Deluga, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 69–78.

[26] N. Hebben, C. Diehm, O. Deutschmann, Catalytic partial oxidation of ethanol on alumina-supported Rh catalysts: an experimental study, **2010**, *Applied Catalysis A: General*, Eingereicht.

[27] W. Wang, Z. Wang, Y. Ding, J. Xi, G. Li, *Catalysis Letters* **2002**, *81*, 63–68.

[28] D. Moon, J. Ryu, S. Lee, B. Lee, B. Ahn, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272*, 53–60.

[29] P.-Y. Sheng, A. Lee, G. Bowmaker, H. Idriss, *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 393–403.

[30] A. Yee, S. Morrison, H. Idriss, *Catalysis Today* **2000**, *63*, 327–335.

[31] G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, *Catalysis Today* **2007**, *125*, 111–119.

[32] National Institutes of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook, http://webbook.nist.gov, Zugriffsdatum: 10. August 2010.

[33] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combustion and Flame* **2002**, *129*, 253–280.

[34] M. Hartmann, L. Maier, H. Minh, O. Deutschmann, *Combustion and Flame* **2010**, *157*, 1771–1782.

[35] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, *Combustion Science and Technology* **2010**, *182*, 653–667.

[36] M. Mavrikakis, M. A. Barteau, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *131*, 135–147.

[37] B. Dreyer, I. Lee, J. Krummenacher, L. Schmidt, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *307*, 184–194.

[38] E. C. Wanat, B. Suman, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 18–27.

[39] M. Hartmann, L. Maier, O. Deutschmann, Hydrogen production by catalytic partial oxidation of iso-octane at varying flow rate and fuel/oxygen ratio: From detailed kinetics to reactor behavior, **2010**, *Applied Catalysis A: General*, Eingereicht.

[40] A. Erdohelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, *Catalysis Today* **2006**, *116*, 367–376.

[41] P. Bichon, G. Haugom, H. J. Venvik, A. Holmen, E. A. Blekkan, *Topics in Catalysis* **2008**, *49*, 38–45.

[42] M. Hartmann, T. Kaltschmitt, O. Deutschmann, *Catalysis Today* **2009**, *147*, 204–209.

[43] T. Kaltschmitt, L. Maier, M. Hartmann, C. Hauck, O. Deutschmann, Influence of gas-phase reactions on catalytic reforming of isooctane, **2010**, DOI 10.1016/j.proci.2010.05.050, *Proceedings of the Combustion Institute*, zur Publikation angenommen.

[44] N. M. Marinov, *International Journal of Chemical Kinetics* **1999**, *31*, 183–220.

[45] J. F. Weaver, A. F. Carlsson, R. J. Madix, *Surface Science Report* **2003**, *50*, 107–199.

[46] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.

[47] J. N. Wilson, F. Zaera, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, DOI 10.1021/jp1006507.

[48] M.-M. Yang, X.-H. Bao, W.-X. Li, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7403–7410.

[49] A. M. Silva, A. M. D. de Farias, L. O. Costa, A. P. Barandas, L. V. Mattos, M. A. Fraga, F. B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 179–186.

[50] A. Silva, L. Costa, A. Barandas, L. Borges, L. Mattos, F. Noronha, *Catalysis Today* **2008**, *133-135*, 755–761.

[51] E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, R. Rosei, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1133–1140.

[52] G. Panuccio, K.A.Williams, L. Schmidt, *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 4207–4219.

[53] A. J. McEvoy, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2002**, *33*, 331–334.

[54] S.-A. Seyed-Reihani, G. S. Jackson, *Catalysis Today* **2009**, article in Press, DOI 10.1016/j.cattod.2009.03.032.

[55] E. P. Murray, S. J. Harris, J. Liu, S. A. Barnett, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9 (6)*, 292–294.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.1 Fließschema der experimentellen Versuchsanlage 14
3.2 Schematische Abbildung des Reaktors [19] 15
3.3 NMR-Spektrum der E 50-Mischung 17
3.4 NMR-Spektrum der E 50-Mischung mit Integralen (Werte der Integrale = Flächen sind unter den Multipletts angegeben) und Zuordnung der Multipletts zu i-Oktan (grün) und Ethanol (blau) (a) und Vergrößerung eines Septetts von i-Oktan (b) und eines Quartetts von Ethanol (c) (Erzeugung der Multipletts durch die farbig gekennzeichneten Wasserstoff-Atome) . . 20
3.5 Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms mit der Methode des internen Standards anhand des Verlaufs der Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Prozess-FT-IR, angelehnt an Abbildung aus [19] 23

4.1 Umsatz von Ethanol (a), i-Oktan (b) und Gesamtumsatz (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85 34
4.2 Temperaturverlauf am Katalysatorauslass für E 5, E 10, E 50 und E 85 . . 35
4.3 Selektivität zu Wasserstoff (a), Kohlenstoffmonoxid (b) (bezogen auf Kohlenstoff-Atome), Wasser (c) und Kohlenstoffdioxid (d) jeweils bezüglich der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome für E 5, E 10, E 50 und E 85 38
4.4 Selektivität zu Methan (a), Ethen (b) und Acetaldehyd (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85 39
4.5 Gesamtumsatz für E 5, E 10, E 50 und E 85 und für die Reinstoffe i-Oktan und Ethanol (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) 42

4.6 Temperaturverlauf am Katalysatorauslass für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe i-Oktan und Ethanol 43
4.7 Selektivität zu Wasserstoff (a), Kohlenstoffmonoxid (b), Wasser (c) und Kohlenstoffdioxid (d) jeweils bezogen auf Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan 44
4.8 Selektivität zu Methan (a), Ethen (b) und Acetaldehyd (c) (jeweils bezogen auf Kohlenstoff-Atome) für E 5, E 10, E 50 und E 85 und die Reinstoffe Ethanol und i-Oktan 47