

**Entwicklung eines Surrogates für die Kerosinspezifikation
JET A - 1 zur mechanistischen Untersuchung der katalytischen
Partialoxidation von Kerosin an Rh/Al₂O₃**

Bachelorarbeit

von

Marcel Patrick Merkel

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuer: Dipl. - Chem. Julian Nicolaas Bär

Bearbeitungszeit: 10.06.2013 - 10.09.2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit wahrheitsgemäß, die Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bereits bekannten Hilfsmittel selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderungen übernommen wurde.

Karlsruhe, den _____

Datum und Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Hierzu möchte ich Julian Bär für die zahlreichen Tipps und Anregungen und die wundervolle Betreuung danken, die ich während der Zeit dieser Bachelorarbeit genießen durfte.

Ich möchte auch Alexander Zellner danken, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Olaf Deutschmann, der es mir ermöglichte, meine Bachelorarbeit in einem solch interessanten Thema anzufertigen.

Auch soll mein Dank allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Deutschmann gelten, die mir stets freundlich entgegengekommen sind.

Weiterhin möchte ich Elena Frick der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christopher Barner-Kowollik für die Anfertigung und gemeinsame Auswertung der NMR-Messung danken.

Ein Dank soll auch denen zukommen, die mir während meiner Zeit am KIT Campus Nord bei elektrischen und mechanischen Problemen weiterhalfen.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie, vor allem meinen Eltern Christoph und Gabrielle Merkel und meinem Bruder Marcus Merkel danken, die mich mein Leben lang unterstützten.

Ich möchte auch Marian, Sarah, Lea, Thomas, Alexander, Vera, Janin, Clarissa, Verena, Rebecca, Ron, Daisy, Jeanette, Kai, Christian, Benedikt, Alexander, Nadine, Mario, Christian, Dennis, Oehmie, Hannah, Susanne, Michaela, Katrin, Paula, Kerstin, Sascha, Christopher, Michael, Henrick, Jan, André, Caroline, Max, Lenny, Joeffrey danken, die ich während meines bisherigen Lebens kennen und schätzen gelernt habe.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATR	Autotherme Reformierung
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CPOX	Katalytische Partialoxidation
C/O	Kohlenstoff/ Sauerstoff (z. engl.:Carbon/Oxygen)
d.h.	das heißt
etc.	und im übrigen (et cetera)
Fa.	Firma
Gew. - %	Gewichts-Prozent
Gl.	Gleichung
i.d.R.	in der Regeln
inkl.	inklusive
max.	maximal
MFC	Masseflussregler (z. engl.: Mass Flow Controler)
Mt.	Megatonnen
Mtoe	Megatonnen Öleinheit
Mrd.	Milliarden
ppm	parts per million
s.o.	siehe oben
sog.	sogenannte
SLPM	Standard Liter Pro Minute
SR	Wasserdampfreformierung
stöch.	stöchiometrisch
u.a.	unter anderem
Vol. - %	Volumen-Prozent

KURZFASSUNG

Mit Hilfe einer katalytischen Partialoxidation (CPOX) kann aus Kohlenwasserstoffen Synthesegas gewonnen werden, welches in Brennstoffzellen zur Gewinnung von elektrischem Strom dienen kann. Das Ziel dieser Stromerzeugung ist in erster Linie die Reduktion des Verbrauchs an fossilen Brennstoffen und eine Senkung der Treibhausgase. Diese Bachelorarbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Surrogats für die Kerosinspezifikation JET A - 1 bestehend aus zwei Komponenten, 1,2,4 - Trimethylbenzol und n - Dodecan. Hierzu wurden Gemische mit 9 (Surrogat 1), 17 (Surrogat 2) und 25 (Surrogat 3) Vol. - % 1,2,4 - Trimethylbenzol angefertigt. Es wurden in dieser Arbeit die Surrogate 1 und 3 einer katalytischen Partialoxidation bei C/O - Verhältnissen von 0,7, 0,8, 0,85, 0,9 und 1,0 unterzogen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass mit beiden Surrogaten Ausbeuten an Wasserstoff von 80 % und mehr erreicht werden können. Weiterhin wurden die gewonnenen Messergebnisse mit Untersuchungen einer Kerosinfraktion verglichen und dabei gemeinsame Tendenzen entdeckt. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit können optimale Betriebsbedingungen eines CPOX-Reformers für Gemische und kommerzielle Kerosine ähnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften herangezogen werden. Da Festoxidbrennstoffzellen (z. engl.: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) auch Kohlenwasserstoffe, wie Methan zur Stromerzeugung nutzen können, kann für den Gebrauch eines CPOX - Reformers ein Gemisch mit bis zu 25 Vol. - % 1,2,4 - Trimethylbenzolgehalt verwendet werden. Die Messungen ergaben weiterhin, dass das Gemisch mit einem geringeren Aromatengehalt eine höhere Ausbeute an Synthesegas liefert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Aufgabenstellung.....	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Katalytische Synthesegasherstellung aus logistischen Kohlenwasserstoffen	4
2.1.1	Die katalytische Partialoxidation.....	5
2.1.2	Die Wasserdampfreformierung	7
2.1.3	Die Trockenreformierung	8
2.1.4	Die Autotherme Reformierung.....	8
2.2	Kerosinspezifikationen	9
2.3	Surrogate	10
3	Experimente	12
3.1	Versuchsanlage	12
3.1.1	Gasdosierung	12
3.1.2	Zerstäuber	13
3.1.3	Reaktor	14
3.1.4	Analytik	15
3.2	Herstellung und Charakterisierung der Surrogate	16
3.3	Versuchsdurchführung	19
3.3.1	Einstellung des Zerstäubers	19
3.3.2	Zündung der Reaktion	20
3.3.3	Durchführung der Experimente	21
3.3.4	Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms über die Methode des internen Standards.....	22
3.3.5	Rußabbrand.....	24
3.4	Fehlerbetrachtung	25
3.5	Problembehandlung	27
3.5.1	Nichtkorrekte Einstellung des Zerstäubers.....	27
3.5.2	Gesamtfluss	28
4	Ergebnisse	29
4.1.1	Ausbeute	29
4.2	Vergleich der Surrogate	30
4.2.1	Ausbeuten und Temperaturverläufe	30
5	Diskussion	34
5.1	Ausbeute und Temperaturverläufe	35
5.1.1	Hauptprodukte und Temperaturverläufe	35

5.1.2 Nebenprodukte	38
5.2 Vergleich der Surrogate mit der Kerosinspezifikation BRAS 1.....	39
6 Zusammenfassung und Ausblick	45
Literaturverzeichnis	XLVII
ANHANG	L

1 EINLEITUNG

1.1 Hintergrund

In heutiger Zeit ist Energie in Form von Strom und Treibstoffen nicht mehr wegzudenken, denn ohne sie würde unsere Gesellschaft und Infrastruktur nicht bestehen können. Entwicklungs- und Schwellenländer, wie Indien und China, streben nach höherem Wohlstand, wodurch der Bedarf an Energie stetig steigt. Von 1973 bis 2010 wuchs der Verbrauch von Energie bspw. in China von 369 Mtoe auf 1519 Mtoe und erhöhte sich somit um mehr als 400 %. [1] Gewonnen wird Energie hauptsächlich aus fossilen Energieträgern, wie Kohle, Öl und Erdgas. 2010 wurden 850 Mtoe Kohle, 3570 Mtoe Öl und 1319 Mtoe Erdgas weltweit zur Energiegewinnung genutzt. [1] Die Transportmittel des Straßen-, Schienen- und Luftverkehrs, wofür 2010 61,5 % des Weltöls verbraucht wurden, [1], würden ohne Energieträger nicht funktionieren. Das globale Transportnetzwerk, welches der Mensch bislang aufgebaut hatte, würde zum Stillstand kommen. Hiermit ist verbunden, dass die Ressourcen erschöpflich sind. Abbildung 1.1 zeigt zwei Entwicklungen der Ölproduktion für eine Person am Tag, aufgetragen gegen die Zeit in Jahren.

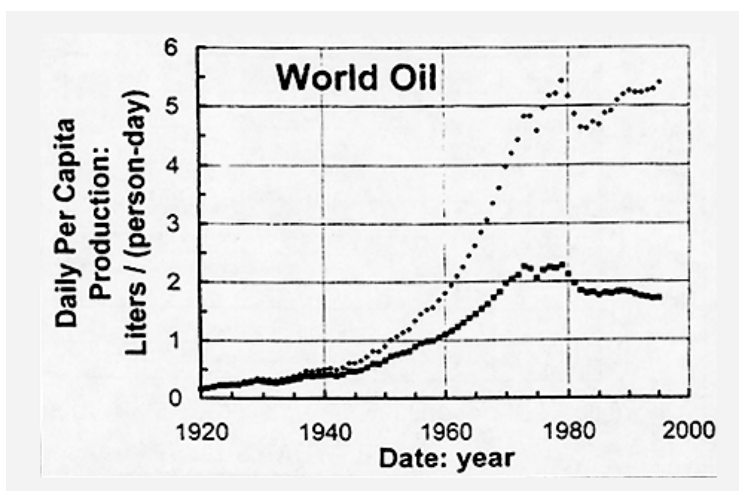


Abbildung 1.1: Entwicklung der Ölproduktion pro Person und Tag in Bezug auf die Weltbevölkerung [2]

Die untere Kurve gibt den tatsächlichen Verlauf der Erzeugung von Öl pro Kopf und Tag wieder. 1970 hatte die Kurve ihren höchsten Wert mit ca. 2,2 L/(Person und Tag), wobei sie anschließend im Jahre 1995 auf ca. 1,7 L/(Person und Tag) sank. [2] Die obere Kurve spiegelt den Verlauf wieder, hätte sich die Weltbevölkerung seit 1920 nicht verändert. Hierbei hätte sie 1980 mit einem Wert von ca. 5,5 L/(Person und Tag) ihren Höchststand erreicht. Ersichtlich ist, dass aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung eine Knappheit des Öls resultiert. In der Zeit von 1920 bis 1995 wuchs die Weltbevölkerung durchschnittlich um 1,5 % pro Jahr, woraus hervorgeht, dass sie sich in diesen 75 Jahren verdreifacht hatte. [2]

Da mit wachsender Bevölkerung auch der Flugverkehr zunimmt, steigt der Verbrauch an fossilen Brennstoffen in dieser Branche. Im Jahre 2010 hatte der gesamte Flugzeugtreibstoff einen Anteil der Weltölraffinationsprodukte von 6,2 %, was sich mit 237,7 Mt niederschlägt (siehe Abbildung 1.2). [1] „Der Flugverkehr wächst so stark wie kein anderes Verkehrsmittel.“(BMU, 2007). Zwischen 1990 und 2003 nahm die Verkehrsleistung in der EU um etwa 70 %, also jährlich um ca. 4 % zu. [3] Im Jahr 2000 wurden 143 Millionen Passagiere allein an deutschen Flughäfen gezählt, im Jahr 2011 waren es bereits 199,7 Millionen. [4]

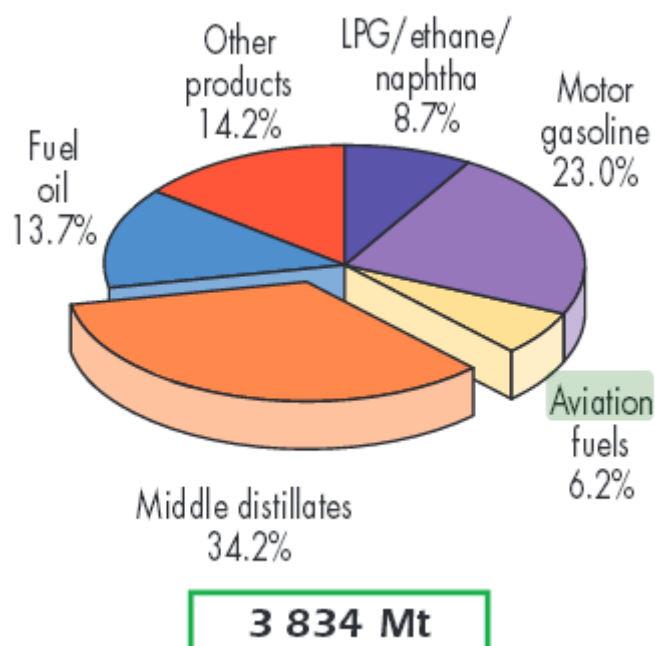


Abbildung 1.2: Aufteilung der Weltölraffinationsprodukte im Jahre 2010 [1]

Um dennoch die restlichen Ressourcen optimal auszunutzen, ist man aus diesem Grund bestrebt, effizientere Systeme zu entwickeln, die den Verbrauch an fossilen Brennstoffen senken. Um dies zu erreichen, ist der Einsatz von sog. APU's (Auxiliary Power Unit) in mobilen Applikationen vielversprechend. Hierbei werden zunächst Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff in einem Reformier zu Synthesegas, ein wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches Gas, umgesetzt, welches einer Festoxidbrennstoffzelle (z. engl. Solid Oxid Fuel Cell; SOFC) oder auch einer Protonenaustauschmembran - Brennstoffzellen (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC) zugeführt wird, womit ebenfalls mit Luftsauerstoff elektrischer Strom produziert wird. Die heute in Flugzeugen eingesetzten Generatoren weisen einen Wirkungsgrad von 34 % [5] auf. Sie sollen durch APU's, welche für die elektrische Versorgung und den vollständigen Bodenbetrieb der Flugzeuge genutzt werden können, ersetzt werden. [6] Ein Teil des Wassers, welches als Reaktionsprodukt entsteht, kann erneut in das System eingespeist und zur Optimierung des Betriebs verwendet werden, wobei im Optimalfall ein Wirkungsgrad von 77 % mit Methan als Kraftstoff erreicht werden kann [7] Jedoch ist im

Flugzeug kein Methan verfügbar, weshalb auf Kerosin zur Anwendung in einem APU zurückgegriffen werden muss.

Da Kerosin aus vielen Komponenten besteht, werden in dieser Arbeit Surrogate, bestehend aus 2 Komponenten, erstellt, die die katalytische Partialoxidation von Kerosin widerspiegeln und die Kenntnis über die Einflüsse der einzelnen Komponenten erweitern soll.

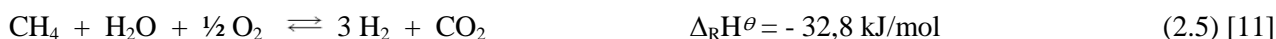
1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es Surrogate zu erstellen, die die Kerosinspezifikation JET A - 1 repräsentieren sollen. Hierzu werden drei Surrogate bestehend aus n-Dodecan und 1,2,4 - Trimethylbenzol mit verschiedenen Verhältnissen angefertigt. Diese Surrogate sollen bei verschiedenen C/O-Verhältnissen einer katalytischen Partialoxidation unterworfen werden.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Katalytische Synthesegasherstellung aus logistischen Kohlenwasserstoffen

Um Kohlenwasserstoffe katalytisch in Synthesegas umzuwandeln, existieren mehrere Verfahren. Dazu gehören die katalytische Partialoxidation (CPOX, Gl.2.1), die Wasserdampfreformierung (SR, Gl.2.2 und Gl.2.3), die Trockenreformierung (Gl.2.4) und die Autotherme Reformierung (ATR, Gl.2.5), welche aus der Kombination der Wasserdampfreformierung und der katalytischen Partialoxidation resultiert. Im Folgenden werden die verschiedenen Varianten am Beispiel Methan als Ausgangsprodukt wiedergegeben.

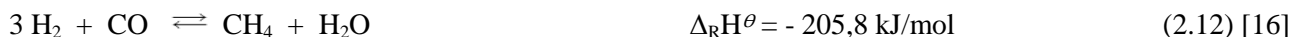
Katalytische Partialoxidation:**Wasserdampfreformierung:****Trockenreformierung:****Autotherme Reformierung:**

Zudem kann Methan katalytisch vollständig umgesetzt werde.

Totaloxidation:

Innerhalb des Reformierungsprozesses, welches aus mehreren Folge- und Parallelreaktionen besteht, können weitere Reaktionen, welche unabhängig vom Kraftstoff sind, stattfinden.

Wasser – Gas - Shift:

Boudouard - Gleichgewichtsreaktion:**Oxidation von H₂:****Oxidation von CO:****Methanisierung:****Cracken**

Cracken ist eine endotherme Reaktion, bei dem Kohlenwasserstoffe längerer Kettenlänge in kürzere, teilweise auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Luftausschluss gespalten werden. Industriell können entsprechende Ölfractionen zu nutzbaren Treibstoffen, wie Benzin und Diesel sowohl thermisch, als auch katalytisch gecrackt werden. In Abhängigkeit der Ölfraction und des gewünschten Produktgemisches werden unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Um bspw. Benzin aus Kerosin und Destillationsrückstände der atmosphärischen Erdöldestillation zu gewinnen, werden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – Zeolithe bei 1 – 20 bar und einem Temperaturbereich von 500 °C - 550 °C genutzt. [17] Kerosin hingegen wird durch fraktionelle Destillation aus Rohöl gewonnen. [18]

Je nach Reaktionsbedingungen z.B. mit variablen Eingangsverhältnissen der Edukte, sowie der richtigen Wahl des Katalysators, werden unterschiedliche Reformierungsvarianten bevorzugt ablaufen.

2.1.1 Die katalytische Partialoxidation

Bei der katalytischen Partialoxidation (Gl.2.1) werden Kohlenwasserstoffe unter Zugabe von Sauerstoff an einem Katalysator, meist Rhodium auf γ - Al_2O_3 oder CeO_2 , zu Synthesegas umgewandelt. [19, 20] Betrieben wird die katalytische Partialoxidation in einem Temperaturbereich von 800 °C - 900 °C. [21] Hier wurde auch erwähnt, dass herkömmliche CPOX nur bei einem maximalen Schwefelgehalt bis zu 50 ppm verwendet werden können, da der Katalysator andererseits zu sehr vergiftet wird und dadurch die Reaktion

zum Erliegen kommt. Fortführend wird von Studien über Katalysatoren in CPOX-Systemen berichtet, welche jedoch zeigen, dass diese einen Schwefelgehalt von mehreren 100 ppm tolerieren. Verwendet werden als Katalysatoren Pd, Pt, Ru, Ni oder Rh auf γ -Al₂O₃. [22] Es hat sich aber herausgestellt, dass der Einsatz von Rh als Katalysator für die CPOX am effizientesten ist. [23, 24] Begründet ist diese Aussage durch die starke Bindung des Rhodiums zu Sauerstoff, was die unerwünschte Reaktion mit dissoziierten Wasserstoffatomen auf der Oberfläche unterdrückt und so die Bildung von Hydroxylradikalen und eventuell Wasser unterdrückt. [25] Außerdem besagt diese Quelle, dass Rh auf Grund seiner Selektivität zu H₂ und CO und seiner geringen Verkokung im Vergleich zu anderen Metallen für die CPOX am geeignetsten ist. Jedoch ist Rhodium mit einem Preis von 28,30 € pro Gramm [26] derzeit das teuerste Edelmetall. [27] Dies liegt zum einen daran, dass Rhodium mit 25 Tonnen jährlich als Nebenprodukt bei der Gewinnung anderer Edelmetalle anfällt und zum anderen dass 80 % davon in der Autoindustrie für Abgaskatalysatoren eingesetzt werden. [28]

Bei einem bezüglich auf die katalytische Partialoxidation stöchiometrischen Verhältnis von C/O = 1, findet zunächst auf den ersten Millimetern des Katalysatorbetts eine Totaloxidation (Gl.2.6) des Kohlenwasserstoffs statt, bei dem der gesamte Sauerstoff verbraucht wird. [12, 29, 30] Da ein stöchiometrisches Verhältnis von C/O = 1 gewählt wurde, wird anfangs nicht der gesamte Kohlenwasserstoff aufgebraucht. Es gelangt also noch ein Teil der anfangs eingesetzten unkonvertierten Kohlenwasserstoffe tiefer in das Reaktorinnere. In diesem Teil des Reaktors wird der Kohlenwasserstoff vorzugsweise mit H₂O in einer Wasserdampfreformierung (Gl.2.2 und Gl.2.3) zu H₂ und CO bzw. CO₂ umgewandelt. [30] Weiterhin geht aus dieser Quelle hervor, dass auf Grund der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff am Anfang des Katalysators entlang der axialen Koordinaten die Temperatur sprunghaft ihren Maximalwert erreicht und anschließend Richtung Katalysatorausgang, bei dem ein thermisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und Feststoff herrscht, fällt (siehe Abbildung 2.1).

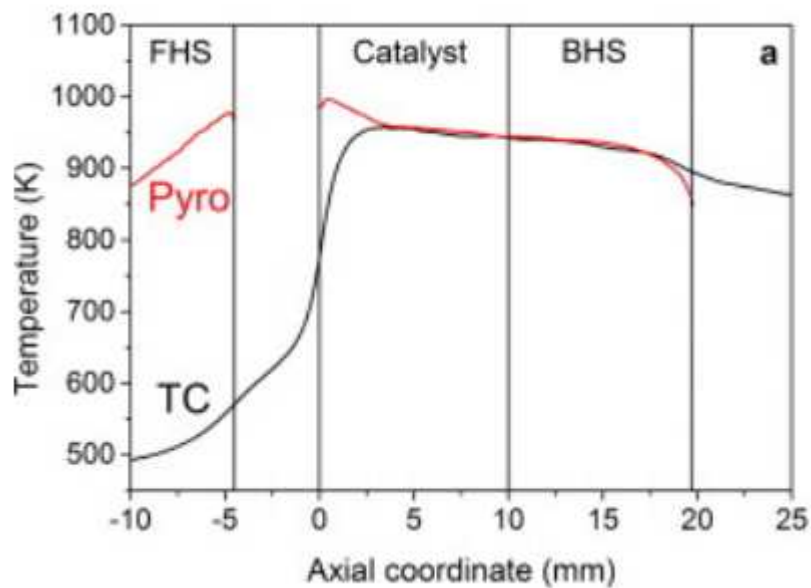


Abbildung 2.1: Temperatur der Gasphase im Katalysator (TC) und der Oberfläche des Katalysators (Pyro) bei einer katalytischen Partialoxidation von Ethanol an Rh/Al_2O_3 als Funktion der axialen Koordinaten [30]

Betrachtet man höhere Kohlenwasserstoffe, muss das gesamte System um weitere Reaktionspfade erweitert werden, wodurch das Netzwerk aus Reaktionen komplexer wird. So findet beispielsweise bei höheren Kohlenwasserstoffen eine vermehrte Methanbildung statt, was einerseits durch Methanisierung (Gl.2.11 - 2.13), aber auch durch Cracken zustande kommen kann. [31] Es muss dennoch beachtet werden, dass die Verkokung mit länger werdenden Kohlenwasserstoffketten zunimmt, wodurch ebenfalls wie bei Schwefelverbindungen die Aktivität des Katalysators abnimmt. [21] Hier wird auch erwähnt, dass die Verkokung über die Verdampfungstemperatur und das Verhältnis von Treibstoff, Wasserdampf und Luft gesteuert werden kann.

Die katalytische Partialoxidation ist für mobile Anwendungen, gerade bei autothermer Fahrweise, sehr attraktiv. [23] Ergänzend wird hinzugefügt, dass einige Einsatzgebiete geringe CO - und erhöhte H_2 -Konzentrationen verlangen, welche über die Zugabe von Wasserdampf in den Zulauf erreicht werden können, wodurch das Gleichgewicht in Richtung Wasserdampfreformierung verschoben wird.

2.1.2 Die Wasserdampfreformierung

Die Wasserdampfreformierung (Gl.2.2 und Gl.2.3) ist eine endotherme Reaktion und läuft mit einer Betriebstemperatur zwischen 800 °C und 1000 °C ab. [14, 32] Diese Variante der Synthesegasgewinnung zeichnet sich durch eine hohe Wasserstoffkonzentration und eine hohe Systemeffizienz aus. [21] Weiterhin besagt diese Quelle, dass aus diesem Grund eine Wasserdampfreformierung nur kontinuierlich unter Steady-State-Bedingungen lukrativ ist, was den Einsatz für einen mobilen Reformer widerspricht. In der Wasserdampfreformierung von Ethanol finden saure Zeolithe auf Alkalimetallbasis als Katalysatormaterial

Anwendung. [33] Bei der Umsetzung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen werden monometallisch Rh oder Ni oder bimetallisch Rh - Ni als katalytisch aktives Material auf $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Trägermaterial verwendet. [34]

2.1.3 Die Trockenreformierung

Bei der Trockenreformierung (Gl.2.4), auch CO_2 - Reformierung genannt, werden Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffdioxid zu Synthesegas umgewandelt. Diese Reformierungsvariante ist ebenfalls eine endotherme Reaktion, wobei der Methanumsatz mit $\Delta_{\text{RH}}^\theta = + 247,4 \text{ kJ/mol}$ etwa halb so hoch wie der der Wasserdampfreformierung ist. [35] In Untersuchungen wurden Edelmetalle wie Ni, Rh, Pd, Ir, und Pt als Katalysatormaterial verwendet. [36] Dabei wurde eine rasche Verkokung des Katalysators, verursacht durch CO-Disproportionierung (Gl.2.8) und/oder CH_4 - Zersetzung (Gl.2.9), beobachtet. [37] Um die Verkokung zu reduzieren, wird in dieser Quelle die Zugabe von H_2O und/oder O_2 empfohlen, wobei durch diese Änderung die Reaktion in Richtung einer Dampfreformierung, einer katalytischen Partialoxidation oder beidem, einer Autothermen Reformierung verschoben wird.

2.1.4 Die Autotherme Reformierung

Bei der Autothermen Reformierung (ATR, Gl.2.5) wird die exotherme Partialoxidation mit der nachfolgenden endothermen Wasserdampfreformierung kombiniert. [14] Die bei der katalytischen Partialoxidation freiwerdende Wärme wird für den Wasserdampfreformierungsprozess genutzt, wodurch das gesamte System, neutral bzw. leicht exotherm gehalten wird. [21] Fortlaufend werden hier die Betriebsbedingungen von einem Temperaturbereich von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem im Vergleich zu CPOX geringeren Druck im Bereich von 1 bar bis 80 bar geschildert. Das H_2/CO - Verhältnis kann über den Zulauf der $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Konzentrationen und durch das Zurückführen des bei diesem Prozess entstandenen CO_2 gesteuert werden. [14] Über das C/O-Verhältnis wird die Reaktionsenthalpie der Autothermen Reformierung gesteuert. Betrachtet man die Reaktionsenthalpien der Totaloxidation, der katalytischen Partialoxidation und der Dampfreformierung, so ist ersichtlich, dass bei einem niedrigeren C/O-Verhältnis das System exothermer ist, als bei Verwendung höherer Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Eduktgas.

Um Verkokung vorzubeugen, kann bei allen Reformierungsmethode ein Trägermaterial ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2) gewählt werden, welches gleichzeitig als Sauerstoffspeicher fungiert, wodurch der eigentliche Katalysator, das Edelmetall, von Kohlenstoffablagerungen durch Oxidation freigehalten wird. [38]

Betrachtet man die Anforderungen der Größe und des Gewichts der einzelnen Reformierungsvarianten, die Anlaufphase und die Anfahrtdynamik und die Umsetzungsmöglichkeit komplexer Kohlenwasserstoffe, so ist das ATR - System für eine mobile Anwendung die geeignetste Reformierungsvariante. [21]

2.2 Kerosinspezifikationen

Durch den Einsatz von APU's kann die Effizienz der Gewinnung des elektrischen Stroms im Vergleich zu heute eingesetzten Generatoren an Bord von Flugzeugen gesteigert werden. Kerosin hat hierzu noch den Vorteil, dass es sauerstoffarm ist, wodurch es für eine Reformierung zu Synthesegas gut geeignet ist. [39]

Es existieren im wesentlichen acht Kerosinspezifikationen: Avtur, JP - 4, JP - 5, JP - 7, JP - 8, JET A, JET A - 1, und JET B. [18, 40] Die am häufigsten verwendeten Kerosinarten sind JET A, JET A - 1 und JP - 8, wobei JET A in amerikanischen Passagierflugzeugen, JET A - 1 in Passagierflugzeugen, die nicht den amerikanischen Flugverkehr betreffen und JP - 8 in NATO Militärflugzeugen genutzt werden. [40, 41]

Außerdem enthält Kerosin Aromaten, Cycloalkane, Olefine, Alkane und schwefelhaltige Verbindungen. [42] 99.2 Gew. - % der vorgefundenen Kohlenwasserstoffen sind Verbindungen mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen, wobei Verbindungen mit 12 C - Atomen mit 19.5 Gew. - % am häufigsten vertreten sind. [18, 43] Der Siedebereich von Kerosin erstreckt sich im Allgemeinen von 145 °C – 300 °C. [44] Nach diesen und noch weiteren Eigenschaften wird die Qualität des Treibstoffs bestimmt. Dabei ist der Destillationsbereich, welcher mit einem ASTM D86 Apparat bestimmt wird, einer der wichtigsten Eigenschaften von Kerosin. [45]

Im Folgenden wird auf Eigenschaften von JET A - 1, JET A und JP - 8 eingegangen:

Tabelle 2.1: Eine Auswahl von relevanten physikalische und chemische Eigenschaften der drei Kerosinspezifikationen JET A - 1, JET A und JP - 8. Die folgenden Daten sind gemittelt und wurden aus [18] entnommen.

	JET A - 1	JET A	JP - 8
Gefrierpunkt [°C]	max. -47	max. -40	-47,2
Flammpunkt [°C]	min. 38	38	37,8
Molekulargewicht [g/mol]	167,3	166	k.A.
Heizwert [MJ/kg]	min. 42,8	min. 42,8	43,06
Siedebereich [°C]	162 - 262	160 - 260	205 - 300
Dichtebereich [g/mL]	0,801 – 0,8075	0,775 – 0,825	0,775 – 0,840
Viskosität [$10^{-6} * m^2/s$] bei -20 °C	8,0	5,0	3,8
spezifische Wärmeleitfähigkeit [W/(m * K)] bei 25 °C	k. A.	0,137	k. A.
Aromatengehalt [Vol.-%]	18	14	25
Cycloalkangehalt [Vol.-%]	10	44	k. A.
Alkangehalt [Vol.-%]	71	42	k. A.
Olefingehalt [Vol.-%]	≤1	≤1	≤1
Schwefelgehalt [Gew.-%]	0,05	0,05	0,06[46]

JET A - 1 und JET A unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Gefrierpunkt. Auch JP - 8 unterscheidet sich in der Grundzusammensetzung kaum von JET A - 1. 1988 untersuchte Martel achtzig JP - 8 Proben unterschiedlicher Herkunft und stellte fest, dass bis auf wenige Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Frostschutzmittel, Additive zur Erniedrigung der Viskosität und Additive gegen elektrostatische Aufladung, die in geringen Mengen enthalten waren, sich JP - 8 kaum von JET A - 1 unterscheidet. [18] Jedoch ist aus Tabelle 1 zu entnehmen, dass JP - 8 durchschnittlich mehr Aromaten enthält, als JET A - 1 und JET A. Dies ist mit weiteren Problemen verbunden. Aus der Perspektive der Umwelt ist ein höherer Anteil an Aromaten im Kerosin kontraproduktiv, denn sie zeigen im Vergleich zu Alkanen und Cycloalkanen eine höhere Tendenz zur Rußbildung. [18]

2.3 Surrogate

Ein Surrogat ist ein Gemisch, bestehend aus möglichst wenigen Komponenten, das ein Gemisch, welches aus vielen Komponenten besteht, möglichst gut in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften für experimentelle Versuche repräsentieren soll. In der Literatur sind verschiedene Surrogate für JET A - 1 zu finden:

Tabelle 2.2: Zusammenstellung verschiedener Surrogate für JET A - 1

Surrogat	phys. & chem. Eigenschaften	Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3
Aachen [42, 47]		1,2,4 - Trimethylbenzol	n - Decan	
	Gew. - % in Surrogate	20	80	
	Schmelzpunkt [°C]	-44	-30	
	Siedepunkt [°C]	169	174	
	Molekulargewicht [g/mol]	120,19	142,28	
	Flammpunkt [°C]	49	51	
	Dichte [g/cm ³]	0,88	0,73	
	unterer Heizwert [MJ/kg]	41,49	k. A.	
Kholghy [48]				
		n - Propylcyclohexan	n - Decan	Propylbenzol
	Gew. - % in Surrogate	10	72	18
	Schmelzpunkt [°C]	-95	-30	-99
	Siedepunkt [°C]	155	174	159
	Molekulargewicht [g/mol]	126,24	142,28	120,2
	Flammpunkt [°C]	35	51	30
	Dichte [g/cm ³]	0,79	0,73	0,86
	unterer Heizwert [MJ/kg]	43,23	k. A.	k. A.

Es gibt keine Definition wie viele Komponenten in einem Surrogat enthalten sein dürfen. Jahangirian et al berichten in [40], dass Schulz et al. beispielsweise für JET A einen Surrogat bestehend aus 12 Komponenten erstellt. Mit steigender Komponentenzahl verhält sich bei richtiger Wahl und richtigem Verhältnis der Komponenten ein Surrogat dem zu repräsentierenden Kerosin immer ähnlicher. Jedoch geht gleichzeitig mit steigender Anzahl der Komponenten die Information verloren, welche Komponente sich in welcher Weise auf das System auswirkt, da es immer komplexer wird.

3 EXPERIMENTE

3.1 Versuchsanlage

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlage gezeigt. Um diese jedoch detailliert zu erklären, wird sie in Dosierung, Reaktor und Analytik unterteilt.

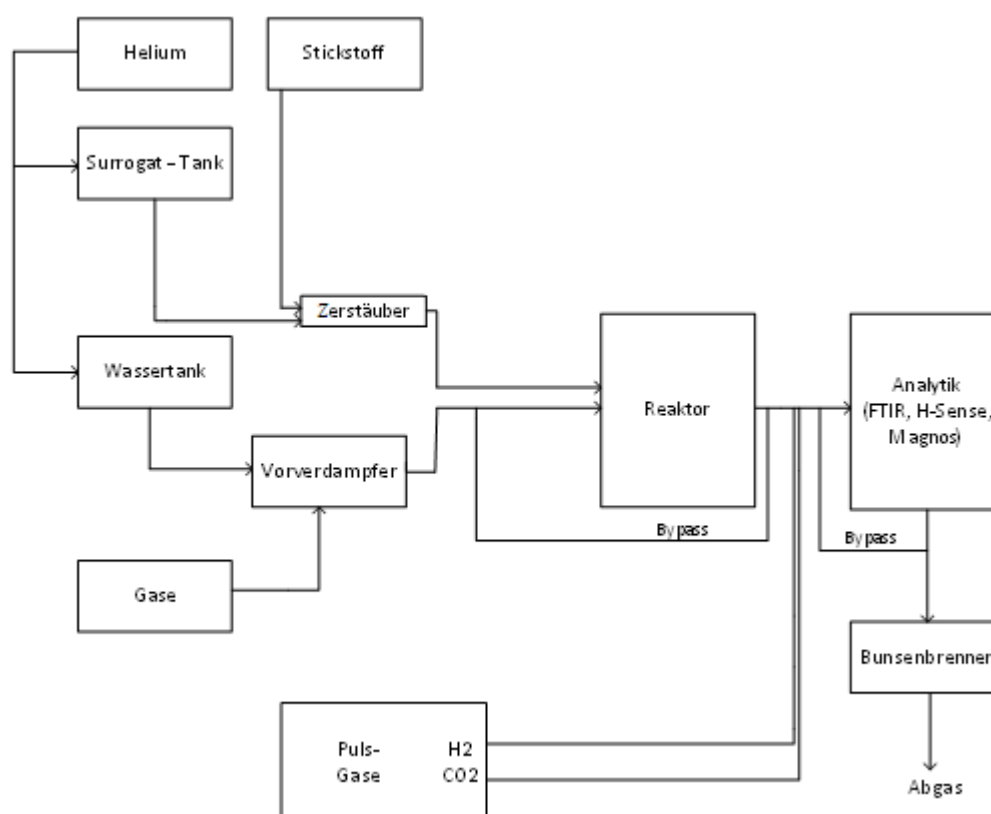


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Anlage

3.1.1 Gasdosierung

Die Dosierung der verwendeten Gase O₂ und N₂ erfolgt mittels thermischen Masseflussreglern (MFC, Fa. Bronkhorst). Dabei wird die Dosierung über die Wärmeleitfähigkeit der Gase gesteuert, weshalb jeder einzelne MFC auf das jeweilige Gas eingestellt und kalibriert werden muss. Die Gase werden über das Außenrohr am Reaktoreingang in den Reaktor eingeleitet (siehe Abbildung 3.2). Die Reinheit der eingesetzten Gase ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Tabelle 3.1: Reinheit der einzelnen Verbindungen. Alle Gase wurden von der Firma Air Liquide bezogen

Gas	Reinheit [Vol. - %]
H ₂	99,999
O ₂	99,5
N ₂	99,999
CO ₂	99,9995

3.1.2 Zerstäuber

Das Surrogat liegt in einem Edelstahlbehälter mit Barometer vor. Sobald Surrogat dosiert werden soll, muss in dem Behälter ein Überdruck von 1,2 bar, welcher durch Helium erzeugt wird, anliegen. Die Dosierung der eingesetzten Kraftstoffe erfolgt mittels Coriolis-Masseflussregler (CORI, Fa. Bronkhorst). Hierbei wird über die Corioliskraft, welche von der Masse der zu dosierenden Flüssigkeit direkt abhängig ist, die erwünschte Menge dosiert (Gl.3.1).

$$\vec{F}_C = -2 m (\vec{\omega} \times \vec{v}) \quad \text{Gl.3.1}$$

\vec{F}_C : Corioliskraft, die auf einen Körper wirkt [N]

m : Masse des bewegten Körpers [g]

$\vec{\omega}$: Winkelgeschwindigkeit des Bezugssystems [rad/s]

\vec{v} : Geschwindigkeit der Masse im rotierenden Bezugssystem [m/s]

Am Anfang des Reaktors werden Gase und Surrogat mit Hilfe der Wand des Innenrohrs räumlich voneinander getrennt. Das Surrogat wird hierbei durch das Innenrohr in den Reaktor befördert (siehe Abbildung 3.2). Abbildung 3.3 zeigt den bei dieser Versuchsanlage verwendeten Zerstäuber. Das Surrogat tritt aus dem mittleren Loch aus, wobei N₂ durch die umliegende Öffnung in den Reaktor einströmt und das Surrogat dabei zerstäubt.

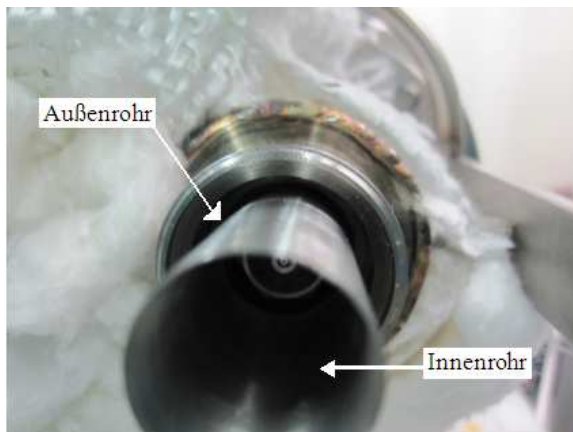


Abbildung 3.2: Einlass des Surrogate (Innenrohr),
Einlass anderer Reaktanten (Außenrohr) [49]

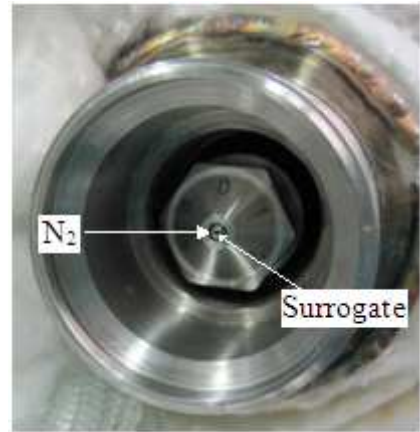


Abbildung 3.3: Zerstäuber[49]

3.1.3 Reaktor

Als Reaktor wird ein Rohr aus Quarzglas (Außendurchmesser = 23 mm; Innendurchmesser = 19,5 mm; Länge = 600 mm) verwendet, in dem der Katalysator eingesetzt wird. Der Reaktor ist in Abbildungen 3.4 und 3.5 schematisch wiedergegeben. Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau des Katalysators. Die aktive Komponente des Katalysators ist Rhodium, welches in γ - Al_2O_3 -Washcoat eingelagert ist (Länge = 11 mm; Durchmesser = 19 mm; Zelldichte = 900 cpsi (channels per square inch)). Vor dem Katalysator wird ein unbeschichteter Schwammkörper bestehend aus Al_2O_3 als Hitzeschild und zur Homogenisierung der Strömung angebracht (Länge = 10 mm; Durchmesser = 19 mm; Porendichte = 85 ppi (pores per inch)). Stromabwärts des Katalysators ist ein unbeschichteter Wabenkörper angebracht (Länge = 11 mm; Durchmesser = 19 mm; Zelldichte = 600 cpsi), welcher ebenfalls als Hitzeschild fungiert. Der Katalysator und die Hitzeschilder werden in einem Glasfaserpapier eingerollt, damit eine thermische Isolierung gewährleistet ist und die Reaktanden an dem Katalysator nicht vorbeifließen. Am hinteren Hitzeschild wird die Temperatur T_{Back} mit einem Thermoelement des Typs N gemessen. Das Quarzglasrohr wird zum Vorheizen, zur thermischen Isolierung und zum Rußabbrand in einen Klappofen (Länge = 420 mm) angebracht.

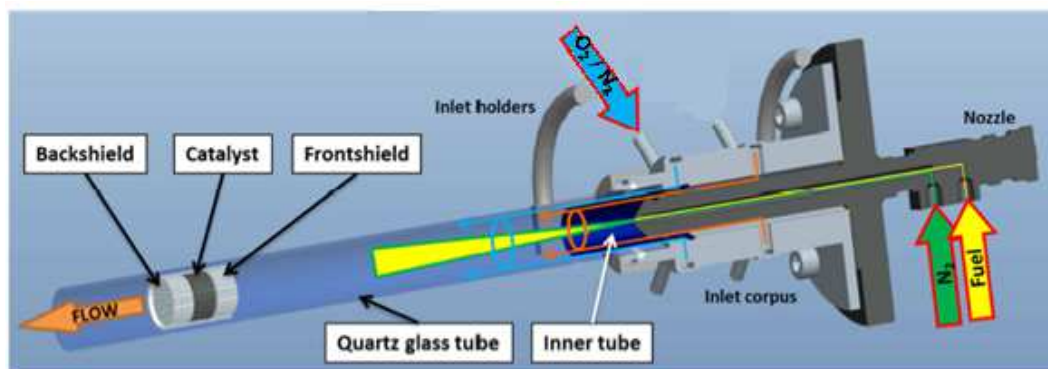


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Reaktoreingangs[49]

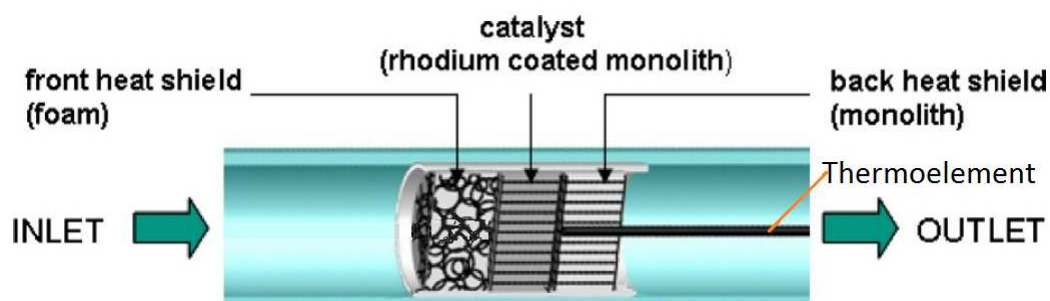


Abbildung 3.5: Aufbau des Katalysators[50]

3.1.4 Analytik

Nach Austritt aus dem Reaktor wird das Produktgas bestehend aus CO, CO₂, H₂O, H₂ und gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur Analytik geleitet. Diese besteht zunächst aus einem FT-IR-Spektrometer (Fourier Transform-InfraRed) (MG2000; Fa. Mks Instruments), in dem die Konzentrationen der IR-aktiven Komponenten quantitativ zeitlich verfolgt werden. Nach dem FT-IR-Spektrometer, das bei 190 °C betrieben wird, werden Wasser und andere bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen abgetrennt, indem das Produktgas auf 5 °C abgekühlt wird. Anschließend wird das gasförmige Produkt in ein Sektorfeld - Massenspektrometer (H - Sense; V & F Analysentechnik), in welchem Wasserstoff quantitativ zeitlich aufgezeichnet wird, geleitet. Im Anschluss wird das zu analysierende Gas sowohl zum Brenner, als auch zu einem Sauerstoffanalysator (Magnos; Fa. ABB) geführt. Im Sauerstoffanalysator wird die Konzentration des Sauerstoffs aufgrund seines Paramagnetismus zeitlich aufgezeichnet. Das analysierte Gas wird nach dem Sauerstoffanalysator ebenfalls zum Brenner geschickt. In ihm wird das gesamte Produktgas verbrannt. In Tabelle 3.2 sind die Methoden und die Nachweisbereiche der untersuchten Spezies wiedergegeben.

Tabelle 3.2: Nachweisbereiche der Spezies, die in H - Sense, Magnos und FT - IR-Spektrometer bestimmt werden. Die unter Diesel aufgeführte Spezies wird über aromatische C – H - Streckschwingungen nachgewiesen.

Spezies	Methode	Nachweisbereich
H ₂	H - Sense	0 - 100 Vol. - %
O ₂	Magnos	0 - 25 Vol. - %
H ₂ O	FT - IR	2 - 40 Vol. - %
CO ₂	FT - IR	0 - 23 Vol. - %
CO	FT - IR	0 - 19.2 Vol. - %
CH ₄	FT - IR	0 - 20000 ppm
C ₂ H ₆	FT - IR	0 - 1000 ppm
C ₂ H ₄	FT - IR	0 - 3000 ppm
C ₃ H ₈	FT - IR	0 - 2000 ppm
Diesel	FT - IR	0 - 4500 ppm

3.2 Herstellung und Charakterisierung der Surrogate

Das Aachen Surrogat, welches aus 80 Gew. - % n-Decan und 20 Gew. - % 1,2,4 - Trimethylbenzol besteht, ist ein Gemisch, das Kerosin bereits in Studien repräsentiert hatte. [42] Da wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt der größte Anteil der Kohlenwasserstoffverbindungen in JET A - 1 von C₁₂ - Atomverbindungen beziffert wird, soll in dieser Arbeit statt des n - Decans, n - Dodecan für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe repräsentativ eingesetzt werden. Tabelle 3.3 enthält die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten der Surrogate mit ihren Eigenschaften im reinen Zustand.

Tabelle 3.3: Bestandteile der in dieser Arbeit verwendeten Surrogate. Die Eigenschaften der einzelnen Komponenten wurden von [51] entnommen.

	1,2,4 - Trimethylbenzol	N - Dodecan
Schmelzpunkt [°C]	-44	-9,6
Siedepunkt [°C]	169	216
Molekulargewicht [g/mol]	120,19	170,34
Flammpunkt [°C]	49	74
Dichte [g/cm ³]	0,88	0,7487
unterer Heizwert [MJ/kg]	41,49	k.A.

Die Surrogate wurden so erstellt, dass die Konzentrationen des Aromaten und des Alkans den Bereich vorliegender JET A – 1 - Proben abdecken (vgl. Anhang Tabelle A.1). Die Angaben dieser Quelle sind in Volumen – Prozent angegeben. Um die Surrogate mit verschiedenen Verhältnissen in dieser Arbeit zu erstellen, wurden die Komponenten eingewogen. Dazu wurde der Massenanteil der Komponenten errechnet, indem die Dichte dieser Komponente mit dem Volumenanteil multipliziert wurde (Gl.3.2).

3. Experimente

$$m = \frac{1000 \text{cm}^3 * x_{\text{TMB}} * \rho}{100} \quad (3.2)$$

m : Masse [g]

ρ : Dichte [g/cm^3]

x_{TMB} : Volumenanteil an 1,2,4-Trimethylbenzol im Gemisch [%]

Über das Molekulargewicht der einzelnen Spezies wurde die Stoffmenge bestimmt (Gl.3.3).

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.3)$$

n : Stoffmenge [mol]

M : Molekulargewicht [g/mol]

Mit ihr konnte der Anteil der einzelnen Komponenten im gesamten Gemisch festgelegt werden (Gl.3.4).

$$A = \frac{n(\text{TMB})}{n(\text{TMB}) + n(\text{DD})} \quad (3.4)$$

A : molarer Anteil an 1,2,4 – Trimethylbenzol [mol - %]

n(TMB) : Stoffmenge an 1,2,4 – Trimethylbenzol [mol]

n(DD) : Stoffmenge an n – Dodecan [mol]

Diese Werte wurden nun herangezogen, um das mittlere Molekulargewicht des Surrogates zu erhalten (Gl.3.5).

$$M_S = A * x_{\text{TMB}} + (1 - A) * x_{\text{DD}} \quad (3.5)$$

M_S : mittleres Molekulargewicht des Surrogats [g/mol]

x_{DD} : Volumenanteil an n - Dodecan im Gemisch [Vol. - %]

Außerdem wurde mit Hilfe des Anteils der Komponenten und der Summenformel der Komponenten der Mittelwert der Anzahl der C-Atome bestimmt (Gl.3.6).

$$C_{MW} = A * C_{TMB} + (1 - A) * C_{DD} \quad (3.6)$$

C_{MW} : Mittelwert der Anzahl der C - Atome

C_{TMB} : Anzahl der C - Atome in der Summenformel von 1,2,4 - Trimethylbenzol

C_{DD} : Anzahl der C - Atome in der Summenformel von n - Dodecan

Mit diesem Mittelwert, dem C/O - Verhältnis (Gl.3.7) und dem Volumenstrom von O₂, der stets 500 mL/min (0.041 mol/min) (10 Vol. - %) betrug, wurde beim jeweiligen C/O - Verhältnis zunächst der Molenstrom und damit der Massenstrom des Surrogates bestimmt (Gl.3.8 und 3.9).

$$\frac{C}{O} = \frac{n(TMB)+n(DD)}{n(O_2)} \quad (3.7)$$

$$\dot{n}_S = \frac{\dot{n}_{O_2}}{C_{MW}} * \frac{C}{O} \quad (3.8)$$

\dot{n}_S : Molenstrom an Surrogate [mol/min]

\dot{n}_{O_2} : Molenstrom an O₂ [mol/min]

$\frac{C}{O}$: gewünschtes C/O - Verhältnis

$$\dot{m}_S = \dot{n}_S * M_S \quad (3.9)$$

\dot{m}_S : Massenstrom an Surrogat [g/min]

Über die Dichte des Surrogats, welche aus dem prozentualen Anteil und der Dichte der einzelnen Komponenten rechnerisch zusammengesetzt wurde, wurde nun das Gesamtvolumen des Surrogats und weiterhin über den volumenprozentualen Anteil das Volumen der einzelnen Spezies errechnet. Über die Dichte wurde anschließend die Masse der einzelnen Komponenten festgelegt. Tabelle 3.4 gibt die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten der Surrogate in Volumen und Stoffmengen - Prozent und deren C/H – Verhältnisse wieder.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Surrogate in Volumen – und Stoffmengen – Prozent und deren C/H - Verhältnisse

	Surrogat 1	Surrogat 2	Surrogat 3
1,2,4 - Trimethylbenzol [Vol. - %]	9	17	25
n - Dodecan [Vol. - %]	91	83	75
1,2,4 - Trimethylbenzol [mol - %]	14	25	36
n - Dodecan [mol - %]	86	75	64
C/H - Verhältnis	0,48	0,5	0,52

Weiterhin wurden Proben der Surrogate NMR – Messungen unterzogen. Hierzu wurde als Lösungsmittel deuteriertes Aceton verwendet. Jedoch lieferten die NMR – Messungen nicht die erwünschten Ergebnisse, da die Reflexe der Methylgruppen von 1,2,4 – Trimethylbenzol teilweise überlappten, wodurch ein zu hohes n - Dodecan/1,2,4 – Trimethylbenzol – Verhältnis gemessen wurde. Aus diesem Grund werden diese NMR - Messungen in dieser Arbeit nicht aufgeführt.

Um ein Surrogat auszutauschen, wurde der Tank geleert, mit Ethanol befüllt, an die Anlage angeschlossen und die Leitung bis zum Massenflussregler mit Ethanol gespült. Anschließend wurde der Tank erneut geleert, mit neuem Surrogat befüllt, an die Anlage angeschlossen und die Leitungen mit diesem Surrogat gespült. Bei diesem Schritt wurde die Leitung, die vom Massenflussregler zum Zerstäuber führt, von dieser getrennt und die Lösung so lange mit Hilfe des Massenflussreglers gepumpt, bis am Ende der Leitung kein Ethanol mehr nachweisbar war.

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Einstellung des Zerstäubers

Nachdem der Zerstäuber mit Teflonband abgedichtet wurde, wurde er in den Reaktoreingang eingebaut. Um den Zerstäuber einzustellen, musste dieser auf eine Betriebstemperatur von 150 °C vorgeheizt werden. Dies war notwendig, da das Surrogat bei erhöhter Temperatur besser verdampft wird. Der Spalt, aus dem N₂ zur Zerstäubung des Surrogats strömte, wurde minimal eingestellt, sodass ein hoher N₂ – Fluss und damit eine optimale Zerstäubung der Surrogattröpfchen erreicht wurde. Auf diese Weise sollte das Surrogat in Form von feinsten Tröpfchen in den Reaktor geleitet und eine homogene Vermischung der Reaktionsgase garantiert werden.

Nach Dichtigkeit wurde die Einstellung des Zerstäubers vorgenommen, indem 60 % des Prozesswerts des N₂ - Massenflussreglers als Soll-Wert eingestellt wurden. Da das N₂ am Anfang des Aufbaus des Flusses im

Vergleich zum Zerstäuber kalt war, kühlte dies die Spitze des Zerstäubers ab, wodurch der Spalt breiter wurde. Dies hatte zur Folge, dass bei einem eingestellten Volumenstrom von bspw. 3000 mL/min zu Beginn nur 500 mL/min aus der Zerstäuberöffnung austraten. Mit zunehmendem Dosieren des Stickstoffs steigt der N_2 -Fluss an dessen Mündung stetig an. So wurde der N_2 -Fluss bis zum Erreichen des Soll - Werts aufgebaut und anschließend konstant gehalten. Abbildung 3.7 gibt den Verlauf des ansteigenden Flusses am Zerstäuber wieder.

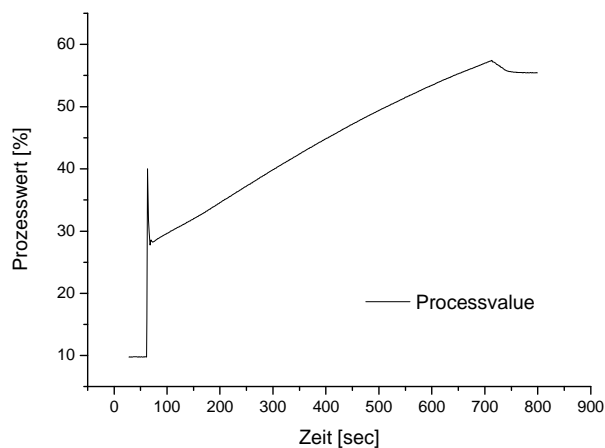


Abbildung 3.7: Verlauf des ansteigenden N_2 - Flusses am Zerstäuber

3.3.2 Zündung der Reaktion

Um die Reaktion zu zünden, wurde zunächst der Ofen auf 300 °C hochgeheizt und ein Gesamtvolumenstrom von 4650 mL/min bestehend aus 4500 mL/min N_2 , 50 mL/min H_2 und 100 mL/min O_2 eingeleitet. Wasserstoff und Sauerstoff reagierten auf der Katalysatoroberfläche oxidativ zu Wasser, wodurch der Katalysator aufgrund der freigesetzten Reaktionswärme weiter aufgeheizt wurde. Sobald hinten am Katalysator das Thermoelement eine Temperatur (T_{Back}) von 350 °C gemessen hatte, wurde das Surrogat eingeleitet. Sowie T_{Back} signifikant stieg, wurde die Sauerstoffdosierung auf 250 mL/min gesetzt. Ab einem T_{Back} von 400 °C wurde die Sauerstoffzufuhr auf 500 mL/min erhöht. Sobald der stationäre Zustand erreicht wurde, wurde die Wasserstoffzufuhr unterbunden.

3.3.3 Durchführung der Experimente

Die Experimente wurden bei einem theoretischen Gesamtvolumenstrom des Eduktstroms von 5 SLMP (Standard Liter Pro Minute) durchgeführt. Je nach C/O - Verhältnis beinhaltete der Gesamtfluss zwischen 11 und 12 Vol. % Reaktionsgas, welches aus O₂ und Surrogat bestand. Der Rest des Flusses bestand aus N₂. Die Zusammensetzungen der Reaktionsgase der einzelnen Versuche sind in Tabellen 3.5 und 3.6 wiedergegeben.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Reaktionsgase von Surrogat 1 bei C/O-Verhältnissen von 0,7 bis 1,0

C/O – Verhältnis	Surrogat 1			
	\dot{V} (Surrogate) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]	\dot{V} (O ₂) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]
1,0	86,40	1,73	500	10
0,9	77,76	1,56	500	10
0,85	73,44	1,47	500	10
0,8	69,12	1,38	500	10
0,7	60,48	1,21	500	10

Da Surrogat 2 in dieser Arbeit einer katalytischen Partialoxidation nicht unterzogen wurde, wird die Zusammensetzung der Reaktionsgase von diesem Surrogat hier nicht aufgelistet. Diese Tabelle befindet sich jedoch im Anhang unter Tabelle A.2.

Tabelle 3.6: Zusammensetzung der Reaktionsgase von Surrogat 3 bei C/O-Verhältnissen von 0,7 bis 1,0

C/O – Verhältnis	Surrogat 3			
	\dot{V} (Surrogate) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]	\dot{V} (O ₂) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]
1,0	91,51	1,83	500	10
0,9	82,36	1,65	500	10
0,85	77,78	1,56	500	10
0,8	73,21	1,46	500	10
0,7	64,06	1,28	500	10

Die Versuchsanlage wurde nicht länger als 45 min durchgängig mit dem Kraftstoff betrieben.

3.3.4 Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms über die Methode des internen Standards

Um aus den Messdaten, die aus dem FT - IR-, dem H - Sense- und dem Magnos - Analytik gewonnen wurden, den Stoffmengenstrom des Produktgases zu bestimmen, wurde die Methode des internen Standards angewendet. Hierzu wurden nach Einstellung des stationären Zustandes im Reaktor definierte CO_2 - und H_2 - Volumenströme ($\dot{V}(\text{CO}_2)$ und $\dot{V}(\text{H}_2) = 0,25 \text{ SLMP}$), welche vor der Analytik dem Produktgas zugesetzt wird, in die Analytik geleitet. Da die Zugabe der Volumenströme nach dem Reaktor stattfindet, nehmen die eingesetzten Gase an der Reaktion nicht teil, sie stören also den stationären Zustand nicht, sondern verdünnen das Produktgas lediglich. Weiterhin wurde diese Prozedur bei einem Inerteduktstrom (N_2) angewendet, um die Abweichung des Gesamtflusses zu bestimmen. Abbildungen 3.14. und 3.15 zeigen die Anwendung der Methode des internen Standards in einem Reaktor beim stationären Zustand unter Verwendung von Surrogat 1 bei einem C/O - Verhältnis von 0,7 und bei Fluss eines Inert-Gases (N_2) nach Verwendung von Surrogat 1 bei einem C/O - Verhältnis von 0,7.

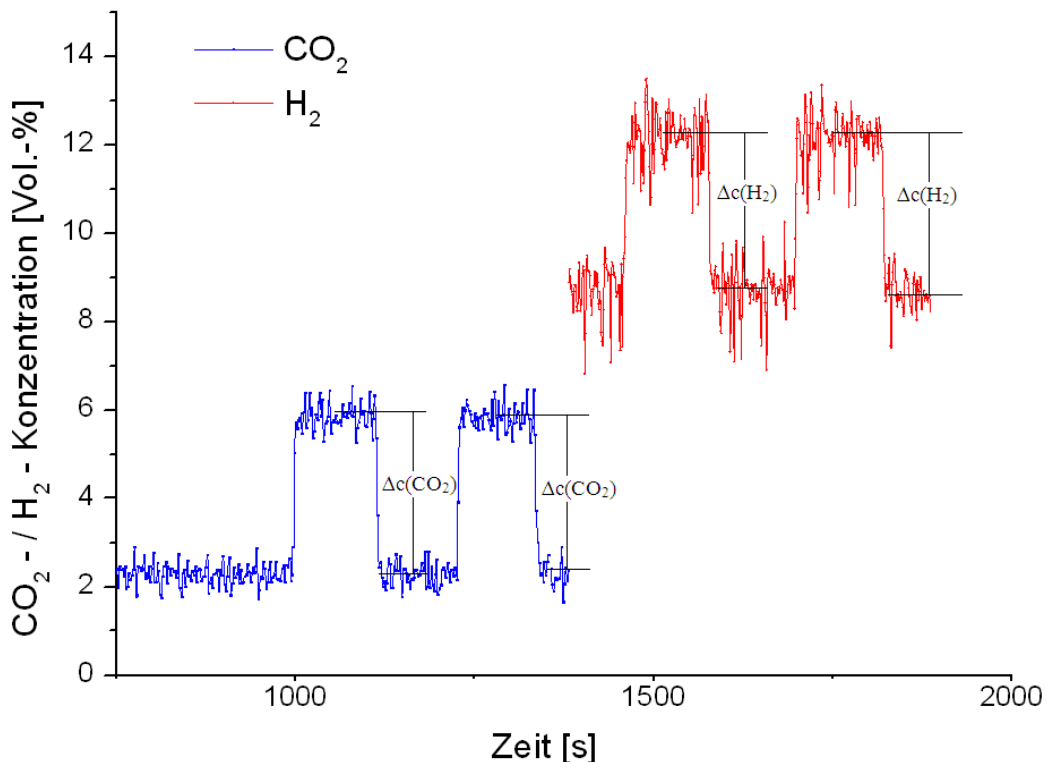


Abbildung 3.8: Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms unter Verwendung von Surrogate 1 bei $\text{C/O} = 0,7$ mit der Methode des internen Standards anhand des Verlaufs der CO_2 - und H_2 - Konzentration

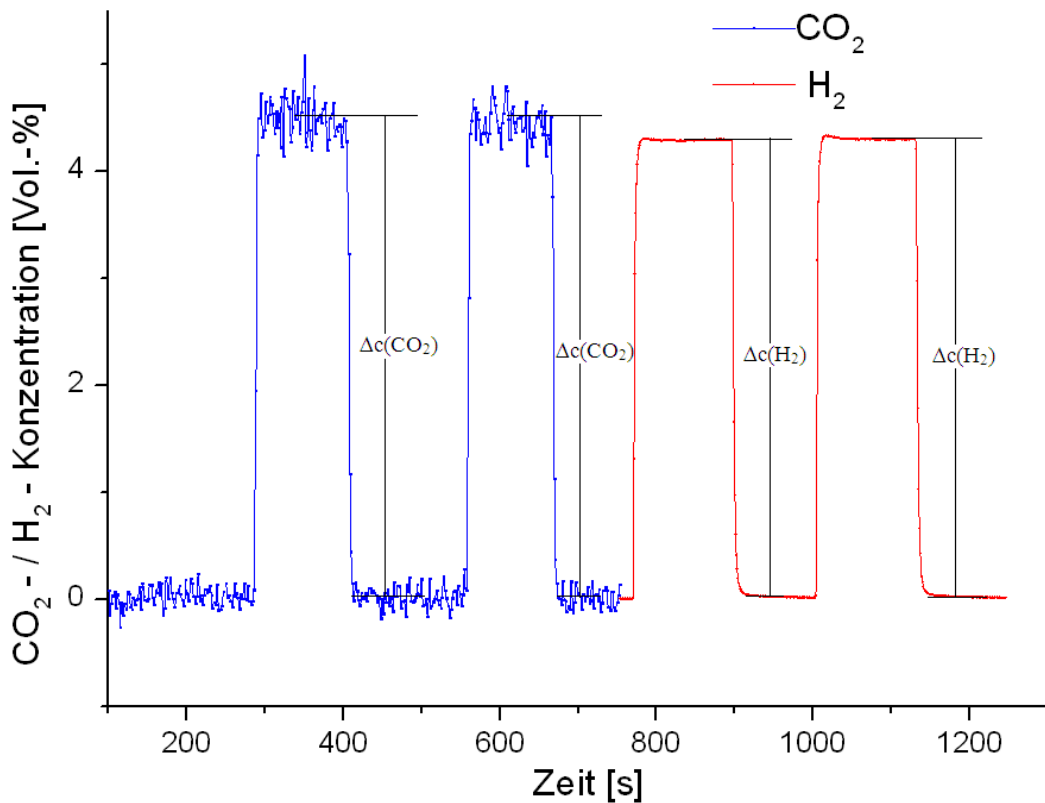


Abbildung 3.9: Bestimmung des Gesamtflusses des Inertstroms nach Verwendung von Surrogate 1 bei $C/O = 0,7$ mit der Methode des internen Standards anhand des Verlaufs der CO_2 - und H_2 -Konzentration

Die CO_2 - und H_2 -Volumenströme haben einen Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Sobald sich eine konstante Kohlenstoffdioxid-Konzentration im FT-IR-Spektrometer bzw. eine konstante Wasserstoff-Konzentration im Sektorfeld – Massenspektrometer eingestellt hatte, wurde 2 Minuten gewartet, damit ausreichend Messwerte aufgenommen werden konnten. Anschließend wurde die Zufuhr des Volumenstroms angehalten, gewartet, bis die jeweiligen Konzentrationen in der Analytik konstant wurden und erneut 2 Minuten gewartet. Diese Prozedur wurde pro Gas einmal wiederholt. Über die Anzahl der erhaltenen Messdaten wurde der Mittelwert bestimmt. CO_2 wird verwendet, um den Gesamtfluss des Produktgases betreffend das FT – IR - Spektrometer und dem Sauerstoffanalysator zu bestimmen. Mit H_2 wiederum wurde die Konzentration an H_2 in Sektorfeld – Massenspektrometer bestimmt. Die Konzentrationsdifferenz ($\Delta c(CO_2)$ bzw. $\Delta c(H_2)$) wurde aus den Mittelwerten der CO_2 - bzw. H_2 -Konzentrationen mit internen Standard ($\bar{c}_{mit CO_2}$ bzw. $\bar{c}_{mit H_2}$) und ohne internen Standard ($\bar{c}_{ohne CO_2}$ bzw. $\bar{c}_{ohne H_2}$) wie in Gl.3.10 bestimmt.

$$\Delta c(x) = \bar{c}_{mit\ x} - \bar{c}_{ohne\ x} \quad (3.10)$$

$\bar{c}_{mit\ x}$: Mittelwert der CO₂- bzw. H₂-Konzentration mit internem Standard [Vol. - %]

$\bar{c}_{ohne\ x}$: Mittelwert der CO₂- bzw. H₂-Konzentration ohne internem Standard [Vol. - %]

Der Fluss (\dot{V}_{ges+x}), der sich aus dem gesuchten Gesamtstrom und dem internen Standard zusammensetzt, kann mit Gl.3.11 berechnet werden. Formt man Gl.3.11 nach dem gesuchten Gesamtstrom \dot{V}_{ges} um, so erhält man Gl.3.12.

$$\dot{V}_{ges+x} = \dot{V}_{ges} + \dot{V}(x) = \frac{\dot{V}(x)}{\Delta c(x)} \quad (3.11)$$

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{ges+x} - \dot{V}(x) \quad (3.12)$$

x : CO₂ bzw. H₂

\dot{V}_{ges+x} : Summe aus Gesamtfluss und internem Standard [mL/min]

\dot{V}_{ges} : Gesamtfluss des Produktstroms [mL/min]

$\dot{V}(x)$: als interner Standard zugeführter Volumenstrom von CO₂ bzw. H₂ [mL/min]

$\Delta c(x)$: Differenz der CO₂- bzw. H₂-Konzentration [Vol. - %]

3.3.5 Rußabbrand

In Kapitel 2 wurde die Kohlenstoffablagerung (Gl.2.14) als Nebenreaktion bei allen Reformierungsmethoden diskutiert. Da diese Ablagerung auf der Katalysatoroberfläche für eine Deaktivierung des Katalysators verantwortlich ist, und alle Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden sollen, muss der Kohlenstoff per Oxidation/Abbrand entfernt werden. Dazu wurde nach Beendigung des Versuches bei 300 °C ein Volumenstrom, bestehend aus 10 Vol. - % Sauerstoff und 90 Vol. - % Stickstoff (Gesamtvolumenstrom = 2000 mL/min), durch den Reaktor geleitet. Dabei reagierte der Sauerstoff mit den auf der Katalysatoroberfläche abgelagerten Kohlenwasserstoffen zu H₂O und CO₂. Da dies exotherme Reaktionen sind, wurde dabei Wärme frei, welche mit dem Thermoelement am Ende des Katalysators registriert werden konnte. Als die Temperatur wieder 300 °C erreicht hatte, war der größte Teil der Verkokung entfernt worden. Um die restlichen Ablagerungen zu entfernen, wurde eine Temperaturrampe

gefahren. Dabei wird der Ofen von 300 °C auf 700 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 700 °C 10 Minuten lang gehalten, worauf im Anschluss sich der Ofen abschaltete und das System abkühlte. Die Konzentrationen der entstandenen Produktgase Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid wurden mittels FT – IR - Spektrometer aufgezeichnet und könnten prinzipiell rückschließend genutzt werden, um eine quantitative Bestimmung des während einer Messung anfallenden Rußes anzufertigen. Jedoch ist dies ohne weiteres nicht möglich, da beim Rußabbrand, trotz geschlossener Ventile, Surrogat, welches noch in Resten am Zerstäuber vorhanden waren, in den Reaktor mitgerissen und so die Werte verfälscht hatte.

3.4 Fehlerbetrachtung

Wie in Abschnitt 3.1.4 bereits erwähnt und tabellarisch aufgeführt, bewegen sich die Nachweisbereiche der einzelnen Produktkomponenten zwischen bestimmten Grenzwerten. Prinzipiell sind diese Bereiche für die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen bei allen Spezies, außer Diesel ausreichend. Ab einem zu hohen C/O - Verhältnis (= 0,9 und 1,0) ist die Konzentration der gemessenen Dieselspezies höher als die obere Grenze des Nachweisbereichs von 4500 ppm. Es tritt jedoch das Problem auf, dass die mit der FT - IR - Spektroskopie gemessenen Transmissionsbanden von 1,2,4 - Trimethylbenzol mit denen von n - Dodecan überlappen (Abbildung 3.10 und 3.11). Aus diesem Grund kann die tatsächliche Konzentrationen der einzelnen Komponenten und auch die Gesamtkonzentration des Surrogates nicht spezifiziert werden. Dies macht eine Berechnung des Umsatzes des Surrogates und so der Selektivität der Produktkomponenten nicht möglich. Die Konzentrationen der Komponenten der Surrogate könnten im Produktstrom über Gas - Chromatographie bestimmt werden. Dies wurde jedoch aus Zeitgründen nicht in dieser Arbeit verfolgt.

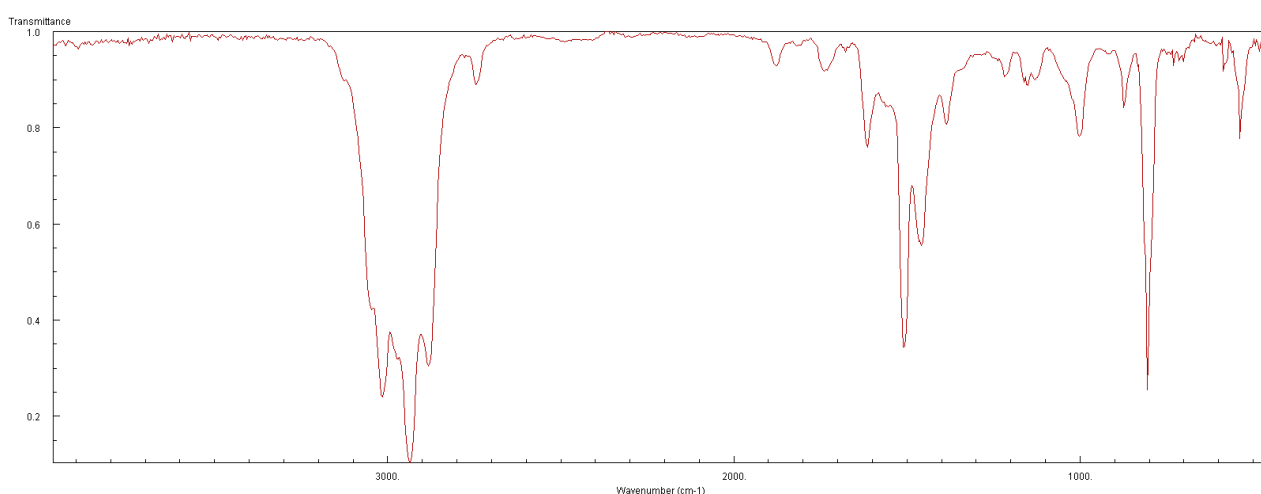


Abbildung 3.10: FT – IR - Transmissionspektrum von 1,2,4 - Trimethylbenzol [52]

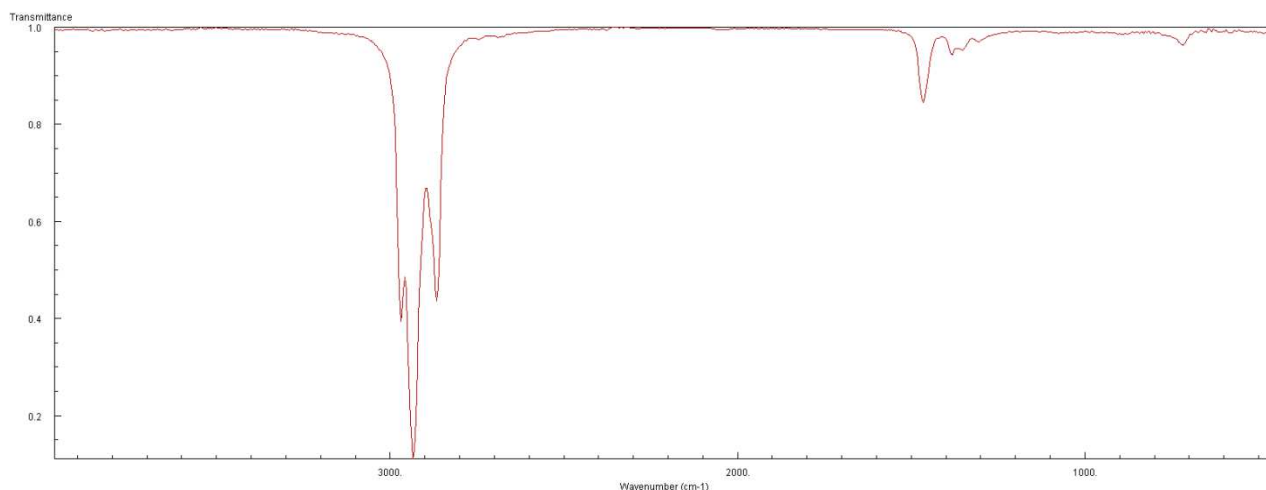


Abbildung 3.11: FT – IR - Transmissionspektrum von *n* - Dodecan [52]

Auch wurden die relativen Fehler der Messdaten der Analytik betrachtet und in Tabelle 3.8 wiedergegeben. Die Fehlerbereiche in Tabelle 3.7 entsprechen denen der Messung von Surrogat 1 bei einem C/O - Verhältnis von 0,7. Hierbei wurden die Hauptkomponenten CO₂, H₂O, CO und H₂ des Produktgases aufgelistet, da die Konzentration der anderen im Produktgas enthaltenen Verbindungen zu gering waren um eine merkliche Ungenauigkeit angeben zu können. Die Strömungsschwankungen wurden hauptsächlich durch zyklische Schwankungen hervorgerufen. Aus diesem Grund musste sich das Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt erneut einstellen, was sich ebenfalls auf die Konzentrationen der Produkte auswirkte.

Weiterhin muss der Fehlerbereich der Masseflussreglern (Fa. Bronkhorst) berücksichtigt werden. Für die Masseflussregler der Gase gibt der Hersteller eine Genauigkeit bis zu $\pm 0,5$ % vom Messwert und $\pm 0,1$ % vom Endwert an. [53] Für den Masseflussregler des Surrogats (Coriolis-Masseflussregler) gibt die Firma Bronkhorst High-Tech eine Genauigkeit bis $\pm 0,2$ % vom Messwert und $\pm 0,1$ % vom Endwert an. [54] Diese fallen aufgrund der geringen Abweichung im Gegensatz zu der Genauigkeit der Analytik nicht ins Gewicht.

Tabelle 3.7: Relative Fehler der Messdaten des Surrogate 1 bei einem C/O - Verhältnis von 0,7 gewonnen aus der Analytik

Spezies	relativer Fehler [%]
H ₂	$\pm 0,8$
CO	$\pm 1,9$
CO ₂	$\pm 1,3$
H ₂ O	$\pm 3,0$

Berechnet wurden die relativen Fehler, indem fünf Mal über 20 Messwerte der Mittelwert der Konzentration der einzelnen Produktkomponenten gebildet wurde. Anschließend wurde der Mittelwert dieser fünf

Mittelwerte errechnet. Der relative Fehler ergab sich aus der oberen bzw. unteren Abweichung der fünf Mittelwerte von deren gemeinsamen Mittelwert.

3.5 Problembehandlung

3.5.1 Nichtkorrekte Einstellung des Zerstäubers

Bei der Versuchsreihe von Surrogat 2 dosierte der Zerstäuber nicht korrekt. Da bei anderen Untersuchungen an der verwendeten CPOX – Anlage dieses Problem ebenfalls auftrat und mit einer Erniedrigung der Temperatur des Zerstäubers gelöst wurde, lassen Vermutungen darauf schließen, dass die Temperatur des Zerstäubers für Surrogat 2 zu hoch eingestellt war, wodurch es bei niedrigeren Temperaturen als die anderen Surrogate siedete. Dosierte der Zerstäuber das Surrogat nicht ausreichend konstant, so steigt die Konzentration an Sauerstoff in dem Moment an, in dem zu wenig Surrogat in den Reaktor eingesprüht wird. Dies hat zur Folge, dass die Temperatur in einem zum Sauerstoffanstieg zeitversetztem Intervall sinkt. Ist das C/O – Verhältnis niedriger als erwünscht, so überwiegt die Totaloxidation am Katalysatoreingang. Ist es höher als erwünscht, überwiegt die katalytische Partialoxidation am Anfang des Katalysators. Abbildung 3.13 zeigt einen solchen Temperatur- und Sauerstoffkonzentrationsverlauf.

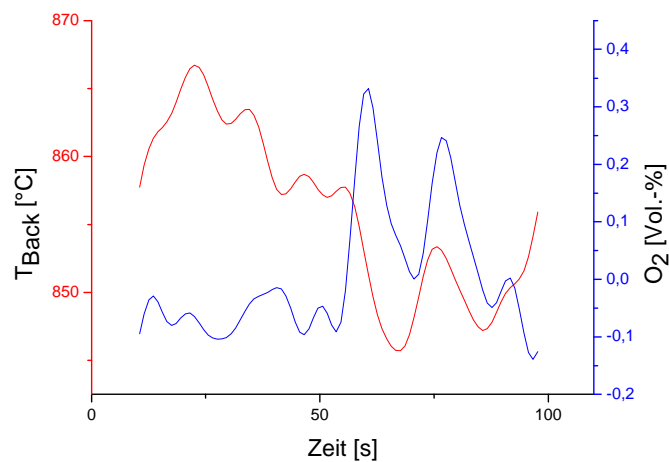


Abbildung 3.13: Temperatur- und Sauerstoffkonzentrationsverlauf einer instabilen Reaktion verursacht durch einen nichtkorrekt eingestellten Zerstäuber

Bei einer Zeit von 58 s ist bspw. ein lokales Maximum im Verlauf der Sauerstoffkonzentration zu sehen. Dies hat Auswirkung auf die Temperatur, welche bei 67 s ein lokales Minimum aufweist. Wird dem System wieder mehr Surrogat zugeführt, sinkt die Sauerstoffkonzentration darin und die Temperatur steigt an. Bei einem korrekt eingestellten Zerstäuber wird Sauerstoff stets vollständig verbraucht.

3.5.2 Gesamtfluss

Bei der Berechnung des Gesamtflusses, wofür die Daten, gewonnen aus der Methode des internen Standards, herangezogen wurden, stellte sich heraus, dass der Gesamtfluss zu gering war. Da Ein- und Ausgang des Reaktors auf Dichtigkeit geprüft wurden, lassen Vermutungen auf eine Undichtigkeit der Anlage zwischen Reaktorende und der Analytik schließen. Diese Problematik konnte während der Bearbeitungszeit nicht behoben werden. Aus diesem Grund wurde mit einem Durchflussmessgerät (Definer 220; Fa. Bios) der Fluss von Sauerstoff am Reaktoreingang mit 100, 200, und 500 mL/min überprüft und validiert. Da bei optimalen (steady-state-) Bedingungen Sauerstoff vollkommen verbraucht wird, wurde ein Faktor zur Bestimmung des Gesamtflusses der Versuche eingeführt und auf die Sauerstoffatom-Bilanz angeglichen. Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, da der Fehlerbereich der Analytik größer ist als der der Masseflussregler.

4 ERGEBNISSE

4.1.1 Ausbeute

Die Ausbeute einer Komponente wird bestimmt, indem der Molenstrom der Produktkomponente (\dot{n}_P) durch die Anzahl des betrachteten Atomsorte (Kohlenstoffatom oder Wasserstoffatom) geteilt wird. Hierbei muss jedoch der stöchiometrische Faktor berücksichtigt werden (Gl.4.1 und Gl.4.2). Die Berechnung der Anzahl der Kohlenstoff - und Wasserstoffatome wird in Gl. 4.3 und 4.4 gezeigt.

$$Y_P^H = \frac{v_H \cdot \dot{n}_P^H}{N_H} \quad (4.1)$$

Y_P^H : Ausbeute der Produktkomponente bezogen auf H - Atome

v_H : stöchiometrischer Faktor betreffend H - Atome

\dot{n}_P^H : Stoffmengenstrom des Produktes betreffend H – Atome [mol/min]

N_H : Anzahl der H - Atome insgesamt im System

$$Y_P^C = \frac{v_C \cdot \dot{n}_P^C}{N_C} \quad (4.2)$$

Y_P^C : Ausbeute der Produktkomponente bezogen auf C - Atome

v_C : stöchiometrischer Faktor betreffend C - Atome

\dot{n}_P^C : Stoffmengenstrom des Produktes betreffend C – Atome [mol/min]

N_C : Anzahl der C - Atome insgesamt im System

$$N_C = \frac{\dot{m}_S^{\text{in}} \cdot C_{MW}}{M_S} \quad (4.3)$$

\dot{m}_S^{in} : Massenstrom an Surrogat am Reaktoreingang [g/min]

$$N_H = \frac{m_S^{\text{in}} \cdot H_{MW}}{M_S} \quad (4.4)$$

H_{MW} Mittelwert der Anzahl der H – Atome

4.2 Vergleich der Surrogate

In dieser Arbeit wurden drei Surrogate bestehend aus 1,2,4 - Trimethylbenzol und n-Dodecan erstellt. Hierbei wurden Gemische mit 9 (Surrogat 1), 17 (Surrogat 2) und 25 (Surrogat 3) Vol. - % 1,2,4 - Trimethylbenzol angefertigt. Die Umsetzung der Surrogate erfolgte bei theoretischen C/O - Verhältnissen von 0,7, 0,8, 0,85, 0,9 und 1,0, wobei Surrogat 2 aus zeitbedingten Gründen nicht untersucht werden konnte.

4.2.1 Ausbeuten und Temperaturverläufe

Zu Berechnung der Ausbeute werden Gl.4.1, welche sich auf die Wasserstoffatombilanz und Gl.4.2, welche sich auf die Kohlenstoffatombilanz beziehen, herangezogen. Hierbei wurde auf Surrogate 1 und 3 eingegangen.

4.2.1.1 Hauptprodukte und Temperaturverläufe

Die Ausbeuten der Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O aus Surrogat 1 und 3 sind in Abbildungen 4.1 und 4.2 graphisch dargestellt. Weiterhin wird auf die Temperaturverläufe bei Umsetzung der Surrogate 1 und 3 eingegangen (Abbildung 4.3).

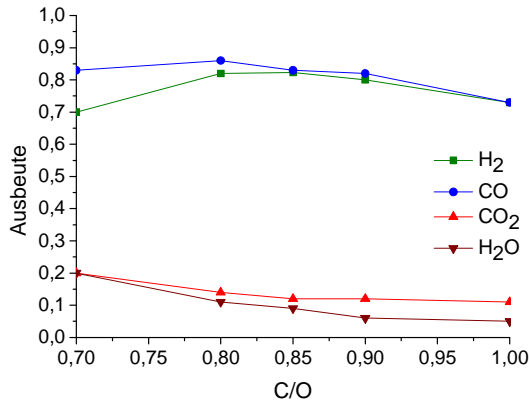


Abbildung 4.1: Ausbeuten der Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O bei Umsetzung von Surrogat 1

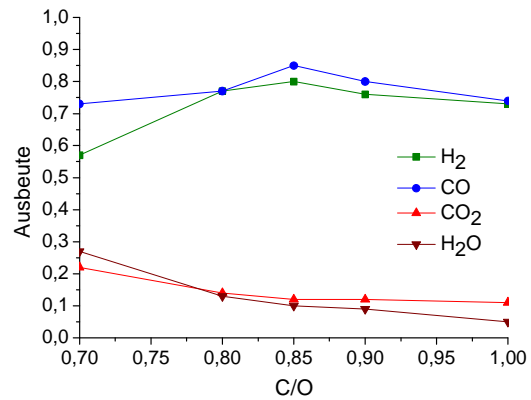


Abbildung 4.2: Ausbeuten der Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O bei Umsetzung von Surrogat 3

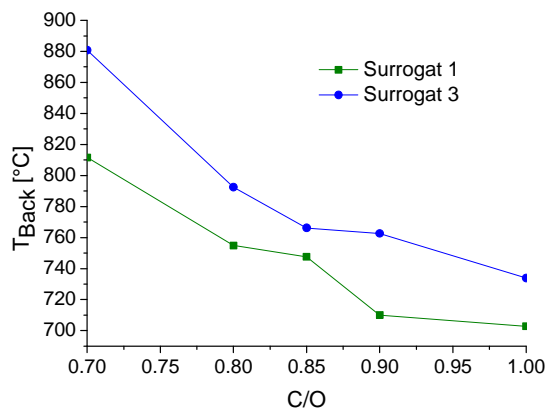


Abbildung 4.3: Temperaturverlauf am Katalysatorausgang bei Umsetzung von Surrogate 1 und 3

Mit zunehmendem C/O – Verhältnis steigen die Ausbeuten an H_2 und CO bei Umsetzung beider Surrogate an, durchlaufen ein Maximum und fallen anschließend stetig ab. Während die Ausbeuten an H_2 ihren Maximalwert bei Surrogat 1 mit 82 % und bei Surrogat 3 mit 80 % bei $C/O = 0,85$ erreichen, hat die CO - Ausbeute bei Surrogat 1 mit 86 % bereits ihr Maximum bei $C/O = 0,8$ erlangt. Die max. CO - Ausbeute bei Surrogat 3 wird mit 85 % bei einem C/O – Verhältnis von 0,85 gewonnen. Im Bereich der C/O - Verhältnisse von 0,7 – 0,9 ist die Ausbeute an H_2 bei Surrogat 1 im Mittel um 6 % größer als bei Surrogat 3. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass bei den jeweiligen Surrogaten die CO –

Ausbeute Y_{CO} größer oder gleich der H_2 -Ausbeute Y_{H_2} ist. Mit steigendem Anteil an 1,2,4-Trimethylbenzol sinkt die Ausbeute an H_2 und das Maximum der CO-Ausbeute wird zu höheren C/O-Verhältnissen verschoben.

In Bezug auf H_2O und CO_2 sind die Ausbeuten bei beiden Gemischen beim kleinsten gemessenen C/O-Verhältnis am höchsten und sinken mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab. Tendenziell weist CO_2 eine größere Ausbeute als H_2O auf. Die Ausbeute an CO_2 fällt bei Surrogat 1 von 20 % und bei Surrogat 3 von 22 % in dem gesamten gemessenen C/O-Verhältnissbereich in beiden Fällen auf 11 % ab. Die H_2O -Ausbeute hingegen sinkt bei Surrogat 1 von 20 % und bei Surrogat 3 von 27 % steiler in dem untersuchten C/O-Verhältnissbereich auf einen Wert von 5 % ab, als es bei CO_2 der Fall ist.

Aus Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass mit höherem 1,2,4-Trimethylbenzolanteil die Temperatur am Katalysatorausgang T_{Back} steigt und mit zunehmendem C/O-Verhältnis sinkt. Dabei tritt die maximale Differenz zwischen den beiden Temperaturverläufen mit $\Delta T_{Back,max,Diff} = 69$ K bei C/O = 0,7 und die minimale Differenz mit $\Delta T_{Back,min,Diff} = 19$ K bei C/O = 0,85 auf. Im Mittel der Temperaturverläufe entsteht eine Differenz von $\Delta T_{Back,M} = 42$ K. Insgesamt hat Surrogat 3 von C/O = 0,7 – 1,0 mit einem $\Delta T_{Back,ges} = -145$ K eine stärkere negative Steigung als Surrogat 1 mit $\Delta T_{Back,ges} = -109$ K in demselben C/O-Verhältnissbereich.

4.2.1.2 Nebenprodukte

Die Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen aus Surrogate 1 und 3 sind in Abbildungen 4.5 und 4.6 graphisch dargestellt.

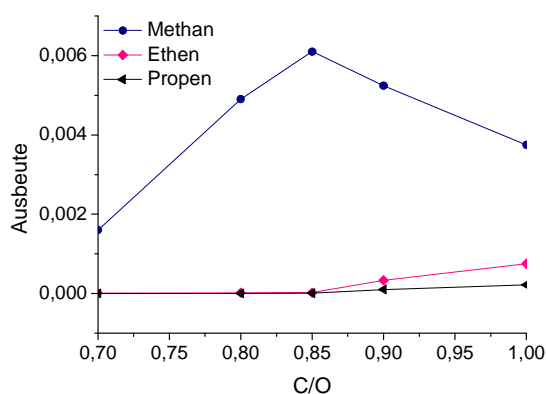


Abbildung 4.5: Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei Umsetzung von Surrogat 1

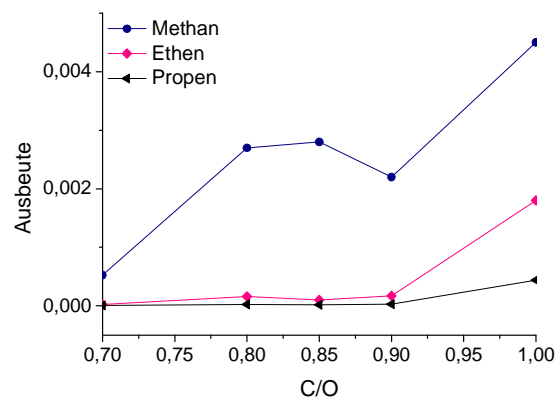


Abbildung 4.6: Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei Umsetzung von Surrogat 3

Mit zunehmendem 1,2,4 – Trimethylbenzolanteil und steigendem C/O – Verhältnis nimmt die Ausbeute der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen tendenziell zu. Bei Surrogat 1 wächst die Methanausbeute jedoch bis auf ein Maximum bei C/O = 0,85 mit 0,61 % an und sinkt anschließend ab. Bei Surrogat 3 durchläuft die Methanausbeute bei C/O = 0,9 ein Minimum von 0,22 % und steigt anschließend wieder an. Auch ist der Methangehalt im Produktgas gewonnen aus Surrogat 1 in einem C/O - Verhältnisbereich von 0,7 – 0,9 größer als bei Surrogat 3. Anders als beim Methan haben die Ethen- und Propenausbeuten zunächst einen nahezu konstanten Wert und steigen bei Surrogat 1 ab einem C/O – Verhältnis von 0,85 und bei Surrogat 3 ab C/O = 0,9 an. Hierbei steigt bei Surrogat 1 die Ausbeute an Ethen von C/O = 0,85 bis 1,0 um ca. 350 % und die von Propen um ca. 200 % an. Bei Surrogat 3 nimmt die Ausbeute an Ethen im C/O - Verhältnisbereich von 0,9 – 1,0 um etwa 200 % und die an Propen um ca. 150 % zu.

Bei allen Versuchen wurde Sauerstoff vollständig.

5 DISKUSSION

Zunächst wird auf bereits abgeschlossene Arbeiten der Arbeitsgruppe Deutschmann in der Literatur ([19, 30, 55]) eingegangen, die die Grundlage für die anschließende Diskussion bilden.

Die Studie „Catalytic Partial Oxidation of Ethanol over Rh/AL₂O₃: Spatially Resolved Temperature and Concentration Profiles“ von Livio et al. [30] befasst sich mit der Umsetzung von Ethanol bei einer katalytischen Partialoxidation an einem Rh - Katalysator. Ein Teil dieser Studie befasst sich mit den axialen Temperatur - und Konzentrationsprofile der gebildeten Produkte. Diese Profile werden herangezogen, um Erkenntnis zu erhalten, in welchem Bereich des Katalysators die Komponenten des Produktgases dieser Arbeit gebildet wurden. Auffällig ist, dass die Ausbeuten an H₂ bzw. H₂O bei einer katalytischen Partialoxidation von Ethanol tendenziell größer sind, als die Ausbeuten an CO bzw. CO₂. Bei den Messergebnissen dieser Arbeit ist dies der entgegengesetzte Fall. Hier sind die Ausbeuten an CO bzw. CO₂ größer als die an H₂ bzw. H₂O. Dies ist auf das kleine C/H – Verhältnis von Ethanol im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Surrogaten zurückzuführen.

Die erste Studie „Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbon fuel components on Rh/Al₂O₃ coated honeycomb monoliths“ von Hartmann et al. [19] setzt sich mit der katalytischen Partialoxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe an einem Rh - Katalysator auseinander. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der katalytischen Partialoxidation von Aromaten eine höhere Temperatur generiert und eine geringere maximale H₂ - Ausbeute erreicht wird, als es bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Dies bestätigen die Messergebnisse dieser Arbeit insofern, dass das Gemisch mit dem höheren Aromatengehalt eine höhere Temperatur und eine niedrigere maximale H₂ – Ausbeute aufweist.

Die zuletzt erwähnte Veröffentlichung „Catalytic oxidation of iso – octane over rhodium Catalysts: An experimental, modelling, and simulation study“ von Hartmann et al. [55] besteht aus einer experimentellen Studie und Modellierungs – und Simulationsstudien einer katalytischen Partialoxidation von iso - Oktan an einem Rh - Katalysator. Die Informationen aus dieser Studie werden genutzt, um die Entstehung der Nebenprodukte und deren Bildungsort im Katalysator in Abhängigkeit der C/O – Verhältnisse zu erklären.

Aus zeitbedingten Gründen konnte Surrogat 2 nicht untersucht werden, es wird jedoch erwartet, dass die Messergebnisse dieses Gemisches zwischen denen von Surrogate 1 und 3 anzutreffen sind.

5.1 Ausbeute und Temperaturverläufe

5.1.1 Hauptprodukte und Temperaturverläufe

Für die Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O sind die Verläufe der Ausbeuten typisch für eine katalytische Partialoxidation, was auch andere Quellen [12, 30, 49] bestätigen. Die Tatsache, dass die H_2 – Ausbeute bei Surrogat 1 höher als bei Surrogat 3 ist, ist damit verbunden, dass das C/H- Verhältnis von Surrogat 1 niedriger als das von Surrogat 3 ist (siehe auch Tabelle 5.1). Während bei Surrogat 3 1,9 H – Atome auf 1 C - Atom folgen, liegen bei Surrogat 1 2,1 H – Atome pro C – Atom vor. Weiterhin wird aufgrund der höheren Betriebstemperatur bei Surrogat 3 mehr H – Atome für die Bildung von H_2O verwendet als es bei Surrogate 1 der Fall ist.

Tabelle 5.1: C/H – Verhältnisse der Surrogate 1 und 3

	Surrogate 1	Surrogate 3
C/H - Verhältnis	0,48	0,52

Auch ist die CO – Ausbeute bei Surrogat 1 tendenziell größer als die bei Surrogat 3, was im Mittelwert der Anzahl der C – Atome der Gemische begründet ist. Surrogat 1 liefert mit 11.6 C – Atomen im Mittel eine größere Ausbeute als Surrogat 3 mit 10.9 C - Atomen. In Bezug auf die Ausbeute an CO_2 kann keine Abhängigkeit vom 1,2,4 - Trimethylbenzolgehalt festgestellt werden.

Gebildet werden die Hauptprodukte hauptsächlich über die Total – (Gl.2.6), die katalytische Partialoxidation (Gl.2.1) und die Wasserdampfreformierung (Gl.2.2 und 2.3). Mit zunehmendem C/O – Verhältnis nimmt die Ausbeute an H_2 und CO zu, und die an H_2O und CO_2 ab, da der Sauerstoffgehalt im Eduktgas sinkt, wodurch die Konzentration der Totaloxidationsprodukte am Ausgang des Reaktors abnehmen. Somit dominiert mit steigendem C/O - Verhältnis die katalytische Partialoxidation im Vergleich zur Totaloxidation zunehmend. Die Produktspezies werden in bestimmten Bereichen des Katalysators gebildet. Bei Betrieb eines CPOX – Systems entstehen im Katalysator zwei Zonen, in denen bevorzugte Reaktionen stattfinden (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Axiale Darstellung der Zonen im Katalysator

Die Aufteilung des Katalysators in die Oxy - Reformierungszone und die Reformierungszone resultierte aus einem Temperatur - Hotspot, der am Anfang des Katalysators bei niedrigen C/O - Verhältnissen entsteht. [30] Beim Betrieb der CPOX – Anlage mit Surrogat ist ein Glühen am Katalysatoreingang beobachtet worden, welches ein Indiz für das Vorhandensein eines solchen Hotspots ist. In der Oxy - Reformierungszone tritt hauptsächlich die Totaloxidation zusammen mit der katalytische Partialoxidation oder Wasserdampfreformierung auf, wodurch die Kohlenwasserstoffe in H_2O , CO_2 , H_2 und CO umgewandelt werden. [30] Anders als bei den Messergebnissen von Surrogate 1 und 3, ist zu erkennen, dass bei der Studie von Livio et al. der molare Anteil an H_2 im Produktstrom größer ist als der an CO . Dies liegt am C/H – Verhältnis. Wie schon erwähnt haben Surrogat 1 bzw. 3 C/H – Verhältnisse von 0,48 bzw. 0,52. Ethanol hingegen hat ein C/H – Verhältnis von $1/3$, wodurch der größere Anteil an H_2 im Produktgas erklärt werden kann. Aufgrund der exothermen Reaktionen am Katalysatoreingang liegt hier eine Temperatur > 1000 °C vor. Da nicht genügend O_2 für die Total – und katalytische Partialoxidationen mit den Kohlenwasserstoffen zum Katalysator geführt werden, gelangen unkonvertierte Kohlenwasserstoffe tiefer in den Katalysator hinein. Mit steigendem C/O – Verhältnis sinkt die Temperatur des Hotspots. Die Studie von Livio et al. zeigt zudem, dass bei der katalytischen Partialoxidation von Ethanol bei $C/O > 0,8$ der Hotspot erlischt und die Temperatur im Katalysator entlang der axialen Koordinate nahezu konstant ist. Vermutungen lassen darauf schließen, dass dieses Phänomen auch bei dieser Arbeit auftritt, da mit steigendem C/O - Verhältnis die Temperatur am Katalysatorausgang sinkt.

In der Reformierungszone findet die eigentliche Reformierung statt. [30] Weiterhin berichtet diese Quelle, dass in diesem Bereich ein Teil der in der Oxy - Reformierungszone gebildeten Produkte und die unkonvertierten Kohlenwasserstoffe bevorzugt unter Wasserdampfreformierung (Gl.2.2 und 2.3) umgewandelt werden. Die Wasserdampfreformierung benötigt H_2O als Edukt, wodurch dessen Konzentration entlang des axialen Verlaufs des Katalysators sinkt. H_2O ist in dieser Zone der eigentliche Sauerstofflieferant. [55] Da bei hohen C/O – Verhältnissen der Hotspot erlischt, findet die endotherme Wasserdampfreformierung mit geringerem Anteil statt. Die Tatsache, dass niedere Kohlenwasserstoffe am Ausgang des Reaktors nachgewiesen werden konnten, ist zum einen durch eventuelle Verkokung, wodurch aktive Zentren des Katalysators besetzt wurden und zum anderen durch fehlende Energie für die Wasserdampfreformierung, bedingt. Diese Beobachtung wird auch für das bearbeitete System vermutet, da mit steigendem C/O – Verhältnis die Temperatur T_{Back} sinkt, im Produktgas weniger Synthesegas - und vermehrt niedere Kohlenwasserstoffanteile detektiert wurden.

In Abbildung 5.2 ist zu sehen, dass der molekulare Anteil an H_2O nach dessen Bildung am Katalysatoreingang entlang der axialen Koordinate sinkt und so zur Darstellung von H_2 und CO dient. Diese Abbildung gibt zwar die katalytische Partialoxidation von Ethanol wieder, tendenziell ist sie aber auf die Messungen dieser Arbeit übertragbar, da bei allen Untersuchungen dieselben Hauptprodukte unter dem Vorbehalt unterschiedlicher C/H – Verhältnisse gebildet wurden.

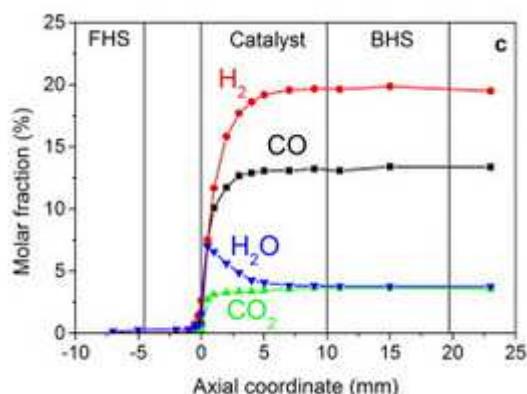
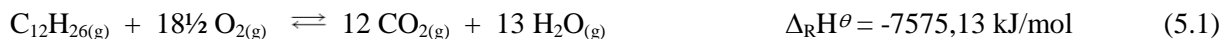


Abbildung 5.2: Molekulare Zusammensetzung des Produktgases einer katalytischen Partialoxidation eines ethanolhaltigen Gemisches bei autothermalen Betriebsbedingungen [30]

Um die verbrennungstechnischen Eigenschaften der eingesetzten Reinstoffe im Surrogat aufzuzeigen, wurden die Reaktionsenthalpien berechnet, wobei die Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte aus [52] herangezogen wurden. Gl. 5.1.- 5.4 beinhalten die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H^\theta$ der Total- und der katalytischen Partialoxidation von n - Dodecan und 1,2,4 - Trimethylbenzol in reinen Formen.

Totaloxidation von n - Dodecan



Totaloxidation von 1,2,4 - Trimethylbenzol



Katalytische Partialoxidation von n - Dodecan



Katalytische Partialoxidation von 1,2,4 - Trimethylbenzol



Der Temperaturverlauf am Katalysatorausgang sinkt bei beiden Surrogaten mit steigendem C/O - Verhältnis und steigt mit zunehmendem 1,2,4 - Trimethylbenzol an. So lässt dies darauf schließen, dass bei 1,2,4 - Trimethylbenzolreicheren Gemischen mehr exotherme bzw. weniger endotherme Parallel- und

Nebenreaktionen ablaufen. Dies bestätigt auch die Zusammensetzung der Produktgase, da bei Surrogat 3, das 1,2,4 - Trimethylbenzolreichere Gemisch, die Ausbeuten der Produkte der Totaloxidation tendenziell größer sind als bei Surrogat 1 und dadurch eine größere Temperatur generiert wird. Dementsprechend hat der Hotspot im Katalysator bei Umsetzung von Surrogat 3 eine höhere Temperatur als bei Surrogat 1. Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, dass in der Oxy - Reformierungszone hauptsächlich die Totaloxidation zusammen mit der katalytischen Partialoxidation oder der Wasserdampfreformierung stattfinden. In der Reformierungszone werden H_2O und unkonvertierte Kohlenwasserstoffe mittels Wasserdampfreformierung in Synthesegas umgewandelt. Dieser 2. Schritt findet bei Surrogat 1 häufiger statt, als bei Surrogat 3, da die Produktgaszusammensetzung von Surrogate 1 einen größeren Anteil an Synthesegas besitzt und die generierte Temperatur im Katalysator nicht so hoch wie bei Surrogat 3 ist.

5.1.2 Nebenprodukte

Die Nebenprodukte werden im hinteren Teil des Katalysators, sowohl auf der Katalysatoroberfläche, als auch in der Gasphase gebildet. [55] Hartmann et al untersuchten hierbei die katalytische Partialoxidation von iso - Oktan, wobei neben Methan, Ethen und Propen, Nebenprodukte, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, noch weitere Kohlenwasserstoffe detektiert wurden. Bei der Bildung der Nebenprodukte hat das C/O - Verhältnis einen großen Einfluss.

Bei niedrigen C/O - Verhältnissen haben Gasphasenreaktionen keine Auswirkungen auf die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe, da die Radikale, welche in der Gasphase gebildet werden, schnell zur Katalysatoroberfläche diffundieren, dort adsorbiert werden und rekombinieren. [55] Dies trifft jedoch nur auf den hinteren Teil des Katalysators zu, da beim Katalysatoreingang eine Massentransportlimitierung aufgrund des schnellen Verbrauchs an O_2 wie im Vergleich zu [30] ,wo Ethanol reformiert wurde, resultiert. Da O_2 in den Messungen dieser Arbeit vollständig umgesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass es ebenfalls am Eingang des Katalysators zur Oxidation von Kohlenwasserstoffe aufgebraucht wurde. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei niedrigen C/O - Verhältnissen ein Großteil des Kraftstoffes schon am Anfang des Katalysators oxidativ umgesetzt wird, wodurch das Cracken langer Kohlenwasserstoffketten schon an diesem Punkt verhindert wird. [55] Aus diesen Gründen ist die Ausbeute an Ethen und Propen in dieser Arbeit bei niedrigen C/O - Verhältnissen sehr gering. Methan wird aber schon bei kleinen C/O - Verhältnissen gebildet, was auf Methanisierungsreaktionen zurückzuführen ist. Die Methanisierungen finden dabei auf der Katalysatoroberfläche in der Reformierungszone statt, da hier die Edukte H_2 und CO für diese Reaktionen (Gl.2.12 und 2.14) vorwiegend gebildet werden. Auch ist die Präsenz von CO_2 und H_2 für die Bildung von Methan fördernd (Gl.2.13).

Bei hohen C/O - Verhältnissen werden im hinteren Bereich des Katalysators die Nebenprodukte Ethen und Propen gebildet. In dieser Region gelangen auf Grund des erhöhten C/O - Verhältnisses unkonvertierte Kohlenwasserstoffe, wodurch eine vermehrte Bildung von Verkokung auf der Katalysatoroberfläche

resultiert. [55] Da die aktiven Zentren nun mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen besetzt sind, können weitere unkonvertierte Kohlenwasserstoffe nicht mehr auf der Oberfläche adsorbieren und werden in der Gasphase gecrackt. Daraus resultiert ein Anstieg der Nebenprodukte Ethen und Propen, wobei Methan ebenfalls ein Crack-Produkt von Ethen und Propen darstellt. Bei der Umsetzung von Surrogat 3 entstehen bei hohen C/O - Verhältnissen tendenziell mehr Methan, Ethen und Propen als bei Surrogat 1. Da bei der Konvertierung von Surrogat 3 mehr Wärme generiert wird als bei Surrogat 1, wird diese freigesetzte Energie zum Cracken der unkonvertierten Kohlenwasserstoffe genutzt.

Acetylen ist ein weiteres mögliches Nebenprodukt, das bei $C/O = 0,7$ bei beiden Surrogaten mit einer Ausbeute von 0,00013 % festgestellt wurde. Bei höheren C/O - Verhältnissen war die Acetylenkonzentration im Produktgas zu gering, als dass diese bestimmt werden konnte. Da aus diesem Grund kein Verlauf der Acetylenkonzentration bei verschiedenen C/O - Verhältnissen gewonnen werden konnte, wird Acetylen in den Ergebnissen und der Diskussion nicht weiter aufgeführt.

5.2 Vergleich der Surrogate mit der Kerosinspezifikation BRAS 1

In folgender Abbildung 5.1 werden die Ausbeuten der Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O bei Umsetzung von BRAS 1 graphisch wiedergegeben. Die Messergebnisse von BRAS 1 wurden von Julian Bär zur Verfügung gestellt und unter gleichen unter 3.3.1 – 3.3.5 aufgeführten Bedingungen gemessen.

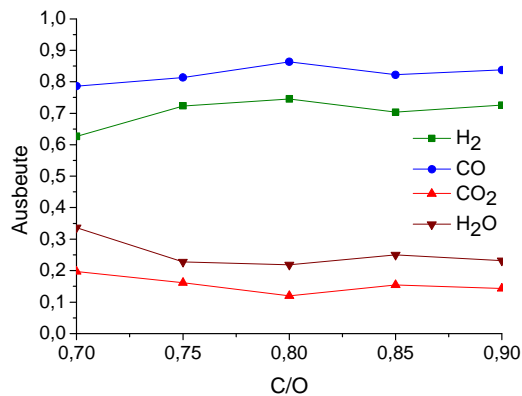


Abbildung 5.1: Ausbeuten der Hauptprodukte H_2 , CO , CO_2 und H_2O bei Umsetzung von BRAS 1

Tabelle 5.2 gibt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kerosinprobe BRAS 1 wieder.

Tabelle 5.2: physikalische und chemische Eigenschaften der Kerosinprobe BRAS 1

	BRAS 1
Gefrierpunkt [°C]	-61
Flammpunkt [°C]	46
Dichte [kg/m ³], 20 °C	816,1
dynamische Viskosität [cSt]	4,518
Schwefelgehalt [mg/kg]	36
Thiolgehalt [mg/kg]	1
Stickstoffgehalt [mg/kg]	9,8
Aromatengehalt [%V/V]	19,8
Olefingehalt [%V/V]	0,8
Parafingehalt [%V/V]	79,4

Um einen direkten Vergleich der Ergebnisse der Hauptprodukte dieser Arbeit mit Messungen von BRAS 1 aufzuführen, werden die Ausbeuten der jeweiligen Spezies in einem Diagramm abgebildet (Abbildungen 5.2 – 5.5). Da bei BRAS 1 keine Messung bei C/O = 1,0 durchgeführt wurde, werden die Ausbeuten der Surrogate 1 und 3 bei diesem C/O – Verhältnis im Vergleich nicht aufgeführt.

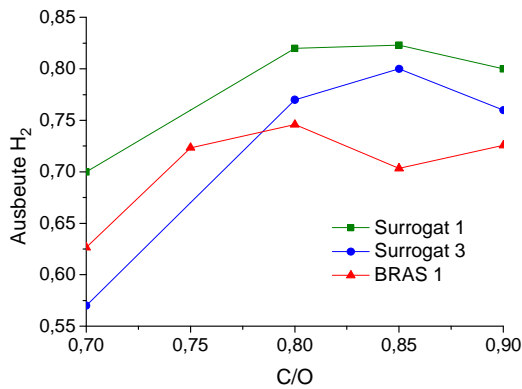


Abbildung 5.2: Wasserstoffausbeute bei Surrogate 1 und 3 und bei BRAS 1

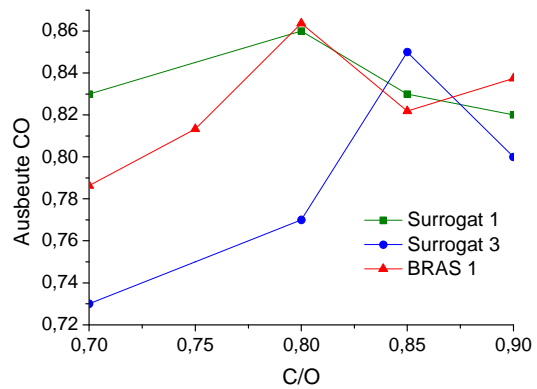


Abbildung 5.3: Kohlenmonoxidausbeute bei Surrogate 1 und 3 und bei BRAS 1

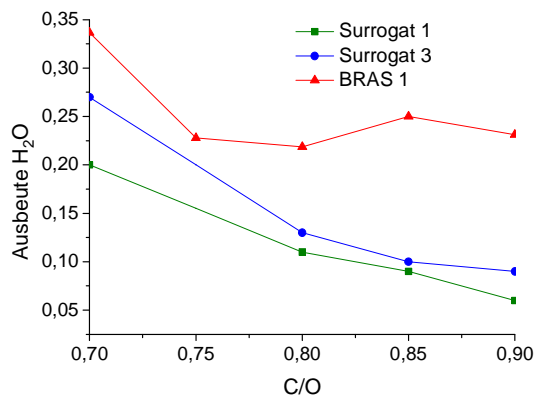


Abbildung 5.4: Wasserausbeute bei Surrogat 1 und 3 und bei BRAS 1

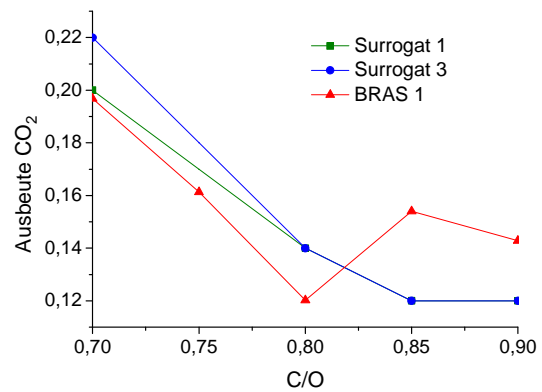


Abbildung 5.5: Kohlenstoffdioxidausbeute bei Surrogat 1 und 3 und bei BRAS 1

Im Folgenden werden die Temperaturverläufe der Surrogate mit dem von BRAS 1 in Abbildung 5.6 verglichen. Wie auch bei der Gegenüberstellung der Ausbeuten werden die Temperaturverläufe der verschiedenen Gemische bis zu einem C/O – Verhältnis von 0,9 aufgeführt.

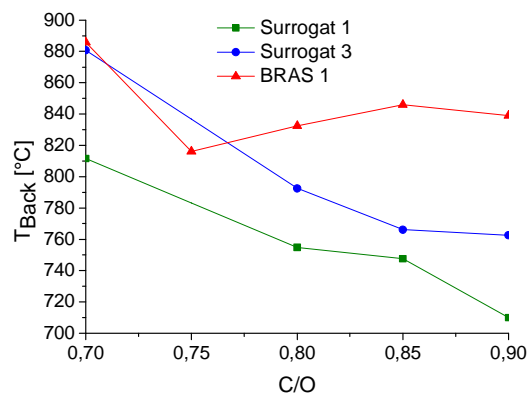


Abbildung 5.6: Temperaturverlauf am Katalysatorausgang bei Umsetzung der Surrogate 1 und 3 und von BRAS 1

Bei der Umsetzung von BRAS 1 tritt zwischen H_2 und CO eine größere Differenz in der Ausbeute auf, als es bei Surrogat 1 und 3 der Fall ist. Auch sind die Ausbeuten an H_2O bei BRAS 1 bei allen C/O - Verhältnissen größer als die von CO_2 . Da BRAS 1 anders als die Surrogate 1 und 3 aus unbekanntem Komponenten besteht, wurde im Vorfeld ein C/H – Verhältnis von 0,56 angenommen (zum Vergleich: Surrogat 1: C/H = 0,50; Surrogat 3: C/H = 0,54), woraus die C/O - Verhältnisse, die für die Messungen eingestellt wurden, resultieren. Mit der Annahme, dass diese C/O – Verhältnisse mit ausreichender Genauigkeit zutreffen, hat BRAS 1 ein höheres C/H – Verhältnis als die Surrogate, da hier die Ausbeuten an

CO größer als die an H_2 sind. Auch der Temperaturverlauf von BRAS 1 korreliert direkt mit dessen Produktverteilung und bestätigt das höhere C/H – Verhältnis im Vergleich zu den Surrogaten. Weiterhin wird mit einem höheren Kohlenstoffanteil im Eduktstrom vermehrt CO_2 und CO gebildet, wodurch aufgrund der Standardbildungsenthalpie von CO_2 mit $\Delta_B H^\theta = -393,51$ kJ/mol eine höhere Temperatur am Katalysatoreingang generiert wird, als es bei H_2O mit $\Delta_B H^\theta = -241,83$ kJ/mol der Fall wäre. Dies wird auch im Vergleich mit den Beobachtungen von Hartmann et al. bestätigt, in denen aromatische Verbindungen (bspw. Benzol) und Kohlenwasserstoffe mit höheren C/H – Verhältnis wesentlich höhere Temperaturen generieren. [19] Hierbei finden vermehrt exotherme bzw. weniger endotherme Parallel – und Folgereaktionen statt, wie es schon im Kapitel 5.1.1 besprochen wurde. Die Tatsache, dass Aromaten (bspw. Benzol) eine höhere CPOX – Temperatur als aliphatische Kohlenwasserstoffe (bspw. n – Dodecan) verursachen, bestätigen auch Hartmann et al.

In folgender Abbildung 5.7 werden die Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei Umsetzung von BRAS 1 graphisch wiedergegeben.

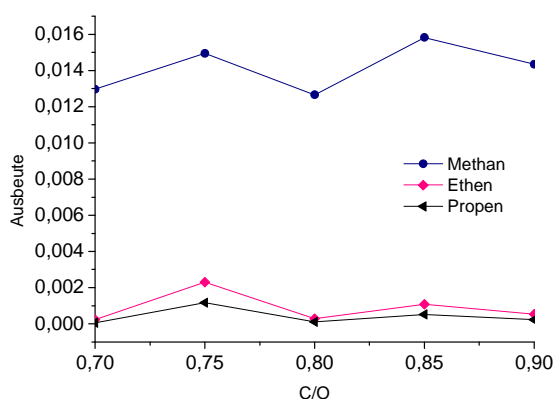


Abbildung 5.7: Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei Umsetzung von BRAS 1

Um einen direkten Vergleich der Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei Umsetzung von Surrogate 1 und 3 und BRAS 1 aufzuführen, werden die einzelnen Spezies in Abbildungen 5.8 – 5.10 graphisch dargestellt.

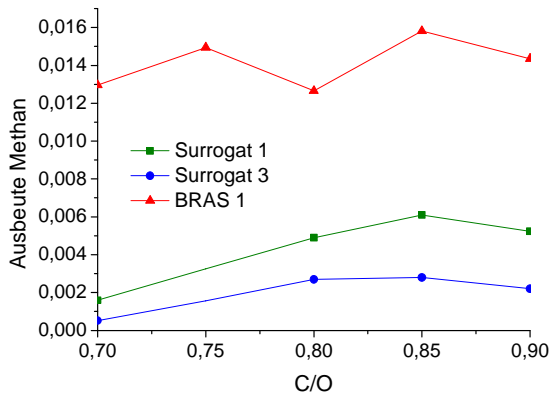


Abbildung 5.8: Methanausbeute bei Surrogate 1 und 3 und bei BRAS 1

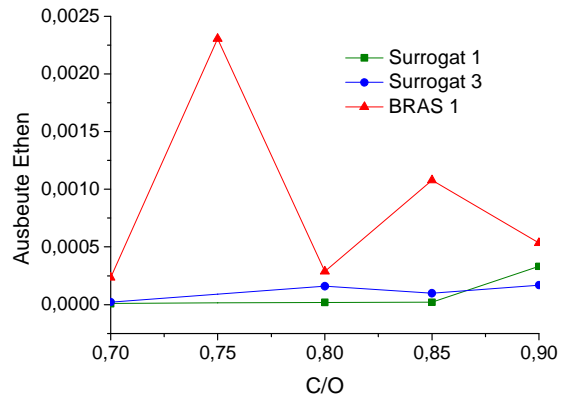


Abbildung 5.9: Ethenausbeute bei Surrogate 1 und 3 und bei BRAS 1

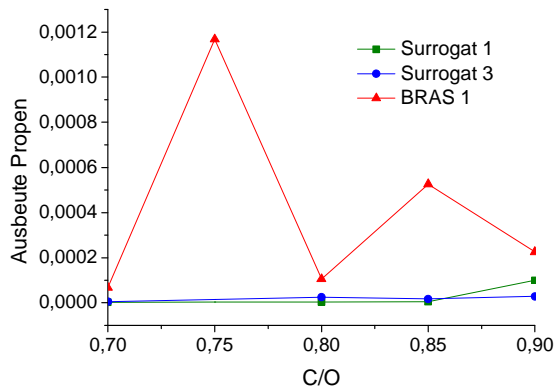


Abbildung 5.10: Propenausbeute bei Surrogate 1 und 3 und bei BRAS 1

Abbildungen 5.8 – 5.10 zeigen, dass die Ausbeuten der Nebenprodukte Methan, Ethen und Propen bei BRAS 1 im gesamten C/O – Verhältnisbereich stets größer sind als bei Surrogate 1 und 3. Weiterhin korrelieren die Ausbeuten der Nebenprodukte Ethen und Propen von BRAS 1 direkt mit dem Temperaturverlauf, da die Bildung von Ethen und Propen aus cracken höherer Kohlenwasserstoffe resultiert. Abbildung 5.7 zeigt, dass die Verläufe an Ethen und Propen bei BRAS 1 bei allen C/O – Verhältnissen ähnliche Werte aufweisen und somit als konstant angesehen werden können. Methan hingegen steigt mit zunehmendem C/O – Verhältnis stetig an. Vergleicht man die Methanausbeuten der Kohlenwasserstoffgemische, so liefert BRAS 1 im Mittel eine Ausbeute, die um Faktor 3 bzw. Faktor 6 größer ist als bei Surrogat 1 bzw. 3. Hartmann et al. besagen in der Veröffentlichung [19], dass alle

untersuchten Reinstoffe, dazu gehören Benzol, 1 – Hexen, Cyclohexan, i – Hexan, n – Dodecan, n – Decan, n – Octan und n - Hexan, ab einem C/O = 1,0 eine Methankonzentration bis zu 1000 ppm aufweisen. Aus diesem Grund ist es schwierig Folgerungen anzustellen, welche Stoffklasse für eine vermehrte Methanbildung verantwortlich ist.

Die Zusammensetzungen von logistischen Kerosinen variieren in Spezies und deren Anteilen in Abhängigkeit der Rohölquellen aus denen sie gewonnen werden, wodurch sich auch das C/H – Verhältnis der Destillationsfraktionen unterscheidet. Berücksichtigt man diese Tatsache, so weisen die Messergebnisse dieser Arbeit gemeinsame Tendenzen mit den Messergebnissen von BRAS 1 auf. Vor allem Surrogat 3 ähnelt aufgrund des erhöhten C/H – Verhältnisses BRAS 1. Somit ist unter diesen Umständen eine Abbildung des Surrogats auf die chemischen Eigenschaften des Kerosins in der CPOX zulässig.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auswirkung kerosinähnlicher 2 – Komponenten - Gemische in einem CPOX – Reformier untersucht.

Um den gesamten Bereich des Aromatengehalts von Kerosinspezifikationsproben aus Tabelle A 1 zu repräsentieren, wurden Surrogate bestehend aus 9 und 25 Vol. - % 1,2,4-Trimethylbenzol, das restliche Volumen der Gemische bestand aus n – Dodecan, einer katalytischen Partialoxidation unterzogen. Da die Kohlenstoffverbindungen von Kerosinspezifikationen größtenteils aus C_{12} – Atomverbindungen bestehen [18], wurde n – Dodecan als Hauptkomponente der Gemische angesetzt. Kerosin besteht unter anderem auch aus kürzeren und aromatischen Kohlenstoffverbindungen. Um den C_{12} – Schnitt nicht zu stark herabzusetzen, wurde für diese Anteile des Kerosins 1,2,4 – Trimethylbenzol gewählt.

Die Anwendung der katalytischen Partialoxidation der Surrogate zeigt, dass ein geringerer Aromatengehalt tendenziell eine höhere Ausbeute an Synthesegas mit sich führt. Am Auffälligsten ist dieser Trend bei einem C/O – Verhältnis von 0,7. Während bei Surrogat 1 Ausbeuten an H_2 bzw. CO von 70 % bzw. 83 % erreicht wurden, wurden bei Surrogat 3 Ausbeuten von 57 % bzw. 73 % erzielt. Außerdem wächst mit steigendem 1,2,4 – Trimethylbenzolgehalt und mit zunehmendem C/O – Verhältnis der Anteil unerwünschter Nebenprodukte im Produktgas. Auch hat die Zusammensetzung des Treibstoffes Auswirkungen auf die Temperatur des Katalysators: Je höher der Aromatengehalt, desto höher ist die generierte Wärme im Katalysator, was auf mehr exotherme bzw. weniger endotherme Parallel- und Folgereaktionen zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur wächst auch der Grad des Sinterns, wodurch die Anzahl der aktiven Zentren aufgrund von Zusammenlagerung des katalysatoraktiven Materials absinkt und der Katalysator an Aktivität verliert. Einen besseren Aufschluss über die Bildung und Reaktionen der in der CPOX entstandenen Produkte muss über in - situ – Analytik, wie Raman – und IR - Spektroskopie und das Bestimmen der Produktgaszusammensetzung an signifikanten Stellen mittels Probenentnahme im Katalysator, geliefert werden. Weiterhin kann das Anfertigen von Wärmebildern bei Betrieb des Reaktors mögliche Annahmen festigen.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich generelle Trends in Abhängigkeit vom C/O - Verhältnis und der Aromatenkonzentration im Gemisch feststellen. Bei kleineren C/O - Verhältnissen ist die Ausbeute der weniger erwünschten Hauptprodukten H_2O und CO_2 im Vergleich zu höheren C/O - Verhältnissen relativ groß. Mit steigendem C/O - Verhältnis wächst die Ausbeute an Synthesegas, wobei die Ausbeuten an H_2O und CO_2 sinken. Das Maximum der Synthesegasausbeute wird in einem C/O - Verhältnisbereich von 0,8 - 0,85 erhalten. Ab $C/O = 0.9$ sinken die Ausbeuten an H_2 und CO und es entstehen vermehrt Nebenprodukte, wie Methan, Ethen und Propen. In einem direkten Vergleich stellte sich heraus, dass Surrogat 3 aufgrund seines höheren C/H – Verhältnisses auf die Kerosinprobe BRAS 1 abgebildet werden kann.

CPOX - Reformer werden bei leichtem Überschuss von Sauerstoff betrieben, um eine möglichst hohe Ausbeute an Synthesegas bei gleichzeitiger Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten zu erreichen. Um die erwünschte Produktgaszusammensetzung zu erhalten, muss das C/O – Verhältnis mit steigendem Aromatengehalt gesenkt werden. Überträgt man diese Erkenntnis auf Kerosinspezifikationen, so wird die Effizienz der APU's an Bord von Flugzeugen mit abnehmendem Aromatengehalt des Treibstoffes gesteigert. Weiterhin müssen der CPOX - Reformer und die dahinter geschaltete Brennstoffzelle aufeinander abgestimmt sein. Anders als bei Protonenaustauschmembran - Brennstoffzellen (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC), welche mit reinem H₂ als Anodengas betrieben werden müssen, kann bei Einsatz von SOFC's neben H₂ und CO zusätzlich Kohlenwasserstoffe wie Methan zur Stromerzeugung genutzt werden. [56] Die in dieser Arbeit erstellten Surrogate sollen die Kerosinspezifikation JET A - 1 repräsentieren. Die maximalzulässige Schwefelkonzentration, die diese Kerosinspezifikation enthalten darf, beläuft sich auf 0,5 Gew. - %. [18] Schwefel ist ein Katalysatorgift, welches die aktiven Zentren des Katalysators besetzt und dadurch weitere katalytische Reaktionen unterbindet. Aus diesem Grund sind Untersuchungen nötig, wie lange ein CPOX - Reformer einem schwefelhaltigen Treibstoff ausgesetzt werden kann, ohne dass dieser auf lange Sicht an Effizienz einbüßt. Auch die nach dem CPOX - Reformer geschaltete SOFC ist auf schwefelhaltige Verbindungen anfällig, da hier eine Desaktivierung des Elektrodenmaterials verursacht wird. Diesbezüglich müsste der max. zulässige Schwefelgehalt in Kerosin untersucht werden, indem schwefelhaltige Surrogate einer katalytischen Partialoxidation unterzogen und die dabei entstehenden Produktgase an eine SOFC weitergeleitet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I.E.A., *Key World Energy Statistics*, **2012**, 22.08.2013
- [2] B. AA, *Math Geol* **2000**, 1-17.
- [3] BMU, *Flugverkehr*, **2007**.
- [4] D. Bundestag, *Drastische Zunahme des Luftverkehrs*, **2012**.
- [5] J. W. Pratt, L. E. Klebanoff, K. Munoz-Ramos, A. A. Akhil, D. B. Curgus and B. L. Schenkman, *Proton exchange membrane fuel cells for electrical power generation on-board commercial airplanes*, *Applied Energy* **2013**, *101*, 776-796.
- [6] M. Winther, U. Kousgaard and A. Oxbøl, *Calculation of odour emissions from aircraft engines at Copenhagen Airport*, *Science of The Total Environment* **2006**, *366*, 218-232.
- [7] T. Aicher, B. Lenz, F. Gschnell, U. Groos, F. Federici, L. Caprile and L. Parodi, *Fuel processors for fuel cell APU applications*, *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 503-508.
- [8] B. C. Michael, A. Donazzi and L. D. Schmidt, *Effects of H₂O and CO₂ addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh*, *Journal of Catalysis* **2009**, *265*, 117-129.
- [9] Z. Chen, F. Po, J. R. Grace, C. Jim Lim, S. Elnashaie, A. Mahecha-Botero, M. Rakib, Y. Shirasaki and I. Yasuda, *Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming*, *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 170-182.
- [10] B. Schaedel, *Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren*, *Diplomarbeit* **2008**.
- [11] J. Baer, *Untersuchung zur Oxidation und Partialoxidation von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und niederen Kohlenwasserstoffen an einem mit Rhodium beschichteten Katalysator in einer Staupunktströmung*, *Diplomarbeit* **2011**.
- [12] C. Diehm, *Katalytische Partialoxidation von ethanolhaltigen Kraftstoffen an Rhodium*, *Diplomarbeit* **2010**.
- [13] A. C. W. Koh, L. Chen, W. Kee Leong, B. F. G. Johnson, T. Khimyak and J. Lin, *Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 725-730.
- [14] Z. Mosayebi, M. Rezaei, A. B. Ravandi and N. Hadian, *Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄ with high surface area*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1236-1242.
- [15] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin, **2004**, p. 292.
- [16] A. Lima da Silva, L. F. P. Dick and I. Lourdes Müller, *Performance of a PEMFC system integrated with a biogas chemical looping reforming processor: A theoretical analysis and comparison with other fuel processors (steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming)*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6580-6600.
- [17] A. Schönbacher, *Allgemeine und technische Chemie*, Libri Books on Demand, Hamburg, **1999**, p. 647.
- [18] M. Rachner, *Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1*, DLR, **1998**, p. 152.
- [19] M. Hartmann, T. Kaltschmitt and O. Deutschmann, *Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbon fuel components on Rh/Al₂O₃ coated honeycomb monoliths*, *Catalysis Today* **2009**, *147*, Supplement, S204-S209.
- [20] S.-A. Seyed-Reihani and G. S. Jackson, *Catalytic partial oxidation of n-butane over Rh catalysts for solid oxide fuel cell applications*, *Catalysis Today* **2010**, *155*, 75-83.
- [21] X. Xu, P. Li and Y. Shen, *Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review*, *Applied Energy* **2013**, *108*, 202-217.
- [22] S. Kumar, S. Kumar and J. K. Prajapati, *Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6655-6668.

- [23] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher and L. D. Schmidt, *Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: n-Decane, n-hexadecane, and JP-8*, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 307, 184-194.
- [24] M. Huff, P. M. Torniaainen, D. A. Hickman and L. D. Schmidt in *Partial Oxidation of CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ on Monoliths at Short Contact Times, Vol. Volume 81* Eds.: H. E. Curry-Hyde and R. F. Howe), Elsevier, **1994**, pp. 315-320.
- [25] D. J. Haynes, D. A. Berry, D. Shekhawat and J. J. Spivey, *Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution*, *Catalysis Today* **2008**, 136, 206-213.
- [26] *Edelmetall-Service GmbH & Co. KG*, **2013**
- [27] P. Bosenberg, *Rhodium - das teuerste und spekulativste Edelmetall*, **2013**, 27.08.2013
- [28] *Die Welt*, **2008**
- [29] D. Pagani, D. Livio, A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, M. Maestri and E. Tronconi, *A kinetic analysis of the partial oxidation of C₃H₈ over a 2% Rh/Al₂O₃ catalyst in annular microreactor*, *Catalysis Today* **2012**, 197, 265-280.
- [30] D. Livio, C. Diehm, A. Donazzi, A. Beretta and O. Deutschmann, *Catalytic Partial Oxidation of Ethanol over Rh/Al₂O₃: Spatially Resolved Temperature and Concentration Profiles*, *Applied Catalysis A: General*.
- [31] P. K. Cheekatamarla and C. M. Finnerty, *Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33, 5012-5019.
- [32] S.-K. Ryi, J.-S. Park, D.-K. Kim, T.-H. Kim and S.-H. Kim, *Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production*, *Journal of Membrane Science* **2009**, 339, 189-194.
- [33] H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima and M. Miyake, *Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 15195-15202.
- [34] C. Xie, Y. Chen, Y. Li, X. Wang and C. Song, *Sulfur poisoning of CeO₂-Al₂O₃-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures*, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 390, 210-218.
- [35] D. Qin and J. Lapszewicz, *Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals*, *Catalysis Today* **1994**, 21, 551-560.
- [36] M. C. J. Bradford and M. Albert Vannice, *The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄*, *Catalysis Today* **1999**, 50, 87-96.
- [37] V. R. Choudhary and K. C. Mondal, *CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst*, *Applied Energy* **2006**, 83, 1024-1032.
- [38] J. S. Lisboa, L. E. Terra, P. R. J. Silva, H. Saitovitch and F. B. Passos, *Investigation of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts in the autothermal reforming of methane*, *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 2075-2082.
- [39] M. Taillades-Jacquín, C. Resini, K.-E. Liew, G. Taillades, I. Gabellini, D. Wails, J. Rozière and D. Jones, *Effect of the nature of the support on the activity of Pt-Sn based catalysts for hydrogen production by dehydrogenation of Ultra Low Sulfur Kerosene Jet A-1*, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 142-143, 112-118.
- [40] S. Jahangirian, C. S. McEnally and A. Gomez, *Experimental study of ethylene counterflow diffusion flames perturbed by trace amounts of jet fuel and jet fuel surrogates under incipiently sooting conditions*, *Combustion and Flame* **2009**, 156, 1799-1809.
- [41] P. Dagaut and M. Cathonnet, *The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling*, *Progress in Energy and Combustion Science* **2006**, 32, 48-92.

- [42] S. Honnet, K. Seshadri, U. Niemann and N. Peters, *A surrogate fuel for kerosene*, *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, 32, 485-492.
- [43] P. Dagaut, A. El Bakali and A. Ristori, *The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels*, *Fuel* **2006**, 85, 944-956.
- [44] M. P. Gómez-Carracedo, J. M. Andrade, M. Calviño, E. Fernández, D. Prada and S. Muniategui, *Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry* ☆, *Fuel* **2003**, 82, 1211-1218.
- [45] H. Chung, M.-S. Ku and J.-S. Lee, *Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene*, *Vibrational Spectroscopy* **1999**, 20, 155-163.
- [46] B. M. Pickett, P. F. Burnette, S. P. Wells, P. D. Sullivan and J. R. Hawk, *Fire safety tests comparing synthetic jet and diesel fuels with JP-8*, *Fire Safety Journal* **2011**, 46, 89-95.
- [47] C. T. Chong and S. Hochgreb, *Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: Jet-A1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (PIV)*, *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, 33, 979-986.
- [48] M. Kholghy, M. Saffaripour, C. Yip and M. J. Thomson, *The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for Jet A-1 surrogate*, *Combustion and Flame*.
- [49] T. Kaltschmitt, *Catalytic Partial Oxidation of higher Hydrocarbon Fuels for Hydrogen Production - Process Investigation with regard to the Concept of an Auxiliary Power Unit Dissertation* **2012**, 161.
- [50] L. Maier, M. Hartmann, S. Tischer and O. Deutschmann, *Interaction of heterogeneous and homogeneous kinetics with mass and heat transfer in catalytic reforming of logistic fuels*, *Combustion and Flame* **2011**, 158, 796-808.
- [51] <http://www.merck.de>, 01.08.2013
- [52] <http://webbook.nist.gov>, 02.08.2013
- [53] B. HIGH-TECH in *EL-FLOW*, Vol. Niederlande, **2011**.
- [54] B. CORI-TECH in *mini CORI-FLOW*, Vol. Niederlande, **2011**.
- [55] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh and O. Deutschmann, *Catalytic partial oxidation of iso-octane over rhodium catalysts: An experimental, modeling, and simulation study*, *Combustion and Flame* **2010**, 157, 1771-1782.
- [56] I. EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, EG&G Technical Services, Inc., **2004**, p. 7-20.

ANHANG

Tabelle A.1: Zusammensetzung verschiedener Kerosinspezifikationen

Sample		BR	BR	BR	BR	BR	BR	BR	BR	Jet A-1 Sigma- Aldrich	Jet A-1 BP	Jet A-1 Total	Jet A-1 Mir-O	BR
Identification COMB		2012- 014130-26	2012- 015111-17	2012- 015252-58	2012- 015808-60	2012- 019778-25	2012- 019779-06	2012- 019780-40	2013- 001458-36	2013- 001459-17	2013- 001460-50	2013- 001461-31	2012- 016372-18	
Saybolt color, ASTM D6045	----	+4	> +30	+ 25	> +30	+26	+25	> +30	> +30	+23	> +30	+25	> +30	
visual appearance	aspect	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear	clear
	free water	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent
	Particulate Matter	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent	absent
	Color	yellow	colorless	slight yellow	colorless	slight yellow	slight yellow	colorless	colorless	slight yellow	colorless	colorless	colorless	colorless
Freezing Point , ASTM D7153	°C	-65,7	-51,0	-52,2	-58,7	-51,1	-51,6	-54,2	-37,6	-55,3	-59,0	-47,0	-72,1	
Flash Point, ASTM D56	°C	41,5	46,0	44,5	49,0	47,1	37,7	50,6	55,1	40,0	44,9	55,2	55,8	
Density @ 15 °C, ASTM D4052	kg/m3	789,5	818,5	808,1	802,9	802,5	788,1	810,8	795,5	796,5	797,6	802,7	818,2	
Density @ 20 °C, ASTM D4052	kg/m3	785,9	815,1	804,6	799,4	799,0	784,5	807,3	791,5	792,5	793,6	798,7	814,8	
Dynamic Viscosity @ -20 °C, ASTM D7042	cSt	2,859	4,518	4,814	3,643	4,068	3,362	4,162	6,909	3,493	3,454	4,896	5,682	
Acidity, ASTM D3242	mgKOH/g	0,002	0,000	0,001	0,001	0,003	0,002	0,003	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	
Sulfur total, ASTM D2622	mg/kg	576	36	249	800	830	2100	63,7	614	645	105	8,3	< 5	
Thiol Mercaptan, ASTM D3227	mg/kg	3	1	2	3	4	11	1	0	5	5	0	0	
Nitrogen, ASTM D4629	mg/kg	11,4	9,8	1,5	< 0,5	3,8	0,8	3,3	4,4	3,1	0,78	0,69	< 0,5	
Hydrocarbo n Types, ASTM D1319														
Aromatics		14,0	19,8	13,8	15,3	17,9	18,8	17,1	0,0	16,3	17,6	17,6	2,8	
Olefins	% v/v	0,7	0,8	0,6	0,9	2,7	1,4	2,0	1,1	1,3	1,1	1,0	0,9	
Parafins		85,3	79,4	85,6	83,8	79,4	79,8	80,9	98,9	82,4	81,3	81,4	96,3	

Tabelle A.2: Zusammensetzung der Reaktionsgase von Surrogat 2 bei C/O-Verhältnissen von 0,7 bis 1,0

C/O - Verhältnis	Surrogat 2			
	\dot{V} (Surrogate) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]	\dot{V} (O2) [mL/min]	Gesamtfluss [Vol. - %]
1,0	89,00	1,78	500	10
0,9	80,10	1,60	500	10
0,85	75,65	1,51	500	10
0,8	71,20	1,42	500	10
0,7	62,30	1,25	500	10

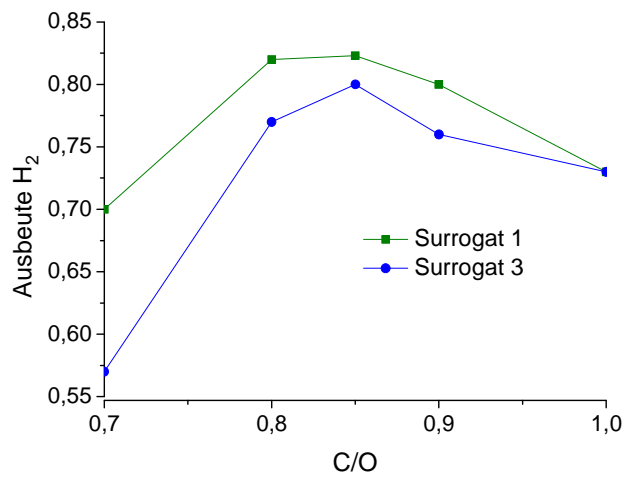


Abbildung A.1: Wasserstoffausbeute

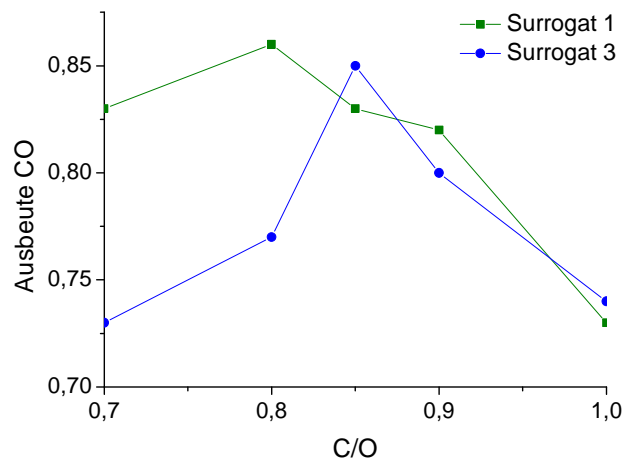


Abbildung A.2: Kohlenstoffmonoxidausbeute

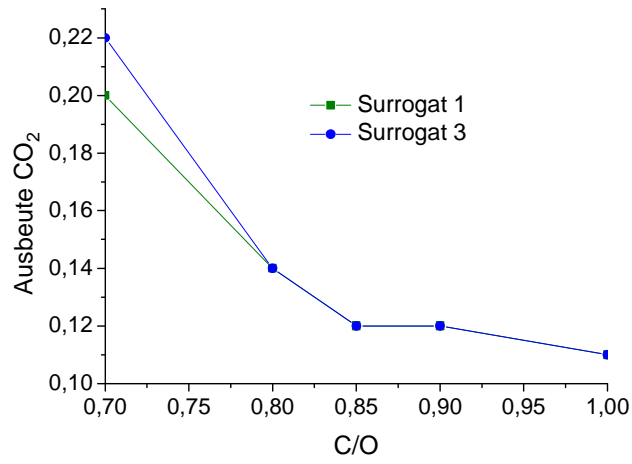


Abbildung A.3: Kohlenstoffdioxidausbeute

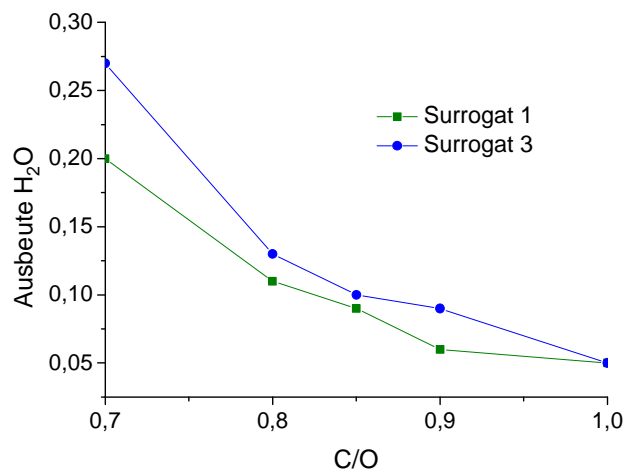


Abbildung A.4: Wasserausbeute

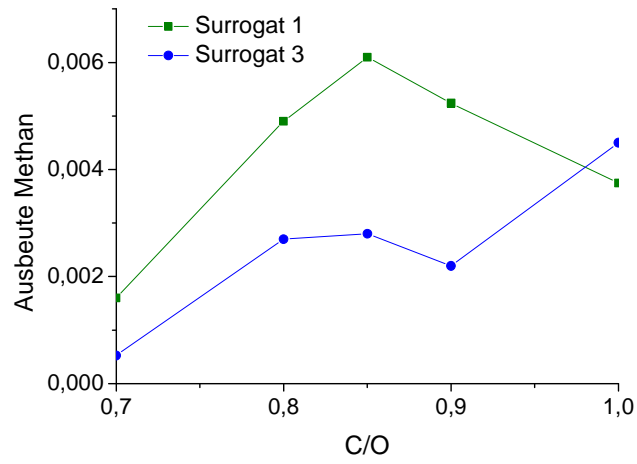


Abbildung A.5: Methanausbeute

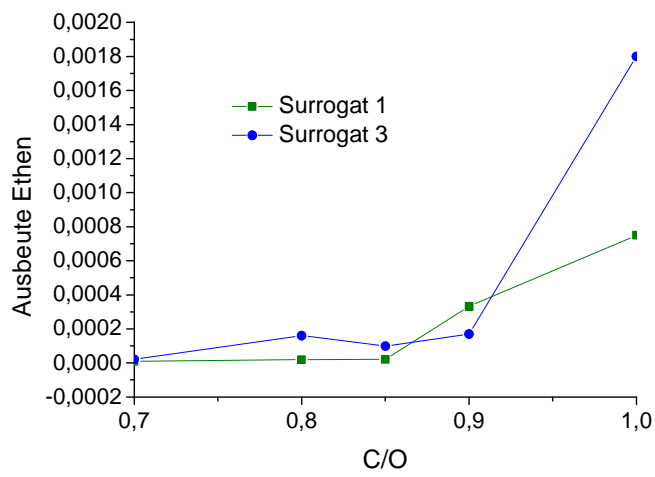


Abbildung A.6: Ethenausbeute

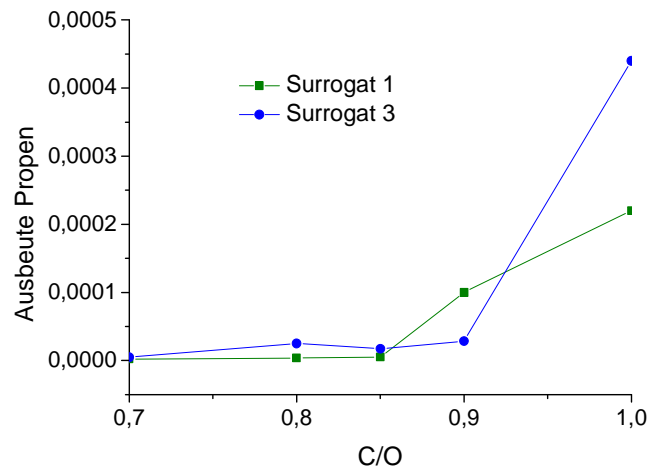


Abbildung A.7: Propenausbeute

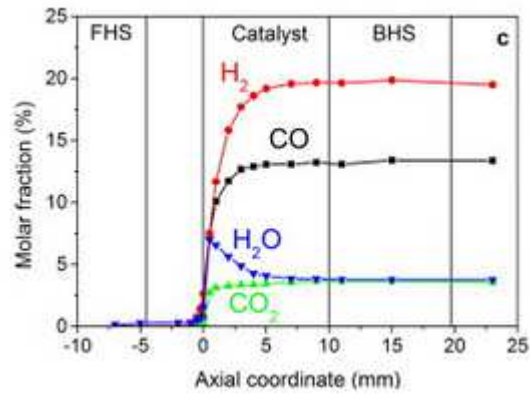


Abbildung A.8: Molekulare Zusammensetzung des Produktgases einer katalytischen Partialoxidation eines ethanolhaltigen Gemisches [30]

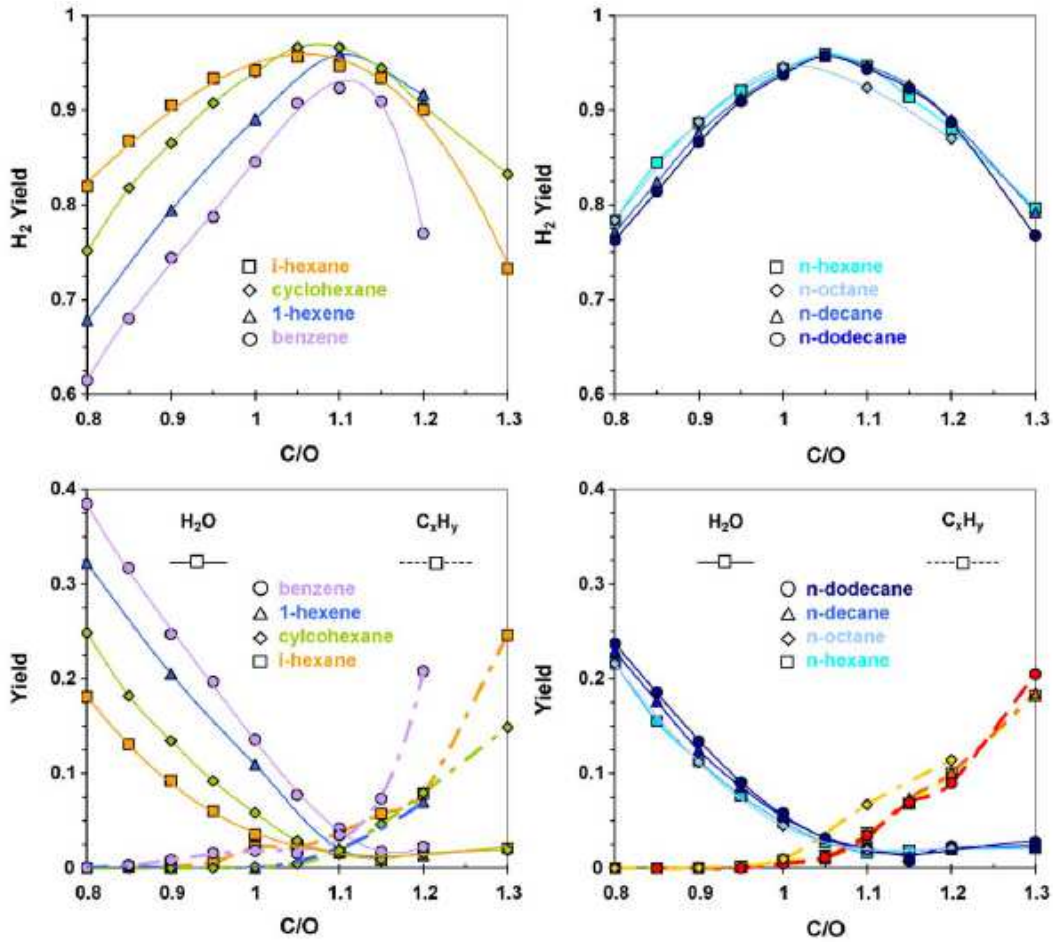


Abbildung A.9: Ausbeuten an H₂, H₂O und C_xH_y bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Edukt. [19]

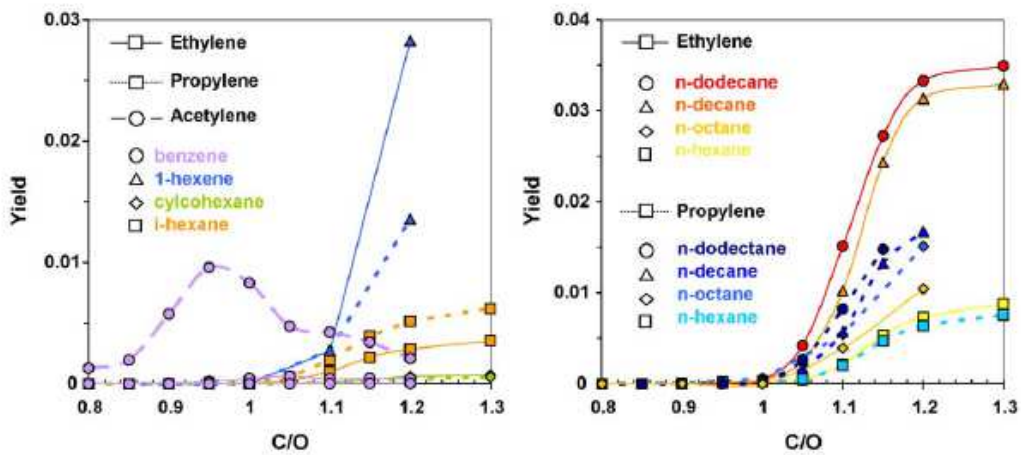


Abbildung A.10: Ausbeute an Ethen, Propen und Acetylen bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Edukt [19]

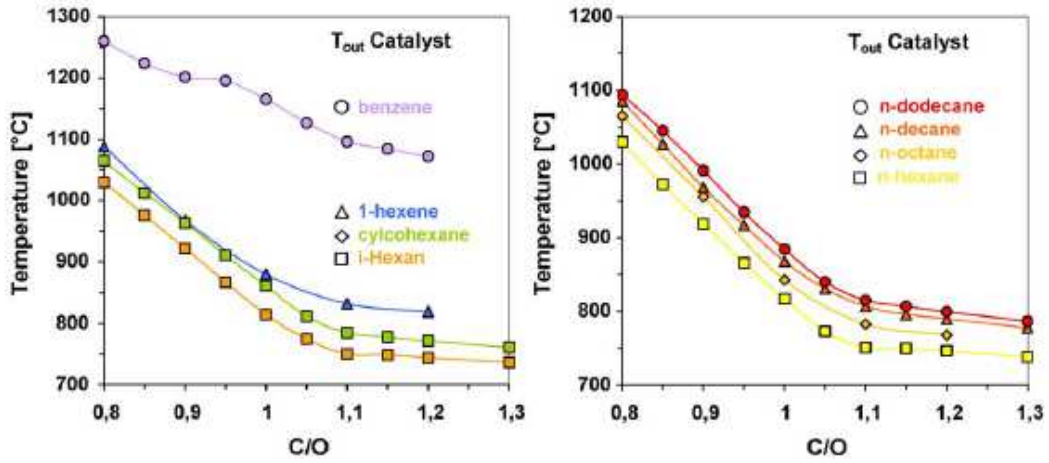


Abbildung A.11: Temperatur die bei Betrieb einer katalytischen Partialoxidation in Abhängigkeit vom Edukt frei wird. [19]

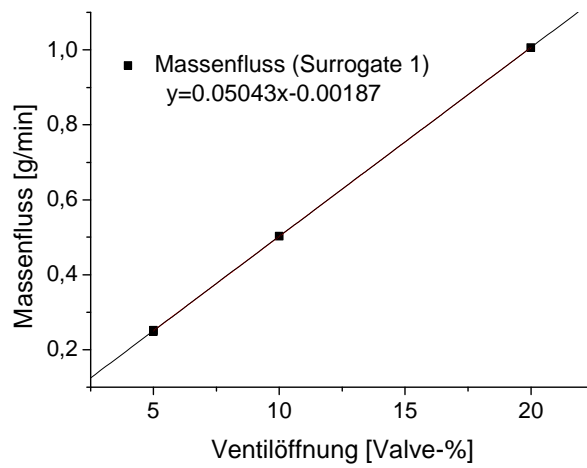


Abbildung A.12: Kalibrierungsgerade des CORI-Masseflussreglers für Surrogate 1