

Erzeugung von Wasserstoff mittels katalytischer Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an Rhodium

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

der Universität Karlsruhe (TH) angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Marco Hartmann

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Korreferent: Prof. Dr. Henning Bockhorn

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 2009

*„Die Technik von heute ist das Brot von morgen –
die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen.“*

Richard von Weizsäcker, Bundespräsident A.D.

Kurzfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Untersuchung der katalytischen Partialoxidation (CPOX) höherer Kohlenwasserstoffe an mit Rhodium beschichteten Wabenkörpern. Die Reaktion ermöglicht die autotherme Generierung von Wasserstoff aus Kraftstoffen wie Benzin und Diesel zur Versorgung von Brennstoffzellen aus bestehenden Versorgungsnetzen.

Es wurde eine neuartige Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut, die die definierte Gemischzuführung in einen temperaturkontrollierten, katalytischen Strömungsreaktor sowie die Analytik zur Bestimmung der Produktzusammensetzung anhand FT-IR, MS und GC-MS beinhaltet. Die Anlage gestattet eine zeitaufgelöste Untersuchung der CPOX flüssiger Kohlenwasserstoffe im stationären wie instationären Betrieb unter Variation externer Parameter.

Beginnend mit der Erforschung einfacher Modellsubstanzen wird die Komplexität des Brennstoffs hin zu technischem Vergaserkraftstoff gesteigert. Anhand des Referenzkraftstoffs i-Oktan werden die Einflüsse des Kraftstoff/Sauerstoff-Verhältnisses, der Kontaktzeit und der Reaktionstemperatur auf die katalytische Partialoxidation ermittelt. Unter anderem wird gezeigt, dass der Reformierung von Brennstoff mit intermediär gebildetem Wasser eine hohe Bedeutung für die Bildung des Hauptproduktes Synthesegas (H_2 und CO) zukommt. Es konnte erstmals belegt werden, dass die prinzipielle chemische Struktur des eingesetzten Brennstoffs (n-Alkane, i-Alkane, Cycloalkane, Alkene, Aromaten) trotz der hohen Reaktionstemperaturen die Produktselektivität und insbesondere die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Olefine) bestimmt. Damit ist das Verhalten unterschiedlicher chemischer Komponenten kommerzieller Kraftstoffe durch wenige charakteristische Modellsubstanzen abbildbar. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde das 2-Komponenten-System n-Oktan/Toluol betrachtet und dessen Umsatz mit dem eines kommerziellen Vergaserkraftstoffes verglichen. Die eingesetzten Einzelkomponenten beeinflussen sich bei ihrem simultanen Umsatz im Reaktor, wobei insbesondere die Konkurrenz um den reaktionslimitierenden Sauerstoff die erzielte Produktausbeute maßgeblich beeinflusst.

Die Alterung des Katalysators hinsichtlich Sinterung und Verkokung wurde mittels TEM, REM, EDX und XRD charakterisiert. Trotz der hohen erzielten Reaktionstemperaturen von über $1000^\circ C$ ist die Partikelgröße im Bereich zwischen 5 bis 35 Nanometer stabil. Dies ist auf die Bildung dünner Kohlenstofffilme zurückzuführen, die während des Zerfalls des Brennstoffs entstehen und in Abhängigkeit von der axialen Position im monolithischen Einzelkanal nachgewiesen und untersucht wurden.

Abstract

This thesis discusses the catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons (CPOX) on rhodium coated monolithic honeycomb catalysts. The reaction allows the autothermal production of hydrogen at millisecond contact times. Therefore, CPOX of liquid fuels such as gasoline and diesel offers the opportunity of supplying on-board and on-site fuel cells by using existing infrastructure.

An experimental setup has been developed that enables the well defined metering and mixing of liquid hydrocarbon fuels in a catalytic tubular reactor and the analysis of the product composition by FT-IR, MS and GS-MS. The setup allows steady-state and time resolved transient CPOX experiments under varying reaction parameters.

Beginning with the exploration of single higher hydrocarbons, the complexity of the fuel has been increased towards commercial transportation fuels. Using i-octane as a primary reference fuel, the influence of reactant composition, contact time and reaction temperature on the catalytic partial oxidation were evaluated. At the point of stoichiometric reactant composition, the reforming of fuel with intermediately produced water has a high significance for the production of synthesis gas (CO and H₂). The influence of the hydrocarbon framework of various hydrocarbon fuels on CPOX reactions has been studied. Despite the high reaction temperatures, the basic chemical structure of the applied fuel (n-alkanes, i-alkanes, cycloalkanes, olefins and aromatics) determines the yield of synthesis gas as well as of undesired by-products (olefins). This work demonstrates that the behavior of the different chemical constituents of logistic hydrocarbon fuels can be represented by simplified reference fuels. Based on the testing of different reference fuels, 2-component-mixtures were explored. It has been identified, that the individual components in the mixture are affecting their simultaneous conversion on the catalyst due to the competition for limiting oxygen.

Catalyst aging has been investigated regarding sintering and coking. Although high temperatures of more than 1000 °C are reached during CPOX reactions, the rhodium particles are stabilized on a nanometer scale between 5 – 35 nm. This effect is ascribed to the formation of carbon layers on the catalyst particles which has been explored depending on the axial position of the monolithic channel.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	KATALYTISCHE PARTIALOXIDATION HÖHERER KOHLENWASSERSTOFFE	1
1.2	FUEL PROCESSING MITTELS KATALYTISCHER PARTIALOXIDATION	3
2	FUEL PROCESSING	7
2.1	HINTERGRUND	7
2.2	REFORMER FÜR MOBILE STROMERZEUGUNG	8
2.3	KRAFTSTOFFE ALS ENERGIETRÄGER FÜR BRENNSTOFFZELLEN	10
2.3.1	Rohstoff Erdöl	10
2.3.2	Motoren und Turbinenkraftstoffe	12
3	AUFGABENSTELLUNG UND STAND DER FORSCHUNG	15
3.1	PROBLEMSTELLUNG UND AUFGABENSTELLUNG	15
3.2	GEGENWÄRTIGER STAND DER FORSCHUNG	18
3.2.1	Katalytische Partialoxidation von Methan	18
3.2.2	Katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe ...	20
4	HETEROGENE KATALYSE IN CHEMISCHEN REAKTOREN	25
4.1	GRUNDLAGEN	25
4.1.1	Einführung	25
4.1.2	Modellierung katalytischer Reaktoren	26
4.2	MEAN-FIELD NÄHERUNG	27
4.3	REAKTIVE KANALSTRÖMUNG	30

4.4	KOPPLUNG VON STRÖMUNG UND OBERFLÄCHENREAKTIONEN	32
4.5	REAKTIONSMCHANISMEN UND DETAILLIERTE MODELLIERUNG	34
5	EXPERIMENTELLE VERSUCHSANLAGE	35
5.1	KONZEPTION	35
5.2	REALISIERUNG	38
5.2.1	Dosierung	38
5.2.2	Reaktor	39
5.2.3	Prozessanalytik	41
5.3	KATALYSATOREN	42
5.3.1	Trägerkatalysatoren	42
5.3.2	Verwendete Modellkatalysatoren	45
5.4	VERWENDETE ANALYSEMETHODEN	47
5.4.1	Infrarotspektroskopie	47
5.4.2	Massenspektrometrie	49
5.4.3	Paramagnetische Sauerstoffdetektion	49
5.4.4	Gaschromatographie	50
5.4.5	Elektronenmikroskopie	51
5.5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	53
5.5.1	Anfahren des Reaktors und Zünden der Reaktion	53
5.5.2	Durchführung der Experimente	53
5.5.3	Verwendete Materialien	54
5.5.4	Quantifizierung molarer Flüsse, Selektivität und Ausbeute	54
5.5.5	Fehlerbetrachtung	56
6	KATALYTISCHE PARTIALOXIDATION VON I-OKTAN	59
6.1	EINFLUSS DER EDUKT-ZUSAMMENSETZUNG	60
6.2	EINFLUSS DER KONTAKTZEIT AM KATALYSATOR	67
6.3	EINFLUSS DER ZELLDICHTE DES KATALYSATORS	70
6.4	INSTATIONÄRE UNTERSUCHUNGEN	72

7	KATALYTISCHE PARTIALOXIDATION EINZELNER KRAFTSTOFFKOMPONENTEN	77
7.1	C ₆ -KOMponenten	77
7.2	N-ALKANE UNTERSCHIEDLICHER KETTENLÄNGE	82
7.3	CYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE	85
7.4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	87
8	KATALYTISCHE PARTIALOXIDATION VON GEMISCHEN UND KOMMERZIELLEM KRAFTSTOFF	91
8.1	GEMISCHE N-OKTAN – TOLUOL	91
8.2	KOMMERZIELLER KRAFTSTOFF	96
9	KATALYSATORALTERUNG	99
9.1	OBERFLÄCHE DES KATALYSATORS	100
9.2	KATALYSATORPARTIKEL	103
10	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	107
A	LITERATURVERZEICHNIS	113
B	NOMENKLATUR	127
B.1	SYMBOLVERZEICHNIS	127
B.2	ABKÜRZUNGEN	130
C	LEBENS LAUF & PUBLIKATIONEN	131

1 Einleitung

1.1 Katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe

Als katalytische Partialoxidation (CPOX) wird der heterogen katalysierte Umsatz von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff zu molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid gemäß der Brutto-Reaktionsgleichung



bezeichnet. Durch den hohen atomaren Wasserstoffgehalt und die hohe Energiedichte flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Gemische wie Benzin und Diesel, lassen sich mit geringen Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe autotherm große Mengen gasförmigen Wasserstoffs gewinnen. Damit eignen sich Kraftstoffe als Energieträger für den Betrieb von Brennstoffzellen. So lässt sich beispielsweise mittels Reaktion 1.1 der Inhalt einer 10 Liter Druckgasflasche Wasserstoff (200 bar; 1800 Liter Füllmenge) bereits aus 1,6 Liter Ottokraftstoff darstellen, wobei als Beiprodukt nochmals nahezu die gleiche Menge elektrochemisch aktives Kohlenmonoxid entsteht.

Insbesondere das Edelmetall Rhodium weist im Rahmen der katalytischen Partialoxidation eine hohe Aktivität bei niedrigen Katalysatorbeladungen auf. Es zeichnet sich durch sehr hohe Selektivitäten bei stöchiometrischer Eduktzusammensetzung ($S_{\text{H}_2} = 85 - 95 \%$) und niedrige Zündtemperaturen der Reaktion am Katalysator aus ($T_i = 250 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$). Ferner wird eine hohe Langzeitstabilität des Katalysators unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erreicht. Die Kontaktzeit des Reaktionsgemisches am Katalysator liegt im Bereich weniger Millisekunden

und ermöglicht in beschichteten Trägerkatalysatoren oder Mikroreaktoren hohe Stoffdurchsätze in kleinen Reaktionsvolumen von nur wenigen Zentimetern Strecke. Die frei werdende Reaktionsenthalpie erzeugt auch bei technisch relevanten Verdünnungen Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C am Katalysatoraustritt. Aufgrund der hohen Reaktionswärme sowie der niedrigen Zündtemperatur eignet sich die CPOX für eine autotherme Reaktionsführung (Abb. 1.1). Damit eröffnet die katalytische Partialoxidation einen im Vergleich zur Prozessierung von komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff technisch realisierbaren und effizienten Weg zur Versorgung von Brennstoffzellen. Der kostenintensive Aufbau einer Infrastruktur für Wasserstoff entfällt durch dessen Generierung aus bereits bestehenden Versorgungsnetzen. Dies ermöglicht die Einführung einer effizienten Technologie der Stromerzeugung.

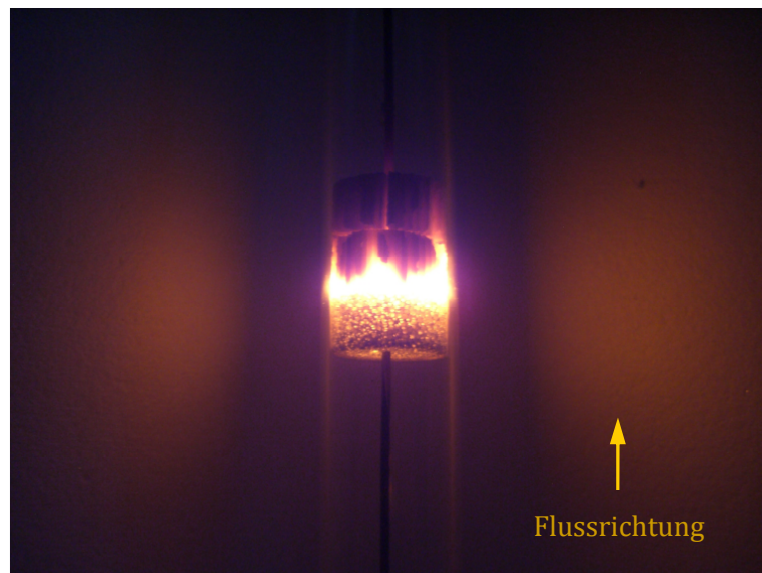


Abbildung 1.1: Katalytische Partialoxidation von n-Oktan an einem mit Rhodium beschichteten Wabenkörper (GHSV¹ = 85.000 h⁻¹ bei 4 SLPM²; 80 Vol.-% Verdünnung mit N₂; autotherme Betriebsweise).

¹ Gas Hourly Space Velocity – Raumgeschwindigkeit, Kontaktzeit am Katalysator. GHSV = Volumenstrom/Katalysatorvolumen.

² In dieser Arbeit ist der Volumenstrom immer auf Normalbedingungen bei T = 25 °C und p = 1013,25 mbar bezogen (SLPM – Standard Liter per Minute).

1.2 Fuel Processing mittels katalytischer Partialoxidation

Die Bereitstellung von Wasserstoff und Synthesegas (H_2 , CO) aus verfügbaren Energieträgern wie Benzin und Diesel durch katalytische Partialoxidation und Wasserdampfreformierung an edelmetallbeschichteten Trägerkatalysatoren rückt gegenwärtig in den Fokus akademischer und industrieller Forschung [1 - 3]. Die genannten Reaktionen ermöglichen den Einsatz effizienter Stromerzeuger wie Brennstoffzellen (H_2 für PEM-FC, bzw. H_2/CO für SOFC), in denen fossile und erneuerbare Kraftstoffe nach deren Reformierung mit einem deutlich höheren elektrischen Wirkungsgrad umgesetzt werden können als in herkömmlichen Verbrennungskraftmaschinen [4 - 6].

Durch die autotherme Betriebsweise eignet sich die katalytische Partialoxidation zur Versorgung von Brennstoffzellen mittels kompakter Reformer in mobilen Anwendungen [7]. Im Kraftfahrzeugbereich erscheint insbesondere die Stromversorgung der Bordelektronik konventioneller Fahrzeuge über so genannte APUs (*auxiliary power unit* – Hilfsaggregat) besonders attraktiv [8]. Gegenwärtig erfolgt die Stromerzeugung auf Basis induktionsbasierter Generatoren („Lichtmaschine“). Diese weisen, je nach Lastbereich, Wirkungsgrade von lediglich 3 – 9 % auf [9]. Dadurch werden im Kraftfahrzeugbereich auf 100 km Fahrleistung bis zu einem Liter Kraftstoff ausschließlich zur Versorgung der Fahrzeugelektronik aufgewendet, wobei dieser Anteil in Nutzfahrzeugen, wie Kühlwagen und Langstreckentransportern, deutlich höher ausfällt [10]. Eine separate Stromerzeugung durch APUs erweist sich in Transportmitteln mit hohem elektrischem Energiebedarf als wirtschaftlich, wenn Antriebe mit hohen Drehmomenten wie in Flugzeugen, Booten oder Schwerlastkraftwagen zur Stromerzeugung herangezogen werden [4, 11, 12].

Neben der direkten Verwendung als elektrochemischer Brennstoff ermöglicht durch CPOX zur Verfügung gestellter Wasserstoff, im Hinblick auf immer weiter sinkende Schadstoff-Grenzwerte, den Einsatz neuer Methoden der Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen. Zudem erlaubt der Zusatz der Reduktionsmittel H_2 und CO den Einsatz der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden (H_2 -SCR) [13]. Diese ermöglicht die Entfernung von Stickoxiden auch unter sauerstoffreichen Verbrennungsbedingungen, wie sie in Diesel- und mager betriebenen Ottomotoren auftreten. Überschüssiges H_2 und CO ist in bereits bestehenden Abgaskatalysatoren problemlos vollständig abbaubar. Ferner kann die direkte

Zugabe von Wasserstoff oder Reformat in den Verbrennungsmotor in der Kaltstartphase für eine erhebliche Minderung des Schadstoffausstoßes sorgen. In diesem Temperaturbereich weisen konventionelle Abgasnachbehandlungssysteme eine geringe Aktivität auf, so dass der Großteil der Schadstoffemissionen eines Fahrzeugs auf die ersten Betriebsminuten zurückzuführen ist. Die katalytische Partialoxidation bietet somit neue Optionen zur Einhaltung zukünftiger Emissionsobergrenzen.

Für den stationären Einsatz der CPOX konventioneller und alternativer Kraftstoffe sind Stromaggregate für intensivmedizinische, kommerzielle und militärische Anwendungen in Diskussion [14]. Dort ermöglicht der katalytische Umsatz des Brennstoffs die schnelle Einsatzbereitschaft stationärer Energieversorger innerhalb weniger Sekunden bei hohen Energiedichten auf kleinstem Raum. Je nach Brennstoffzellentyp können bei Kombination mit der katalytischen Partialoxidation elektrische Wirkungsgrade von 45 – 60 % erreicht werden (Tab. 1.1). Dadurch sind bei gleichen zur Verfügung gestellten Mengen Kraftstoff wesentlich längere Betriebszeiten an unzugänglichen Einsatzorten realisierbar. Aus der deutlichen Einsparung von Gewicht und Volumen resultiert eine hohe Mobilität und Flexibilität hinsichtlich des Einsatzortes mobiler Stromerzeugungsaggregate sowie stationärer Generatoren in Bergbau oder maritimen Anwendungen. Ferner lassen sich in Wohngebäuden durch die Nutzung der Abwärme heizölbetriebener Hochtemperatur-Brennstoffzellen als zentrale Heizungsanlage mit integrierter Stromgewinnung Wirkungsgrade bis zu 80 % erzielen [15]. Dadurch wird eine hohe Umweltverträglichkeit aufgrund niedrigerer CO₂ Emissionen erreicht.

Tabelle 1.1: Effizienz unterschiedlicher Stromerzeuger bei der Konversion der chemischen Energie von Kraftstoffen in elektrische Energie.

Stromerzeuger	Wirkungsgrad [%]
induktionsbasierte Generatoren in Kfz („Lichtmaschine“)	3 – 9
motorbetriebener mobiler Stromgenerator ¹	16
Kohlekraftwerk ²	38
Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (H ₂)	45 – 55
Hochtemperatur-Festelektrolyt Brennstoffzelle (CO und H ₂)	50 – 60

¹ Honda EX 5500 Stromerzeuger (5kW). Quelle: Honda Motor Europe (North) GmbH (2008).

² Mittelwert Bundesrepublik Deutschland. Quelle: IEA, International Energy Agency der Vereinten Nationen (2007).

2 Fuel Processing

2.1 Hintergrund

Die Energieversorgung der Welt befindet sich im Wandel. Schon in naher Zukunft werden der Menschheit keine kostengünstigen fossilen Energieträger mehr zur Verfügung stehen. Aufgrund der Vielschichtigkeit der Probleme einer nachhaltigen Energieversorgung, die neben technologischen und wirtschaftlichen Aspekten auch soziale Komponenten enthält, kann es keine einfache Antwort zur Lösung dieser Problematik geben. Einen Lösungsansatz stellt eine effizientere Gewinnung elektrischer Energie dar. Dabei werden insbesondere Brennstoffzellen ein hohes Potential beigemessen. Dies begründet sich im Wesentlichen in den hohen elektrischen Wirkungsgraden, die durch die direkte Umwandlung eines chemischen Energieträgers in elektrische Energie erreicht werden kann. Im Gegensatz zu den derzeit verwendeten Wärmekraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren und Turbinen, sind ihre Wirkungsgrade nicht thermodynamisch durch den Carnot-Prozess auf 39 % begrenzt [16]. Aufgrund der hohen Effizienz und Energiedichte, der einfachen Skalierbarkeit, sowie niedriger Schadstoffemissionen stellen Brennstoffzellen eine Alternative für eine ökonomischere und ökologischere Energieversorgung dar [5].

Die Nachteile der Technologie bestehen momentan neben den hohen Kosten und der geringeren Lebensdauer im Vergleich zu anderen Energieerzeugern vor allem in der nicht geklärten Versorgung mit elektrochemisch aktivem Brennstoff. Trotz des hohen Potentials der Technologie sind Brennstoffzellen bislang nicht marktfähig. Der wesentliche Grund hierfür liegt in der fehlenden wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit gegenüber derzeit verfügbaren Verbrennungskraftmaschinen. Zwar konnten sich Brennstoffzellen bereits in einzelnen Bereichen der Militär- und Raumfahrttechnik, in denen ökonomische Gesichtspunkte eine

untergeordnete Rolle spielen, aufgrund ihrer hohen Leistungsfähigkeit durchsetzen [17, 18]. Für eine flächendeckende Markteinführung werden jedoch niedrigere Stückkosten durch die Erschließung eines großen Absatzmarktes, die Ausschöpfung des überlegenen Wirkungsgrads, sowie die Senkung der Betriebskosten durch die Versorgung mit einem preisgünstigen, verfügbaren Brennstoff gefordert [19, 20]. Vor diesem Hintergrund steht die Erzeugung von elektrischer Energie in Transportmitteln durch kompakte Stromerzeuger, so genannter APUs (*auxilliary power unit*), gegenwärtig im Mittelpunkt akademischer und industrieller Brennstoffzellenforschung. Dort ermöglicht die on-board Reformierung von Benzin, Kerosin und Diesel mittels kompakter Reformer über bereits bestehende Versorgungsnetze den effizienten Einsatz von Brennstoffzellen und erlaubt damit den Einstieg in eine innovativere und ökologischere Form der Energieerzeugung.

2.2 Reformer für mobile Stromerzeugung

Wasserstoff kann zwar auf einer Vielzahl von Wegen industriell hergestellt werden, jedoch erfolgt die Erzeugung großtechnisch in Verbundstandorten in denen gleichzeitig der Verbrauch stattfindet. 2007 betrug die Jahresproduktion 500 Mio. Kubikmeter (45.000 Tonnen), wovon jedoch nur ca. 5 % frei gehandelt wurden [20]. Dies liegt im Wesentlichen in der geringen Wechselwirkung der H_2 Moleküle untereinander begründet, die zu einer geringen Dichte und einem niedrigen Siedepunkt führt. So muss für eine Verflüssigung auf $T_{Sdp} = 20,5 \text{ K}$ ein Drittel des Energieinhaltes aufgewendet werden, der beim Umsatz in einer Brennstoffzelle erreicht werden kann. Die Komprimierung von 5 kg Wasserstoff, die einem Energieäquivalent einer Tankfüllung Benzin entspricht, auf ein Volumen von 40 L würde einen Druck von 1500 bar benötigen, der in Transportmitteln technisch schwer realisierbar ist [21]. Die Verwendung herkömmlicher Druckgasflaschen mit einem Druck von 250 bar erfordert die Bereitstellung von 300 L Volumen und 630 kg Nutzlast [22].

Eine mögliche Alternative zur Versorgung von Brennstoffzellen stellt die dezentrale Erzeugung von Wasserstoff aus verfügbaren, wasserstoffhaltigen Energieträgern wie Benzin, Kerosin und Diesel in kompakten Reformern dar. Diese so genannten Brennstoff-Prozessoren (engl. *fuel processor*) erzeugen in mobilen Anwendungen wie APUs aus einem primären chemischen Wasserstoffspeicher elektrochemisch aktiven Brennstoff der in einer Brennstoffzelle umgesetzt werden kann. Prinzipiell kann aus jedem wasserstoffhaltigen Stoff

wie Wasser, Säuren, Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen ein wasserstoffhaltiges Prozessgas erzeugt werden.

Die katalytische Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen (Gl. 1.1) an einem Edelmetall- oder Übergangsmetallkatalysator ermöglicht die autotherme Produktion eines Brenngases aus einem flüssigen Wasserstoffspeicher mit hoher Energiedichte. Dieses enthält primär Wasserstoff, Kohlenmonoxid, sowie geringe Mengen Kohlendioxid und Wasser. Die Reaktionsenthalpie der Partialoxidation, die als Zwischenschritt zur Speicherung aufgewendet werden muss, beträgt bei höheren Kohlenwasserstoffen ca. 13 % der Reaktionsenthalpie der Totaloxidation. Je nach Brennstoffzellentyp muss Kohlenmonoxid aufgrund einer Vergiftung der Anode aus dem Brenngas entfernt werden. Zu diesem Zweck wird CO mit Hilfe der Wasserdampfreformierung und der Wassergas-Shift-Reaktion zugunsten einer Maximierung der Wasserstoffausbeute konvertiert. Die Kombination der exothermen Partialoxidation und der endothermen Wasserdampfreformierung wird als *autotherme Reformierung* (ATR) bezeichnet. Die ATR bietet die Option eines zusätzlichen Eintrags von Wasserstoff aus zugeführtem Wasser auf Kosten entstandener Prozesswärme ohne weitere externe Energiezufuhr.

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen kann eine Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in H_2 und CO auch direkt intern an der katalytisch beschichteten Anode der galvanischen Zelle erfolgen [22 - 26]. Dies bietet neben der Einsparung zusätzlicher Kosten auch einen verbesserten elektrischen Wirkungsgrad aufgrund einer erhöhten Wärmerückgewinnung. Allerdings führt diese interne Reformierung bei komplexen technischen Kraftstoffen wie Benzin und Diesel zu hohen Materialbelastungen an der Anode der Brennstoffzelle. Insbesondere deren Verkokung oder Vergiftung durch Schwefelverbindungen stellt eine Gefahr für die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle dar [26]. Aus diesem Grund steht gegenwärtig eine interne Reformierung gegenüber externen Brennstoff-Prozessoren nur mit Methan bei SOFC (Solid Oxide Fuel Cell – Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle) und MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell – Carbonat-Elektrolyt-Brennstoffzelle) zur Diskussion.

Für den Einsatz in mobilen Stromerzeugern werden derzeit SOFC favorisiert [27]. Bei ihnen kann ein direkter Umsatz des Reformats ohne zusätzliche Prozessschritte erfolgen. Insbesondere die vollständige Entfernung von Kohlenmonoxid entfällt. Dadurch operiert der gesamte Stromerzeuger auf einer einheitlichen Temperaturebene. Ferner werden als Prozessmittel ausschließlich Kraftstoff und Luft benötigt. Aufgrund der vergleichsweise

geringen Anzahl an Prozessschritten können bei Hochtemperatur-APUs hohe Energiedichten pro Volumen erzielt werden. Alternativ hierzu wird bei dem Niedertemperaturkonzept nach der autothermen Reformierung des Kraftstoffs Kohlenmonoxid vollständig konvertiert, wodurch verschiedene Temperaturniveaus innerhalb der APU erforderlich werden. Neben dem Einsatz mehrerer leistungsfähiger Wärmetauscher ist eine separate Verdampfung von Kraftstoff und Wasser erforderlich. Die Kombination von ATR und PEM-Brennstoffzellen bietet höhere Wirkungsgrade und eine verbesserte Dynamik bei Lastwechseln als Vorteil.

2.3 Kraftstoffe als Energieträger für Brennstoffzellen

Die Reformierung kommerziell verfügbarer Motoren- und Turbinenkraftstoffe erlaubt die Darstellung großer Mengen elektrochemisch aktiven Brennstoffs zur Versorgung von Brennstoffzellen aus bestehenden Versorgungsnetzen. Bei den genannten Kraftstoffen handelt es sich um komplexe Gemische aus mehreren hundert Kohlenwasserstoffen, die in ihren mittleren physikalischen Eigenschaften auf die jeweilige Verbrennungskraftmaschine angepasste Werte aufweisen. Ihre chemische Zusammensetzung ist durch den Herstellungsprozess bestimmt. In ihm werden in einer Vielzahl von Prozessschritten durch Verschnitt bestimmter Erdölfraktionen mit Erzeugnissen der Rohölveredelung die gewünschten Verbrennungscharakteristika erreicht. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit soll auf den grundlegenden Aufbau und die Diversität verbreiteter Kraftstoffe wie Benzin, Kerosin und Diesel eingegangen werden.

2.3.1 Rohstoff Erdöl

Der Rohstoff Erdöl besteht hauptsächlich aus einer großen Vielzahl an Kohlenwasserstoffen. Mit bis zu 17.000 Bestandteilen stellt unraffiniertes Erdöl eine der komplexesten Mischungen organischer Stoffe dar, die natürlich auf der Erde auftritt [28]. Jedes Erdöl hat abhängig von seiner geologischen Entstehung eine spezifische Zusammensetzung, die auch die physikalischen Eigenschaften sowie Farbe und Viskosität des Rohstoffs bestimmt. Nach gegenwärtigem Erkenntnisstand entstand der Großteil der weltweiten Rohölreserven vor ca. 400 Millionen Jahren zunächst durch biochemische Verwitterung von fossiler Biomasse

und deren anschließenden Zersetzung bei hohen Drücken und Temperaturen in Tiefen von 3000 bis 6000 Metern. Tabelle 2.1 gibt über die primären Fraktionen einiger bedeutender Erdölsorten exemplarisch Auskunft und zeigt die hohe Diversität des Rohstoffs auf [29]. Die am häufigsten vertretenen Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung von Rohöl sind lineare oder verzweigte Alkane, Cycloalkane und Aromaten. Olefine und hetero-organsiche Verbindungen treten hingegen nur in Spuren auf, die Konzentration an Schwermetallen liegt bei unter 1000 ppm. Das Verhältnis zwischen aliphatischen, cyclischen und aromatischen Bestandteilen schwankt deutlich in Abhängigkeit der Lagerstätte.

2007 betrug die weltweite Erdölfördermenge insgesamt 82 Mio. Barrel (13 Mrd. Liter) pro Tag [30]. Die langfristig steigende Nachfrage, das Versiegen gegenwärtig genutzter Ölfelder, sowie die daraus resultierende Zunahme des Preises für Rohöl haben zu einer Förderung des Rohstoffs unter immer schwierigeren Bedingungen geführt. Als Beispiele seien die Erschließung von ozeanischen Lagerstätten in 3000 Metern Tiefe vor Nigeria oder der Abbau von Ölschiefer in Alberta, Kanada im Tagebau mit Ausbeutung im Mio. Barrel Maßstab genannt. Obwohl massive Anstrengungen für einen Übergang auf andere, regenerative Energieträger unternommen werden, wird Erdöl in den nächsten Jahrzehnten eine der wichtigsten Komponente der globalen Energieerzeugung bleiben, so dass dieses auf Grund der Verknappung des Rohstoffs immer effizienter genutzt werden muss.

Tabelle 2.1: Ausbeuten an „Primärfraktionen“ ausgewählter Erdölfraktionen [29].

Rohöl, Herkunft	Gase [Vol.-%]	Naphta [Vol.-%]	Kerosin [Vol.-%]	Gasöle [Vol.-%]	Atmosph. Rückstand [Vol.-%]
Nigerian light, Nigeria	3	26	14,5	27,5	29
Forties, UK	4	22,5	12	22	39,5
Arabian light, S.A.	1,5	20,5	12	21	45
Alaska, USA	0,5	13,5	11,5	21,5	53
Tia Juana, Venezuela	-	1,5	3,5	14,5	80,5

2.3.2 Motoren- und Turbinenkraftstoffe

Die ersten Verbrennungskraftmaschinen mit interner Verbrennung wurden vor über 125 Jahren als schwere, stationäre Kolbenkraftmaschinen entwickelt, die bei vergleichsweise niedriger Kompression mit Stadtgas betrieben wurden [29, 31]. Die Entwicklung kleinerer Motoren und deren Einbau als Antrieb in Kutschen erforderte die Verwendung bestehender Brennstoffe als Treibstoffe für die neuartigen Fortbewegungsmittel. So wurden die ersten von Daimler und Maybach entwickelten Automobile für den Betrieb mit „Ligroin“ konzipiert, einem leicht flüchtigen Reinigungsmittel der aufkommenden Mineralölindustrie [32]. Die ersten in der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg (MAN) fabrizierten Dieselmotoren verwendeten verfügbare Lampenöle als Kraftstoff [33]. Zwar erlaubten diese ersten Kraftstoffe den Betrieb mobiler Motoren, jedoch stellten sie auch deren größte Limitierung aufgrund ihrer mangelhaften Zündeigenschaften dar. Insbesondere die Bildung zündfähiger Kraftstoff/Luft-Gemische hoher Dichte und deren kontrollierte Zündung während der Kompression im Zylinder gestalteten sich mit den frühen Kraftstoffen problematisch. Aus diesem Grund ging mit der Entwicklung des Verbrennungsmotors eine an dessen Anforderungen angepasste, bis heute anhaltende Entwicklung der Kraftstoffe einher. Zu Beginn lag der Forschungsschwerpunkt zum einen auf der Herstellung von Kraftstoffen mit entsprechenden Zündeigenschaften und zum anderen auf der Entwicklung großtechnischer Prozesse zur kontinuierlichen Darstellung von Kraftstoffen gleich bleibender Qualität aus einer Vielzahl unterschiedlicher Rohölfraktionen. Gegenwärtiges Ziel der Kraftstoffentwicklung ist die Herstellung schadstoffarmer Kraftstoffe sowie die Erschließung immer neuer Quellen für Kraftstoffe aus alternativen und erneuerbaren Energieträgern.

Heutige Motoren- und Turbinenkraftstoffe sind komplexe Produkte der modernen Rohölveredelung. Es handelt sich um Gemische aus einer Vielzahl höherer Kohlenwasserstoffe, die in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit auf die jeweilige Verbrennungskraftmaschine zugeschnittene Eigenschaften wie Zündverhalten (Oktan/Cetanzahl), Dampfdruck, Dichte oder Viskosität besitzen. Für den Einsatz kommerziell verfügbarer Kraftstoffe in kompakten Reformern zur Erzeugung von elektrochemisch aktivem Brenngas für Brennstoffzellen gilt es zu beachten, dass zwar die Eigenschaften, nicht jedoch die Inhaltsstoffe eines Kraftstoffs gesetzlichen Normen unterliegt. So regeln beispielsweise innerhalb der Europäischen Union die Normen EN 228 (Vergaserkraftstoffe), ASTM D1655 (Flugbenzin) oder EN 590 (Dieselkraftstoff) alle wichtigen spezifischen Eigenschaften der

Kraftstoffe, nicht jedoch deren chemische Zusammensetzung. Diese schwankt innerhalb bestimmter Parameter in Abhängigkeit regionaler Produktionsbedingungen, beispielsweise durch Unterschiede in den verwendeten Rohölen. Weiterhin spielen jahreszeitliche oder klimatische Nutzungsbedingungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle bei der genauen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemischs. Zudem besitzen die Kraftstoffe je nach den Anforderungen der Verbrennungskraftmaschine unterschiedliche Anteile an Aromaten, Naphtenen, Olefinen sowie lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffe [34 - 36]. Abbildung 2.1 zeigt typische Verteilung unterschiedlicher höherer Kohlenwasserstoffe in Benzin, Kerosin und Diesel.

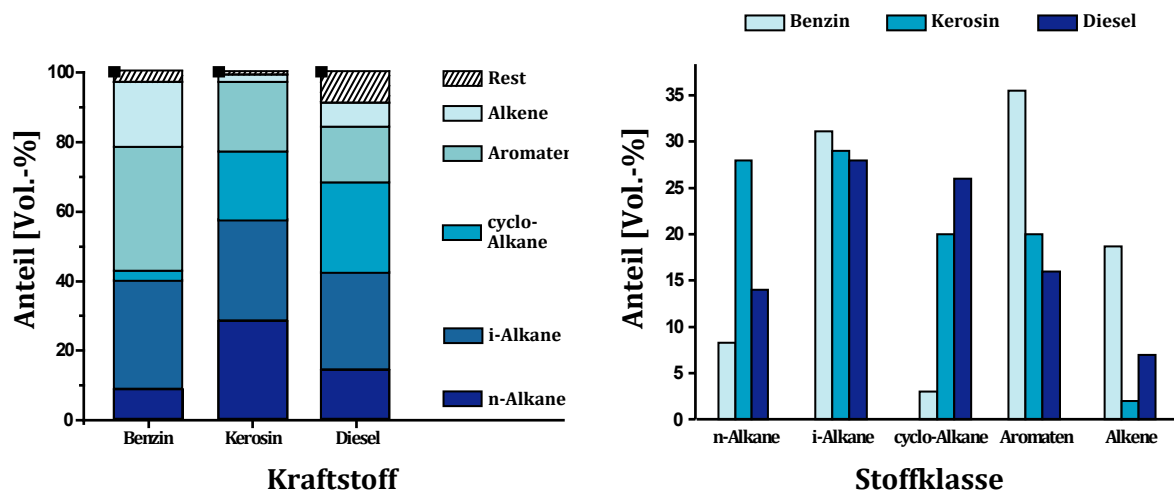
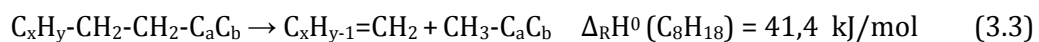


Abbildung 2.1: Verteilung verschiedener Kohlenwasserstoffe in den kommerziellen Kraftstoffen Benzin, Kerosin und Diesel [34 - 36].

3 Aufgabenstellung und Stand der Forschung

3.1 Problemstellung und Aufgabenstellung

Für die volle Ausschöpfung des Potentials der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe ist ein tiefgründiges Verständnis der am Katalysator ablaufenden komplexen Prozesse erforderlich. Der Gesamtprozess setzt sich aus einer Vielzahl von mehreren hundert Elementarschritten zusammen, die sowohl an der Katalysatoroberfläche, als auch in der Gasphase ablaufen und zusammenfassend mit der globalen Reaktionsgleichung (Gl. 1.1) beschrieben werden kann. Zudem spielen im Laufe der Umwandlung der Edukte im Reaktor eine Vielzahl weiterer chemischer Prozesse wie beispielsweise die Totaloxidation (Gl. 3.1), die Wasserdampfreformierung (Gl. 3.2), das thermische Cracken (Gl. 3.3), die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3.4) oder die Methanisierung (Gl. 3.5 / 3.6) eine bedeutende Rolle.



Das Zusammenspiel all dieser Prozesse übt über die Entstehung und Umwandlung bedeutender Zwischenprodukte einen hohen Einfluss auf die Produktzusammensetzung am Ausgang des chemischen Reaktors aus. Für die Zuverlässigkeit zukünftiger Reformier ist ein genaueres Verständnis der Reaktionsabläufe, beispielsweise in Hinblick auf die Bildung von Rußablagerungen auf und hinter dem Katalysator, von hoher Bedeutung.

Während hinsichtlich des Verständnisses des globalen Reaktionsgeschehens in letzter Zeit große Fortschritte erzielt werden konnten, sind die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge weiterhin zum größten Teil unverstanden. Die Abhängigkeit der Kinetik des komplexen Netzwerkes der simultan und parallel ablaufenden Reaktionen von Parametern wie Eduktzusammensetzung, Kontaktzeit oder Reaktionstemperatur wird gegenwärtig nur empirisch behandelt. Dies ist unter anderem auf die Vielzahl der möglichen Reaktionspfade, die Komplexität der Produktgasgemische, die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei kurzen Kontaktzeiten, sowie die hohen Temperaturen von bis zu 1300 °C zurückzuführen. Insbesondere der analytische Zugang zu dem Reaktionsgeschehen stellt unter den gegebenen Prozessbedingungen eine große Herausforderung dar. Zudem handelt es sich bei kommerziell verfügbaren Kraftstoffen um komplexe Stoffgemische, deren Bestandteile zwar ein differenziertes Reaktionsverhalten aufweisen, deren Umsatz auf der Katalysatoroberfläche und in der Gasphase jedoch nur als Ganzes beobachtet werden kann.

Einen möglichen Zugang zur Aufklärung der chemischen und physikalischen Prozesse am Katalysator bietet die Erforschung der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe unter definierten Randbedingungen. Durch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und des Katalysatorsystems können unerwünschte Nebenreaktionen ausgeschlossen, sowie das Reaktorverhalten durch die Vorgabe definierter Strömungsverhältnisse bestimmten Parametern zugeordnet werden. Dies erlaubt neben der Auflösung bedeutender Schlüsselschritte insbesondere die Simulation des Reaktionsgeschehens mit Hilfe moderner numerischer Methoden. Die Evaluierung chemischer Modelle erfolgt dabei auf der Annahme eines schnellen Zerfalls des Kraftstoffes zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen auf dem Katalysator. Die weitere Umsetzung der Fragmente zu den Produktspezies gründet auf bereits verifizierten elementarkinetischen Mechanismen und ermöglicht den Einblick in die Reaktionsabläufe innerhalb des chemischen Reaktors.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Durchführung der katalytischen Partialoxidation unter Gewährleistung definierter Randbedingungen zur Aufklärung des Einflusses bedeutender Einzelprozesse auf das Gesamtgeschehen, sowie die Schaffung einer experimentellen Grundlage für eine detaillierte Modellierung des komplexen Gesamtprozesses am Katalysator. Gegenwärtig herrscht in der Fachliteratur ein deutlicher Mangel an experimentellen Daten, die sich als Basis für eine Modellbildung der Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe eignen. Typischerweise erfolgen Untersuchungen in technischen Reaktoren, in denen sich die komplexen physikalischen und chemischen Prozesse am Katalysator überlagern. So wird beispielsweise die Einspritzung der flüssigen Kraftstoffe meist direkt auf den heißen Katalysator vorgenommen oder mittels Filmverdampfung an der Reaktorwand bei Temperaturen weit oberhalb der Zündtemperatur homogener Gasphasenreaktionen realisiert [1, 37]. Beide Vorgehensweisen gestatten keine adäquate Kontrolle der Eintrittsbedingungen am Katalysator.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Versuchsanlage entwickelt werden, in der die katalytische Partialoxidation von Modellkraftstoffen an mit Rhodium beschichteten Trägerkatalysatoren in einem Strömungsrohr-Reaktor zeitaufgelöst untersucht werden kann. Beginnend mit der Erforschung von i-Oktan als Referenz für Ottokraftstoff soll ein grundlegendes Verständnis wichtiger Reaktionsparameter in stationären und transienten Versuchsreihen erlangt werden. Darauf aufbauend werden Modellsubstanzen untersucht, die archetypisch bedeutende Komponenten kommerzieller Kraftstoffe abbilden. Im Fokus stehen insbesondere der Einfluss der chemischen Struktur und der Kettenlänge höherer Kohlenwasserstoffe während der katalytischen Partialoxidation. Aufbauend auf den Erkenntnissen der Einzelkomponenten soll über einfache Mehrkomponenten-Surrogate das Wechselspiel unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe in komplexen Kraftstoffgemischen erforscht und mit der technischen Praxis verglichen werden. Ferner erfolgt die Untersuchung der Alterung der katalytischen Oberfläche des Katalysators im Laufe des Reaktionsgeschehens aufgrund der hohen Beanspruchung durch Sinterung und Verkokung.

3.2 Gegenwärtiger Stand der Forschung

Im Folgenden wird auf den gegenwärtigen Forschungsstand der katalytischen Partialoxidation eingegangen. Zunächst sollen ausgehend vom Kenntnisstand des stärker erforschten Kohlenwasserstoffs Methan, Rückschlüsse auf die Wirkungsmechanismen der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe gezogen werden. Aufgrund seiner einfachen Zusammensetzung und des überschaubaren Produktspektrums bietet Methan mittels Massenspektrometrie, laserspektroskopischer Untersuchungen sowie vergleichsweise einfachen Berechnungen von Übergangszuständen einen leichteren Zugang zu mechanistischen Fragestellungen als höhere Kohlenwasserstoffe. Darauf aufbauend fasst der folgende Abschnitt den Stand der Forschung der Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe, sowie von Benzin- und Dieselsurrogaten in Hinblick auf diese Arbeit zusammen.

3.2.1 Katalytische Partialoxidation von Methan

Trotz intensiver Forschung konnte bis heute noch kein Verfahren entwickelt werden, das bei der Umwandlung des Rohstoffs Erdgas in die Primärprodukte der chemischen Industrie ohne den Zwischenschritt der Produktion von Synthesegas auskommt [7, 38, 39]. Die hierfür konventionell eingesetzten großtechnischen Anlagen zur Wasserdampfreformierung sind sehr energie- und kostenintensiv, so dass ca. 60 % der Gesamtkosten zur Herstellung höherwertiger Produkte wie Methanol oder synthetisches Benzin auf diesen Prozessschritt entfallen. Eine Alternative hierzu bietet die katalytische Partialoxidation von Methan (Gl. 3.7), die dessen Umsetzung in kompakten und autothermen Reaktoren ermöglicht.



Die hohe Attraktivität der CPOX von Methan liegt neben einer Reduzierung der Produktionskosten von Synthesegas auch in der Möglichkeit einer direkten Produktion flüssiger Rohstoffe abseits von Verbundstandorten begründet. Beispielhaft seien entlegene Erdgasfeldern genannt.

Nach der Vorhersage der CPOX durch H. Liander et. al 1929 [40] und der Untersuchung der unvollständigen Verbrennung von Methan mit Sauerstoff durch C. Paovani und P. Franchetti 1933 [41] wurde die katalytische Partialoxidation bereits 1946 von Prettre zum ersten Mal auf

einem Nickelkatalysator beobachtet [42]. Durch den frühen Erfolg der Wasserdampfreformierung von Methan blieb die CPOX jedoch lange Zeit unbeobachtet. Dies änderte sich mit der Entdeckung der katalytischen Partialoxidation von Methan an Edelmetallen mit Kontaktzeiten im Bereich weniger Millisekunden Mitte der 90er Jahre. Insbesondere die grundlegenden Arbeiten von L. D. Schmidt an Rh und Pt beschichteten Trägerkatalysatoren [43, 44] und von A. T. Ashcroft an Ru auf Al_2O_3 Festbettschüttungen [45] galten als richtungweisend für die weitere Erforschung der Partialoxidation.

Die Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Methan bietet Einblicke in die Wirkungsweisen heterogen katalysierter Reaktionen im Allgemeinen und katalytischer Verbrennungsprozesse im Besonderen. Insbesondere in-situ durchgeführte, örtliche und zeitlich aufgelöste laserspektroskopische Experimente über Edelmetallfolien [46, 47] und numerische Simulationen des Reaktionsgeschehens in Wabenkörpern mit detaillierten chemischen Modellen trugen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen der katalytischen Partialoxidation bei [48, 49]. In jüngster Zeit konnten durch R. Horn et al. zeitliche und örtliche Profile mit hoher Auflösung in mit Pt und Rh beschichteten keramischen Schwämmen gemessen werden, die die Vorraussagen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus weitestgehend bestätigen konnten [50, 51]. Zudem wurde die Existenz unterschiedlicher Reaktionszonen bewiesen. Demnach wird Methan zuerst in einer kurzen Oxidationszone bis zum vollständigen Verbrauch von limitierendem Sauerstoff größtenteils partial, aber auch total oxidiert. Anschließend folgt eine Reformierungszone, in der verbleibendes Methan und gebildete Reformierungsprodukte wie CO und H_2O miteinander reagieren. Dabei spielen insbesondere die Wasserdampfreformierung des Edukts (Gl. 3.8) und die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3.4) eine dominierende Rolle.



Mittlerweile sind Teile der Reaktionsmechanismen von Methan auf einigen Edelmetall- und Übergangsmetallkatalysatoren verstanden [49, 50, 52]. Aufgrund der Verschiedenheit der aktiven Zentren und möglichen Wechselwirkungen kann zwischen aktivem Zentrum und unterschiedlichen Trägermaterialien kein einheitlicher Reaktionsmechanismus für alle Katalysatorsysteme aufgestellt werden. Im Allgemeinen ist jedoch festzustellen, dass

- (i) die Methandissoziation immer eine reduzierte Metalloberfläche benötigt [53].

-
- (ii) einer der wichtigsten Schlüsselschritte zu einer hohen H_2 und CO Selektivität eine möglichst hohe Aktivierungsenergie für die Bildung der OH Spezies auf der Metalloberfläche ist [52].
 - (iii) ein niedriger Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit Intermediaten von großem Vorteil ist, um Wechselwirkungen zwischen O-H, OH-H und CO-O möglichst gering zu halten.

Gegenwärtig liegen die Forschungsschwerpunkte auf dem Gebiet der katalytischen Partialoxidation von Methan neben der Entwicklung effizienterer Katalysatorsysteme [39] insbesondere auf der Kommerzialisierung der Technologie. Zu diesem Zweck sind bereits ersten Pilotanlagen in Betrieb [54]. Als große Herausforderung bei der großtechnischen Umsetzung der Reaktion wird zum einen die hohe Verdünnung des Produktgases bei dem Umsatz von Methan mit Luft angesehen. Zudem gestaltet sich die Bereitstellung des Produktgasgemisches bei hohen Drücken wie sie bei folgenden Prozessschritten wie der Fischer-Tropsch (20 bar) [55] oder Methanol Synthese (35-55 bar) [56] gefordert werden als schwierig. Insbesondere der steigende Einfluss unerwünschter Gasphasenreaktionen bei stark erhöhtem Druck führt zu einer zunehmenden Totaloxidation der Edukte und damit zu einem Nachteil in der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

3.2.2 Katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe

Im Jahr 2000 wurde ausgehend von den Erdgaskomponenten Propan und Butan erstmals über die katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an edelmetallbeschichteten Schäumen und Rhodiumnetzen mit Kontaktzeiten im Bereich weniger Millisekunden berichtet [57, 58]. Getrieben von einer Nutzung des Potentials der Reaktion zur Versorgung von Brennstoffzellen befasst sich seit 2003 eine wachsende Zahl von Forschungsgruppen mit unterschiedlichen Schwerpunkten mit der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe.

Erste wissenschaftliche Arbeiten betrachteten die prinzipielle Durchführbarkeit einer Darstellung von Wasserstoff aus unterschiedlichen höheren Kohlenwasserstoffen wie n-Oktan, n-Dodecan, i-Oktan und kommerziellen Kraftstoffe wie Benzin, Kerosin und Diesel [1-3, 8, 59].

Weitere grundlegende Arbeiten beschäftigten sich mit den katalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Edelmetalle [60, 61], deren Beladungen, den Einflüssen von Trägermaterialien, sowie dem Einfluss von Kontaktzeiten [62 - 64]. In gegenwärtigen Untersuchungen kommt im Wesentlichen kommerzieller Kraftstoff im halbertechnischen Maßstab zum Einsatz. J. Schwank et al. geht in seinen Arbeiten auf die Verkokung industriell favorisierter Nickel Katalysatoren für den Heavy-Duty-Truck Bereich und deren Vergiftung durch Schwefelverbindungen ein [37, 65 - 68]. Die Arbeitsgruppe um V. Sadykov et al. arbeitet mit der Zielsetzung einer möglichst adiabaten Reaktionsführung in Strömungsrohren für eine thermodynamische Betrachtung des Reaktionsgeschehens beim Umsatz von Vergaserkraftstoffen [69 - 71]. Die Arbeiten von V. Hessel et al. und P. Pfeiffer et al. beschreiben den Umsatz von Kraftstoffen in Mikroreaktoren. Während bei V. Hessel et al. [72 - 74] neben dem Einsatz kommerzieller Motorentreibstoffe in Studien auch Biokraftstoffe wie Ethanol oder DME zum Einsatz kommen, beschäftigt sich die Gruppe um Pfeiffer im Wesentlichen mit der Wasserdampfpreformierung von n-Hexadecan als Modellkraftstoff für Diesel [75 - 77]. Beide Gruppen arbeiten mit Mikroreaktoren mit Einzelkanal-Kantenlängen von 200 bis 500 μm und Reaktorgesamtvolumen von 100 bis 300 mL inklusive Gehäuse und Isolierung.

In nahezu allen Arbeiten wird Rhodium und Nickel als aktive Edelmetallkomponente zur CPOX höherer Kohlenwasserstoffe favorisiert. Während Rhodium einen sehr niedrigen Zündpunkt des Reaktionsgemisches am Katalysator ($T_i = 250\text{ }^\circ\text{C}$) sowie eine hohe Resistenz gegenüber Deaktivierung durch Verkokung oder Sinterung besitzt, zeichnet sich Nickel durch einen wesentlich niedrigeren Preis und hohe Verfügbarkeit aus. Allerdings weisen Nickelkatalysatoren höhere Zündtemperaturen des Eduktgemisches ($T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$) und eine schlechtere Resistenz gegenüber Verkokung auf. Platin, das bei der CPOX von Methan Verwendung findet, besitzt im Vergleich zu Rhodium und Nickel eine hohe Tendenz zur Totaloxidation (Gl. 3.1) und zum Cracken der Edukte (Gl. 3.3) zu kurzkettigen, α -ungesättigten Kohlenwasserstoffen [1, 57, 60]. Mischoxide und Edelmetall-Legierungen als aktive Katalysatorkomponente sind in Hinblick auf die CPOX höherer Kohlenwasserstoffe weitgehend unerforscht, gelten jedoch als vielversprechend [78, 79].

Unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen neigt die CPOX höherer Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu der CPOX von Methan auf allen Katalysatorsystemen zu einer verstärkten Selektivität zu kurzkettigen, α -ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anderen Rußvorläufern. Diese Tendenz lässt sich mit dem Zusatz von Wasserdampf in den

Reaktorzulauf unterdrücken [3, 80]. Weiterhin können durch Zugabe von Wasserdampf auch bei stöchiometrischer Reaktionsführung mittels Konversion von Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid durch Wasserdampfreformierung (Gl. 3.2) und die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3.4) zusätzlich höhere Wasserstoffausbeuten erzielt werden. Aufgrund des eingebrachten Wasserstoffs aus Wasser können auf diese Weise in Bezug auf den eingesetzten Kraftstoff auch deutlich höhere Selektivitäten als 100 % erreicht werden. Der Erzeugung dieses zusätzlichen Wasserstoffs stehen ein erhöhter technischer Aufwand durch die Bereitstellung und Prozessierung eines weiteren flüssigen Reaktanten, sowie niedrigere Austrittstemperaturen des Prozessgases aufgrund der Endothermie der genannten Reaktionen gegenüber. Allerdings gestattet bereits die Rückführung des wasserhaltigen Anodenabgases einer Brennstoffzelle in den Reformierungsprozess eine Steigerung des Gesamtwirkungsgrades eines Reformers. Die Kombination von katalytischer Partialoxidation und Wasserdampfreformierung stellt eine attraktive Betriebsweise in Hinblick auf die instationäre Betriebsweisen von Brennstoffzellen bei variierendem Strombedarf dar.

Die quantenchemische Berechnung der Struktur und Energie adsorbierter Oberflächenspezies bietet den theoretischen Zugang zur Betrachtung veränderter Bindungsverhältnisse der Eduktmoleküle in einem aktivierten Übergangszustand und hat in den letzten Jahrzehnten maßgeblich zu einem besseren Verständnis katalysierter Prozesse beigetragen [81 - 83]. Die Berechnung bedeutender Übergangszustände im Rahmen der Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe stellt jedoch aufgrund der Komplexität des numerischen Problems eine große Herausforderung dar. Die Größe der zu betrachtenden Elementarzellen und die schwer zu beschreibenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und katalytischer Oberfläche führen die Rechenleistung von Hochleistungscomputern an ihre Grenzen. Zusätzlich liegen bei langkettigen Molekülen viele Orientierungsmöglichkeiten zur Adsorption auf der Oberfläche vor. Dies macht eine Vielzahl von Berechnungen erforderlich. Aus diesem Grund liegen derzeit lediglich für niedermolekulare Kohlenwasserstoffe mit wenigen Freiheitsgraden wie Methan, Propan, Ethanol, cyclo-Penten oder Benzol aufgrund ihrer vergleichsweise deutlich einfacheren elektronischen Struktur und bekannten Elektronendichteverteilung vor [84 - 86].

Gegenwärtig arbeiten mehrere Industrieunternehmen an der Kommerzialisierung der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe. Firmen wie Siemens-Westinghouse [87, 88], General Electric [89 - 92], Delphi Catalyst [93 - 96] und Haldor Topsoe A/S [97, 98] haben zahlreiche Patente angemeldet und Prototypen in Tagungsbeiträgen vorgestellt. Im Wesentlichen fokussieren die

genannten Firmen ihre Anstrengungen auf Kraftstoffreformer für mobile Anwendungen (Nutzfahrzeugbereich) und Kraftwerkstechnik zur dezentralen Stromerzeugung mit Wärmerückgewinnung. Je nach Größe und Konzeption sind dabei insbesondere bestimmte Anordnungen zur Vorheizung, Verdampfung und Zuführung des Kraftstoffgemischs auf mit Edelmetall und Übergangsmetall beschichteten Trägerkatalysatoren Gegenstand von Patenten. Weiterhin sind erste Erfindungen zum Monitoring [99] und der Aufreinigung des erzeugten Produktgases [100] kommerzieller Reformer patentiert. In einer Veröffentlichung geht die FEV Motorenteknik GmbH konkret auf Leistungsdaten eines mit Benzin betriebenen Fuel Processor Prototypen ein, dessen Prozessgas 42 % Wasserstoff enthält und eine angeschlossene SOFC mit 3 kW elektrischer Leistung betreibt [101]. Die Webasto AG stellt eine dieselbetriebe APU SOFC auf reiner CPOX-Basis mit 5kW Stack Power für Nutzfahrzeuge mit Effizienzen von über 30 % vor [102, 103]. Die erzielten elektrischen Wirkungsgrade der genannten Prototypen übersteigen die induktionsbasierter Generatoren um mehr als das 10-fache und zeigen die Konkurrenzfähigkeit kompakter APUs als mobile Stromversorger auf.

Abschließend ist zu erwähnen, dass unter den höheren Kohlenwasserstoffen nicht zuletzt auch die Partialoxidation nachwachsender Rohstoffe wie Ethanol, Glycerin oder Fettsäuren Gegenstand aktueller Forschung ist [104 - 107]. Hier lassen sich mit hohen Selektivitäten je nach Reaktionsführung, insbesondere durch Steuerung des C/O Verhältnis, einerseits Synthesegas, aber auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe als möglichen Rohstoff für chemische Prozesse aus Biomasse erzielen. Bemerkenswerterweise lassen sich an rhodiumbeschichteten Trägerkatalysatoren auch Feststoffe wie Sägespäne und Weizenkleie ohne Deaktivierung des Katalysators in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zu Synthesegas oder kurzkettigen Kohlenwasserstoffen umsetzen. In Abgrenzung zu diesen Arbeiten soll jedoch nicht näher auf die Thematik oxygenierter Kohlenwasserstoffe eingegangen werden [104, 105].

4 Heterogene Katalyse in chemischen Reaktoren

4.1 Grundlagen

4.1.1 Einführung

Als Katalyse (griechisch: κατάλυσις, *katálysis* – „beim Zerfall anwesend“) wird die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Beteiligung eines Katalysators ohne Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion bezeichnet [21, 108, 109]. Der Katalysator geht unverändert aus der Gesamtreaktion hervor und kann dadurch eine Vielzahl von Katalysezyklen durchlaufen. Im Verlauf dieser Zyklen wird der Ausgangsstoff abgebaut und das Produkt aufgebaut. Das Prinzip katalytischer Reaktionen beruht dabei auf der Verringerung der für eine bestimmte Reaktion notwendigen Aktivierungsenergie.

Auf dem Prinzip der Katalyse basiert eine Vielzahl wichtiger natürlicher und technischer Prozesse. Neben der immensen physiologischen Bedeutung von Enzymen als biochemische Katalysatoren in lebenswichtigen Stoffwechselprozessen, stellen Katalysatoren unter anderem das Rückgrat der großtechnischen Stoffwandlungen in der chemischen Industrie dar. 85 – 90 % der großtechnisch hergestellten Produkte entstammen katalysierten Prozessen [108]. Durch den erhöhten Stoffumsatz und die Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte kommt der Katalyse damit eine hohe wirtschaftliche, technologische und ökologische Bedeutung zu.

Zwar hat die Beteiligung des Katalysators keinen Einfluss auf die Lage eines thermodynamischen Gleichgewichts, dennoch lassen sich mit Hilfe eines Katalysators sowohl Selektivität als auch Umsatz einer Stoffumwandlung stark beeinflussen [110]. Dies beruht im Wesentlichen auf der Tatsache, dass bestimmte Reaktionen auf katalytisch aktiven Oberflächen Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, die um Größenordnungen schneller sind als bei deren Abwesenheit oder in Gasphasenreaktionen. Dadurch lassen sich mit der Wahl des Katalysators, der Verweildauer des Reaktionsgemisches im chemischen Reaktor und der Isolation von Zwischenprodukten Selektivität und Umsatz einer Reaktion steuern.

Bei der heterogenen Katalyse liegen, im Gegensatz zur homogenen Katalyse, die Reaktanten und Produkte in einer anderen Phase vor als der Katalysator. Der Ort des reaktiven Geschehens der heterogen katalysierten Reaktion ist meist die Oberfläche eines Festkörpers. Aus diesem Grund liegt der Schlüssel zum Verständnis der heterogenen Katalyse in der Betrachtung der physikalisch-chemischen Prozesse an deren Grenzflächen, die bei der Stoffumwandlung eine wesentliche Rolle spielen. Insbesondere die Diffusion von Reaktanten zur Oberfläche, deren Chemisorption an der Oberfläche, die Bildung aktiver Oberflächenkomplexe, sowie die Desorption der Produkte zur Regenerierung der Oberfläche spielen in katalytischen Kreisläufen eine zentrale Rolle.

4.1.2 Modellierung katalytischer Reaktoren

Moderne Ansätze zur Beschreibung heterogener Reaktionen in chemischen Reaktoren basieren auf der Betrachtung molekularer Prozesse und deren Elementarschritte [110 - 112]. Dabei zeichnen sich technische Reaktoren durch eine Vielzahl komplexer physikalischer und chemischer Prozesse aus, die parallel nebeneinander oder miteinander gekoppelt ablaufen. Abbildung 4.1 veranschaulicht diese Vorgänge am Beispiel eines katalytisch beschichteten Wabenkörpers in einem Strömungsrohrreaktor, wie er in dieser Arbeit verwendet wird. Neben den erwähnten Prozessen an der Phasengrenzfläche wie Diffusion, Adsorption und Aktivierung gilt es auch homogene Gasphasenreaktionen zu berücksichtigen, die insbesondere bei hohen Temperaturen stark an Einfluss gewinnen. Für eine umfassende Beschreibung des Reaktionsgeschehens müssen ferner neben den chemischen Prozessen auch deren Kopplung mit auftretenden Transportvorgängen von Wärme, Stoff und Impuls in Betracht gezogen werden. Dies beinhaltet neben der Berücksichtigung des Zustroms und des Abflusses der fluiden Phase auch Prozesse wie die Diffusion durch poröse Strukturen katalytischer

Reaktoren, die Rückkopplung des Temperaturfeldes bei chemischen Stoffumsätzen aufgrund der Reaktionsenthalpie oder die Zuführung und der Verlust von Wärme durch die Reaktorwand.

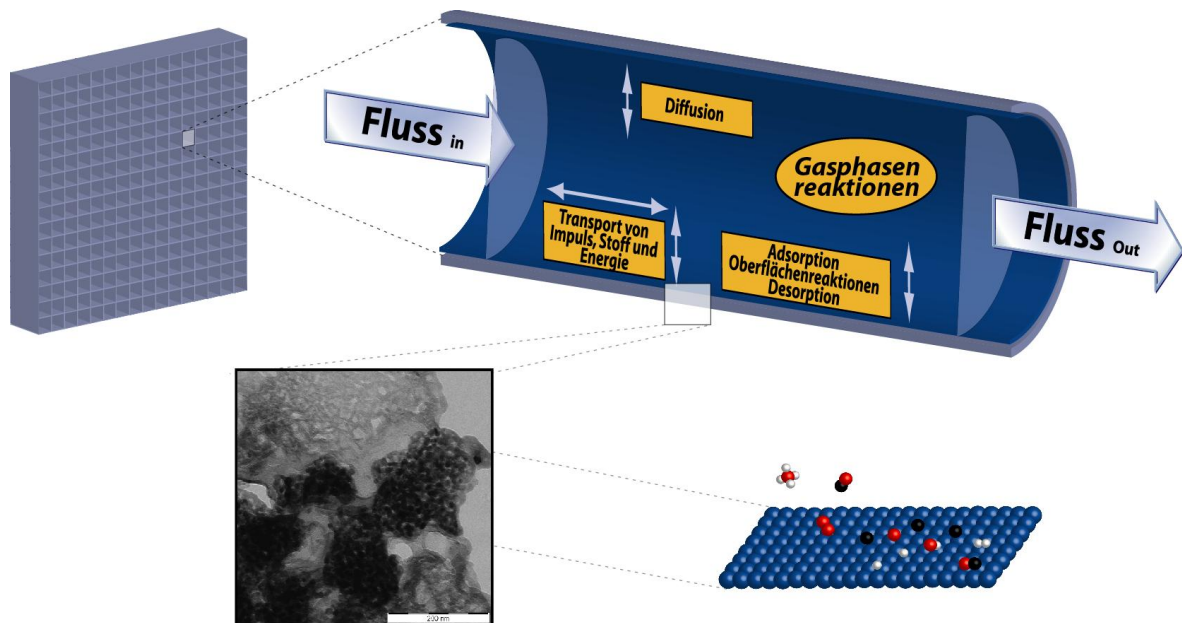


Abbildung 4.1: Wechselwirkung zwischen chemischer Reaktion, Stoff- und Wärmetransport in einem durchströmten Reaktor.

4.2 Mean-Field-Näherung

Gegenwärtig existieren verschiedene Ansätze zur Modellierung der Vorgänge an der Phasengrenze zwischen katalytischem Festkörper und der Strömung chemischer Reaktoren. Eine der präzisesten ist die direkte Berechnung der molekularen Ereignisse auf Basis der genauen Kenntnis sämtlicher kristallographischer Adsorptionsplätze der Katalysatorpartikel, sowie des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens aller beteiligten Moleküle. Aufgrund der hohen Komplexität realer Systeme, sowie der mangelnden Zugänglichkeit wichtiger Parameter, konnte dieser Ansatz bisher nur für sehr einfache Modellsysteme, beispielsweise die Oxidation von CO auf einer Pt(111) Einkristalloberfläche, angewendet werden [113 - 115].

Eine Vereinfachung der Geschehnisse stellt die Mean-Field-Näherung dar. Im Rahmen der Mean-Field-Näherung werden Oberflächenadsorbate als gleichförmig über der Katalysatoroberfläche verteilt betrachtet [24, 111, 116]. Der lokale Zustand der Katalysatoroberfläche wird als Funktion der Oberflächentemperatur T und der Oberflächenbedeckung eines Adsorbats θ_k beschrieben. Dabei stellt die Oberflächenbedeckung den Anteil der Oberfläche dar, der mit der Spezies k bedeckt ist. Ferner wird meist angenommen, dass die maximale Bedeckung einer katalytischen Oberfläche einer Monolage entspricht.

Nach diesem Modell lässt sich die Beziehung zwischen der Oberflächenbedeckung θ_k und der Konzentration c_k der Spezies k auf der Oberfläche durch Gleichung 4.1 beschreiben.

$$\theta_k = \frac{c_k \sigma_k}{\Gamma} \quad (4.1)$$

Dabei ist die Gesamtkonzentration der zur Verfügung stehenden Plätze bei vollständiger Bedeckung einer Oberfläche durch die Oberflächenplatzdichte Γ gegeben. Die Anzahl der von einer Spezies k belegten Oberflächenplätze beschreibt die Koordinationszahl σ_k .

Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{s}_k$ einer Spezies ergibt sich aus der zeitliche Veränderung der Oberfläche.

$$\frac{d\theta_k}{dt} = \frac{\dot{s}_k \sigma_k}{\Gamma}, \quad k = K_g + 1, \dots, K_g + K_s \quad (4.2)$$

Mit Hilfe der Mean-Field-Näherung lassen sich Oberflächenreaktionen analog zu Gasphasenreaktionen beschreiben. Es gilt für eine chemische Reaktion

$$\sum_{k=1}^{K_g+K_s} \nu'_k \chi_k \Rightarrow \sum_{k=1}^{K_g+K_s} \nu''_k \chi_k \quad (4.3)$$

mit χ_k als Elementsymbol der an der Reaktion beteiligten chemischen Spezies und ν'_k und ν''_k als stöchiometrische Koeffizienten. Werden die freien Oberflächenplätze ferner als eigenständige Spezies definiert, so gilt

$$\sum_{k=K_g+1}^{K_g+K_s} \nu_k \sigma_k = 0, \quad (4.4)$$

mit $v_k = v'_k - v''_k$. Sieht man von Rekonstruktionen der Oberfläche durch Adsorbate ab, kann die Anzahl der Oberflächenplätze als Konstante behandelt werden. Diese Annahme gründet in der hohen Geschwindigkeit chemischer Oberflächenprozesse, die in der Regel um Größenordnungen schneller sind als Veränderungen der katalytischen Oberfläche, wie sie beispielsweise bei deren Alterung oder Vergiftung auftreten. Dadurch lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{s}_k$ einer Gasphasen- oder Oberflächenspezies für einen Satz von Elementarreaktion ausdrücken als

$$\dot{s}_k = \sum_{i=1}^{N_s} v_{ki} k_{f_i} \prod_{j=1}^{K_g+K_s} c^{v'_{ji}}. \quad (4.5)$$

Basierend auf der Mean-Field Näherung lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in der modifizierten Arrhenius Form darstellen,

$$k_{f_i} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT}\right) \prod_{k=1}^{K_s} \theta_k^{\mu_{ki}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ki} \theta_k}{RT}\right), \quad (4.6)$$

mit k_{f_i} als Geschwindigkeitskonstanten der i -ten Reaktion, μ_{ki} und ε_{ki} als Parameter zur Modellierung der Oberflächen-Bedeckungsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_{r_i} kann aus thermodynamischen Daten berechnet werden

$$K_{c_i} = \frac{k_{f_i}}{k_{r_i}} = K_{p_i} \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^{K_g} v_{ki}} \prod_{k=K_g+1}^{K_g+K_s} \left(\frac{\Gamma}{\sigma_k}\right)^{v_{ki}}. \quad (4.7)$$

Dabei stellt p^0 den Druck unter Standardbedingungen und K_{p_i} die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gemäß Gleichung 4.8 dar:

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta_R S_i^0}{R} - \frac{\Delta_R H_i^0}{RT}\right) \quad (4.8)$$

Die verwendete Reaktionsentropie $\Delta_R S_i^0$ und Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_i^0$ sind gegeben durch Gleichung 4.9 und 4.10

$$\frac{\Delta_R S_i^0}{R} = \sum_{k=1}^{k=K_g+K_s} \nu_{ki} \frac{S_k(T)}{R} \quad , \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta_R H_i^0}{RT} = \sum_{k=1}^{k=K_g+K_s} \nu_{ki} \frac{H_k(T)}{RT} \quad . \quad (4.10)$$

4.3 Reaktive Kanalströmung

Im den beiden folgenden Abschnitten soll in Hinblick auf diese Arbeit zusammenfassend auf die Strömungsmechanik der fluiden Phase in chemischen Reaktoren und deren Kopplung mit heterogen katalysierten Reaktionen eingegangen werden. Für weiterführende Informationen wird auf Fachliteratur verwiesen [109 - 112, 116].

Die Dynamik von Fluiden wird mathematisch durch Erhaltungsgleichungen beschrieben. Diese Gleichungen verknüpfen makroskopisch beobachtbare, intensive Größen wie Dichte, Geschwindigkeit oder Temperatur miteinander, wobei sich die zugehörigen Transportkoeffizienten wie Viskosität oder Wärmeleitfähigkeitskoeffizient mikroskopisch herleiten lassen [112]. Für jede Erhaltungsgröße existiert eine Differentialgleichung mit zugehörigen Randbedingungen, deren allgemeine Struktur die einer Bilanzgleichung ist. Sie enthält Terme für Zu- und Abfluss in und aus einem betrachteten, differentiellen Volumenelement, sowie Terme für die Stoffumwandlung und Fernwirkung wie Strahlung. Diese Bilanzgleichungen eines strömenden Fluids sind als NAVIER-STOKES-Gleichungen bekannt und beinhalten primär die beiden Differentialgleichungen zur Massen- und Impulserhaltung. Bei reaktiven chemischen Strömungen sind sie zusätzlich um die Gleichungen zur Erhaltung der einzelnen Speziesmassen und der Energie bzw. Enthalpie erweitert. Es ergibt sich folgendes Gleichungssystem (zur Definition der Variablen siehe Anhang B.1):

Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0 \quad (4.11)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho Y_k v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} j_{k_i} + M_k \dot{\omega}_k \quad (4.12)$$

Impulserhaltungsgleichung :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_j) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_j v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_j} p - \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ji} + \rho g_j \quad (4.13)$$

Energieerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h v_i) = \frac{\partial}{\partial t} p + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} p - \frac{\partial}{\partial x_i} q_i - \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} v_i \quad (4.14)$$

Durch die NAVIER-STOKES-Gleichungen werden alle laminaren Strömungen exakt beschrieben [112, 116]. Aus numerischer Sicht haben sie jedoch den Nachteil, dass sie ein komplexes Differentialgleichungssystem mit nichttrivialen Randbedingungen bilden. Im Allgemeinen kann eine Lösung nur durch iterative Verfahren ermittelt werden, da der Zustand eines Punktes von allen Nachbarpunkten abhängt.

Bei der Modellierung monolithischer Wabenkörper ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Randbedingungen der Strömung eines Einzelkanals rotationssymmetrisch bezüglich der Zylinderachse sind. Ferner können externe Einflüsse, wie beispielsweise Gravitationskräfte vernachlässigt werden. Durch die Transformation der Differentialgleichungen in Zylinderkoordinaten entfallen die Winkelabhängigkeit und die azimuthale Komponente der Vektoren und die Beschreibung der Strömung reduziert sich auf eine zweidimensionale Problemstellung.

Eine weitere Vereinfachung der NAVIER-STOKES-Gleichungen bietet die Grenzschichtnäherung (boundary-layer approximation). Wird die axiale Diffusion vernachlässigt, können alle Feldgrößen durch Polynome in Abhängigkeit von der Entfernung von der Wand entwickelt werden. Dadurch entfallen die Ableitungen höherer Ordnung, die eine oder mehrere Komponenten parallel zur Oberfläche besitzen. Dies beinhaltet insbesondere axiale Diffusionsterme, Terme in v^2 , sowie radiale Druckkomponenten. Diese Vereinfachung ist immer dann möglich, wenn die Konvektion hauptsächlich parallel zur

Oberfläche ausgerichtet ist und die axiale Diffusion gegenüber der konvektiven Strömung vernachlässigt werden kann. Aus den beiden oben genannten Vereinfachungen folgen die stationären, zylindersymmetrischen BOUNDARY-LAYER-Gleichungen.

Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung):

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v) = 0 \quad (4.15)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u Y_k) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v Y_k) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r j_{k,r}) + M_k \dot{\omega}_k \quad (4.16)$$

Impulserhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v u) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right] + \rho g_z \quad (4.17)$$

Energieerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v h) = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r q_r) \quad (4.18)$$

4.4 Kopplung von Strömung und Oberflächenreaktionen

Die Konzentration der Reaktanten und Produkte auf der Oberfläche sind über die Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte mit den Gasphasenkonzentrationen verknüpft. Diese unterliegen ihrerseits Veränderungen aufgrund von chemischen Gasphasenreaktionen und Transportprozessen. Folglich werden, in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck, Konzentration oder der Strömungsverhältnisse, verschiedene Teilprozesse wie der Massetransport oder die Reaktionskinetik für das globale Reaktionssystem geschwindigkeitsbestimmend. Um ein quantitatives Verständnis heterogener Reaktionssysteme zu erreichen, ist es erforderlich, die ablaufenden Teilprozesse miteinander zu koppeln und durch detaillierte Modelle zu beschreiben. Die Kopplung der chemischen

Reaktionen mit den zuvor genannten Differentialgleichungen zur Beschreibung der Kanalströmung ermöglicht auch die Berechnung der orts aufgelösten Änderung der Spezieskonzentration im betrachteten chemischen Reaktor. Dabei erfolgt die Einbindung der Konzentrationen über die Terme der Gasphasenreaktionen und Oberflächenreaktionen in der Spezies-Massenbilanzgleichung. Die Berücksichtigung der Transportlimitierung in porösen Medien erfolgt mit Hilfe eines Effektivitätskoeffizienten η_k . Die aktive katalytische Oberfläche wird durch $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ beschrieben. Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{\omega}_k = \frac{dc_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ki} k_i \prod_{j=1}^{K_g} c_j^{\nu'_{ji}} \quad (4.19)$$

sowie für den Diffusionsstrom $j_{k\text{surf}}$ zwischen Fluid und katalytischer Oberfläche

$$j_{k\text{surf}} = \eta_k F_{\text{cat}/\text{geo}} R_k^{\text{het}} \quad (4.20)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies k folgt aus

$$R_k^{\text{het}} = M_k \dot{s}_k = M_k \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ki} k_{f_i} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} c_{ji}^{\nu'_{ji}} \quad (4.21)$$

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich folgender Zusammenhang für die Anzahl an Stöße pro Zeiteinheit mit einer Oberfläche

$$Z = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi M}} \left(\frac{N}{V} \right) \quad (4.22)$$

mit k_B als Boltzmann Konstante, M als Molare Masse und N/V als Teilchendichte der Moleküle in der Gasphase. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein Stoß zu einer Adsorption führt kann, durch einen Haftkoeffizienten S_k^0 ausgedrückt werden, mit dessen Hilfe sich die Adsorption mittels einer herkömmliche Geschwindigkeitskonstante darstellen lässt:

$$\dot{s}_k^{\text{ads}} = S_k^0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_k}} c_k \sum_{j=N_g+1}^{N_g+N_s} \theta_j^{\nu'_{jk}} \quad (4.23)$$

4.5 Reaktionsmechanismen und detaillierte Modellierung

Unter einer Elementarreaktion wird eine Reaktion verstanden, die auf molekularer Ebene so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt. Umfasst dieses System aus Elementarreaktionen, das als Reaktionsmechanismus bezeichnet wird, alle Reaktionen zwischen den auftretenden Edukten, Intermediaten und Produkten, so gilt es für alle Bedingungen (T , p , c_k) und Extrapolationen. Die Problematik beim Aufstellen von Elementarreaktions-Mechanismen besteht in deren Unvollständigkeit und in der Bestimmung der kinetischen Daten aller Elementarreaktionen sowie der thermodynamischen Größen der beteiligten Spezies. Bei heterogen katalysierten Reaktionen ist dies im Wesentlichen auf die Unzugänglichkeit der adsorbierten Spezies, sowie deren aktivierter Übergangszustände begründet. Aus diesem Grund hat insbesondere die Aufklärung wichtiger Oberflächenprozesse entscheidend zu einem besseren Verständnis der heterogenen Katalyse beigetragen. Beispielhaft seien die Aufklärung des Mechanismus der Ammoniaksynthese auf Eisen und der CO-Oxidation auf Platin [117], sowie die Beobachtung der Oberflächendiffusion adsorbierter Atome mittels Rastertunnel-elektronenmikroskopie in atomarer Auflösung genannt.

Die Modellierung des Reaktionsgeschehens auf Grundlage elementarer Prozesse erlaubt eine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Einfluss sich überlagernder chemischer und physikalischer Prozesse in komplexen katalytischen Reaktoren [109, 111]. Für die katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe bleibt der direkte analytische Zugang zum Reaktionsgeschehen aufgrund der hohen Temperaturen, der Vielzahl der beteiligten Spezies und Reaktionen sowie kurzer Kontaktzeiten auf kleinen Reaktionsräumen derzeit verschlossen. Anhand bereits validierter Mechanismen für Oberflächen- und Gasphasenreaktionen und der genauen Kenntnis der Strömungsverhältnisse im Katalysator ist eine Evaluierung der Reaktionsabläufe durch deren Simulation möglich. Ziel ist neben einem besseren Verständnis des Reaktionsverlaufs, insbesondere die Aufklärung der Rolle wichtiger Schlüsselschritte. Basierend auf dem Verständnis der an den Stoffumsätzen beteiligten chemischen Prozesse und deren Wechselwirkung mit dem Strömungsfeld ist eine Optimierung zukünftiger technischer Reformer möglich.

5 Experimentelle Versuchsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine experimentelle Versuchsanlage zur Erforschung der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe und deren kommerzieller Gemische wie Benzin und Diesel entwickelt (Abb. 5.1). Der Versuchsaufbau ermöglicht die zeitaufgelöste Untersuchung der katalytischen Partialoxidation unter definierten Reaktionsbedingungen [118 - 120].

5.1 Konzeption

Die Zündtemperatur homogener Gasphasenreaktionen liegt bei langkettigen Kohlenwasserstoffen unterhalb der Siedetemperatur der Kraftstoffe sowie unter der Zündtemperatur des Reaktionsgemisches am Katalysator [121]. Um unerwünschte Gasphasenreaktionen der Reaktionspartner und die Pyrolyse des Kraftstoffes vor dem Eintritt in den Katalysator zu verhindern ist ein schnelles Mischen der Reaktionspartner zur Gewährleistung definierter Randbedingungen von zentraler Bedeutung. Ferner ist erforderlich, dass der Katalysator über den gesamten Katalysator ein homogenes Temperatur- und Strömungsfeld aufweist. Zu diesem Zweck wird der Kraftstoff unter inerten Bedingungen pulsfrei verdampft, anschließend temperiert und im Reaktoreinlass mit Sauerstoff in Stickstoff gemischt. Der Reaktoreinlass wurde mit Unterstützung von CFD-Simulationen (Computational Fluid Dynamics) für kurze Mischstrecken beziehungsweise Mischzeiten ausgelegt und optimiert ($s_{\text{mix}} = 22 \text{ cm}$; $t_{\text{mix}} < 540 \text{ ms}$). Abbildung 5.2 zeigt das Fließbild der experimentellen Versuchsanlage.

Im Gegensatz zur Untersuchung der CPOX von Methan ist der Einsatz konventioneller Massenspektrometer aufgrund der Fragmentierung und Kondensation der Edukte und

Produkte und der Komplexität des Produktgemischs nicht möglich. Aus diesem Grund erfolgt in der Literatur die Analyse der Prozessgase üblicherweise stationär mit Hilfe von Gaschromatographen bei Messzeiten von über 20 Minuten [1, 61, 72, 76]. Eine zeitaufgelöste Analyse der Prozessgase höherer Kohlenwasserstoffe verlangt daher nach einer innovativen Analysestrategie. In der hier vorgestellten Versuchsanlage wird durch eine Kombination unterschiedlicher Analysemethoden (Prozess-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie, Sektorfeld-Massenspektrometrie, paramagnetischer O_2 -Analyse) die zeitaufgelöste Untersuchung aller wichtiger Produktspezies bei den zur Wasserstofferzeugung relevanten Betriebspunkten bei nahezu geschlossenen Bilanzen möglich. Die Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgemisch, insbesondere unter sehr kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen erfolgt ergänzend mit Hilfe eines Gaschromatographen.

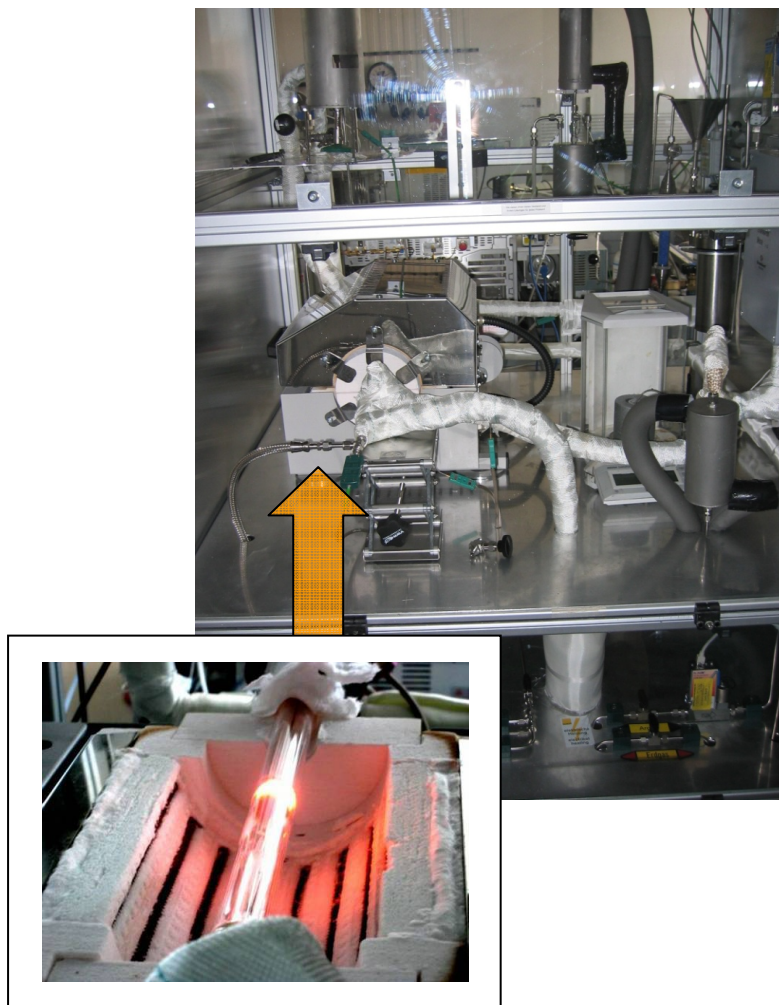


Abbildung 5.1: Abbildung der Versuchsanlage.

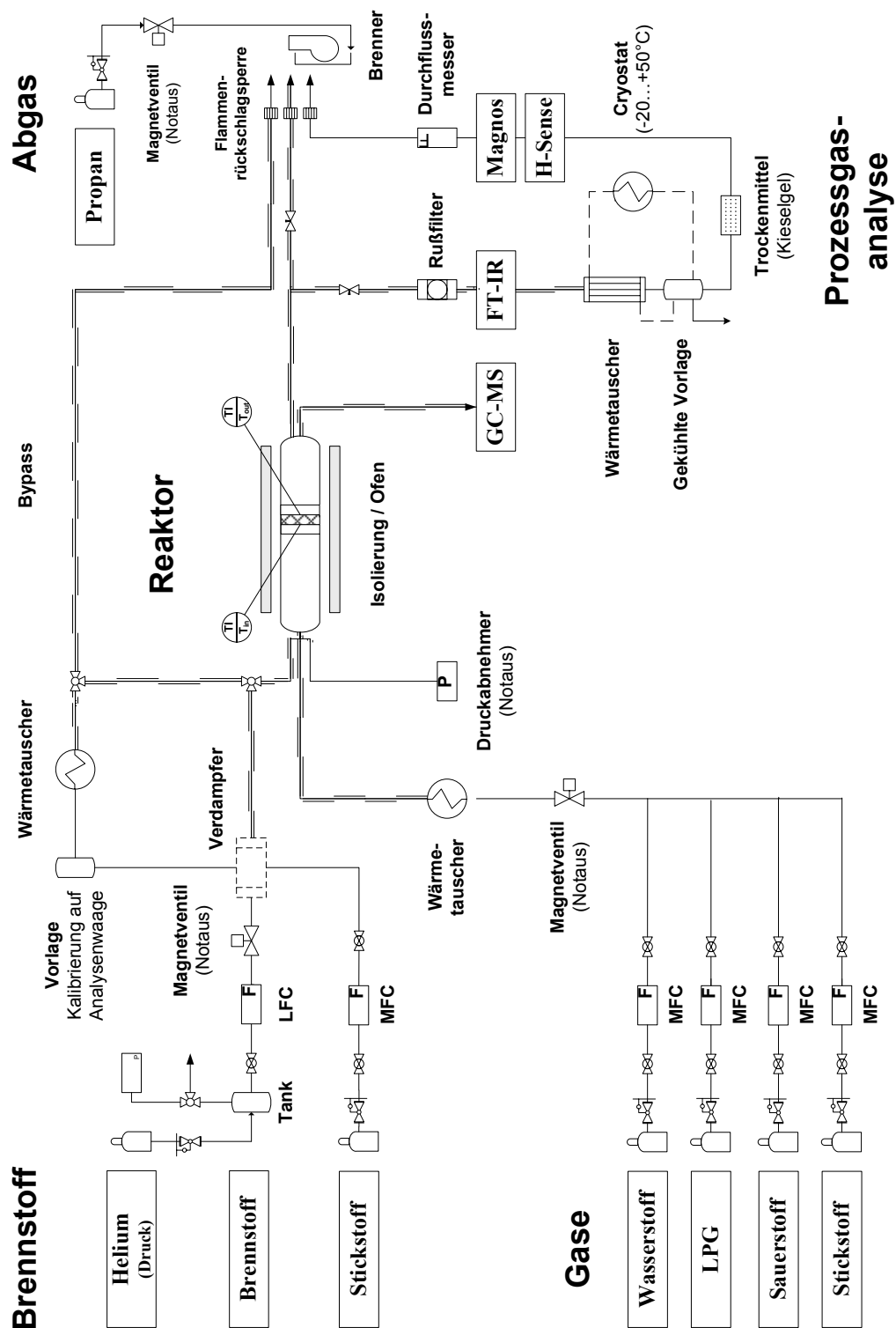


Abbildung 5.2: Fließbild der experimentellen Versuchsanlage.

5.2 Realisierung

5.2.1 Dosierung

Der Kraftstoff wird in einem Edelstahlbehälter mit angeschlossenem Barometer unter leichtem Überdruck (1 bar) vorgelegt. Über ein Drei-Wege-Ventil kann sowohl Inertgas (Förderdruck) als auch Kraftstoff nachgelegt werden.

Vor dem Eintritt in den Reaktor wird der Modellkraftstoff vollständig verdampft. Hierzu wird der flüssige Kohlenwasserstoff über ein 3-Wege-Mischventil mit vorgeschaltetem thermischem Massedurchflussmesser (MFC) (LiquiFlow L23, Fa. Bronkhorst) mit Stickstoff gemischt und in dem Verdampfer (CEM W303, Fa. Bronkhorst) vollständig und pulsfrei verdampft. Stickstoff, Sauerstoff und bis zu zwei weitere gasförmige Edukte werden mit thermischen Masseflussreglern dosiert, in einem Rohrwärmeübertrager (6m x 6mm Edelstahlleitung) gemischt, temperiert und durch eine separate Rohrleitung dem Reaktoreinlass zugeführt. Beide Zuleitungen können über einen weiten Temperaturbereich zwischen 70 – 320 °C temperiert werden.

Um eine hohe Auflösung des Reaktionsgeschehens in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Eduktgemische zu erreichen, muss in die Versuchsanlage wenige Milligramm flüssiger Kraftstoff pro Minute mit sehr hoher Genauigkeit dosieren werden. Aus diesem Grund wurden zur Dosierung des Kraftstoffs thermische Masseflussregler gewählt. Sie zeichnen sich durch ihr volumenunspezifisches Messprinzip und eine hohe Genauigkeit auch bei kleinen Massenflüssen aus. Die Kalibrierung des Flüssigkeits-MFC erfolgt durch Bestimmung des Masseflusses nach dem Mischventil ohne Zugabe von Inertgas mittels einer Analysenwaage. Die Überprüfung der zur Dosierung der Gase verwendeten Massedurchflussregler erfolgt nach ISO 17025 / NIST 150 mit einem Referenz-Durchflussmessgerät (Definer 220, Fa. Bios International Corp.).

Der Verdampfer besteht aus einem elektrisch beheizbaren Zylinder (200 mL) mit porösem Sintermetallschwamm und wird bei Temperaturen von 10 – 25 K über der Sättigungstemperatur des untersuchten Kohlenwasserstoffs in 0,5 – 1,0 SLPM Stickstoff betrieben. Bei Gemischen wird die Temperatur entsprechend dem höchstsiedenden Kohlenwasserstoff gewählt, eine gleichmäßige Verdampfung wurde durch anschließendes Auskondensieren in

einen Wärmetauscher (2m x 3mm Kupferrohr; $T_K = -10\text{ °C}$) geprüft. Durch die auch für technische Praxis relevante Verdünnung des Reaktionsgemischs von 80 % lassen sich mit diesem Verfahren auch Kohlenwasserstoffe mit hohen Siedepunkten ($T_{\text{Sdp}}(\text{n-C}_{16}\text{H}_{36}) = 268\text{ °C}$) bei Abwesenheit von Sauerstoff mit Inertgas unter milden Bedingungen verdampfen. Hierdurch kann ein gleichmäßiges Verdampfen (gradientenfrei) ohne Druckspitzen (pulsfrei) realisiert werden.

5.2.2 Reaktor

Der Einlass des Rohrreaktors wurde als konzentrisches Röhrensystem entwickelt um ein schnelles Mischen der Reaktanten zu gewährleisten und den Katalysator mit einem homogenen Temperatur- und Strömungsprofil zu beaufschlagen (Abb. 5.3). Aufgrund der hohen Reaktivität der Edukte, ist dies von zentraler Bedeutung für die Einhaltung definierter Randbedingungen. Die Zuleitungen der Edukte und der Reaktoreinlass sind durch separate Heizleitungen über einen weiten Einsatzbereich temperierbar. Das Reaktionsrohr wurde aufgrund seiner inerten Eigenschaften und hohen Temperaturbeständigkeit aus Quarzglas gefertigt (Außendurchmesser (AD) = 21,5 mm; Innendurchmesser (ID) = 19,5 mm; Länge (L) = 500 mm). Die Dichtung am Reaktoreinlass wird mit einem O-Ring (Kalrez, Fa. DuPont) vermittelt. Am Reaktorauslauf erfolgt die Dichtung aufgrund der höheren Temperaturbeanspruchung mittels einer Flächendichtung über einem Glasflansch mit verdichtetem Graphit als Dichtungselement (Novaphit^{VS}, Fa. Frenzelit). Zur Regelung der Temperatur am Katalysator beim Zünden der Reaktion, zur thermischen Isolierung und zum kontrollierten Rußabbrand (TPO – Temperaturprogrammierte Oxidation) befindet sich das Reaktionsrohr in einem Klappofen (L = 350mm, HST 12/200/E301, Fa. Carbolite). Das Temperaturprofil des Reaktorzulaufs zeichnet sich durch hohe axiale Homogenität aus und ist über den für alle Modellkraftstoffe relevanten Temperaturbereich von 60 – 300 °C frei einstellbar (Abb. 5.3).

In der Versuchsanlage wurden mit Rhodium beschichtete Trägerkatalysatoren (Al_2O_3 auf Cordierit; Zelldichte = 400 – 800 cpsi^1 ; L = 10 mm, D = 19 mm) unter autothermer Reaktionsführung untersucht, die Kontaktzeiten betragen typischerweise 30 ms bei Raumgeschwindigkeiten um 85.000 h^{-1} . Vor dem Katalysator befindet sich als Hitzeschild und

¹ channels per squer inch – Maß für die Kanaldichte eines monolithischen Wabenkörpers.

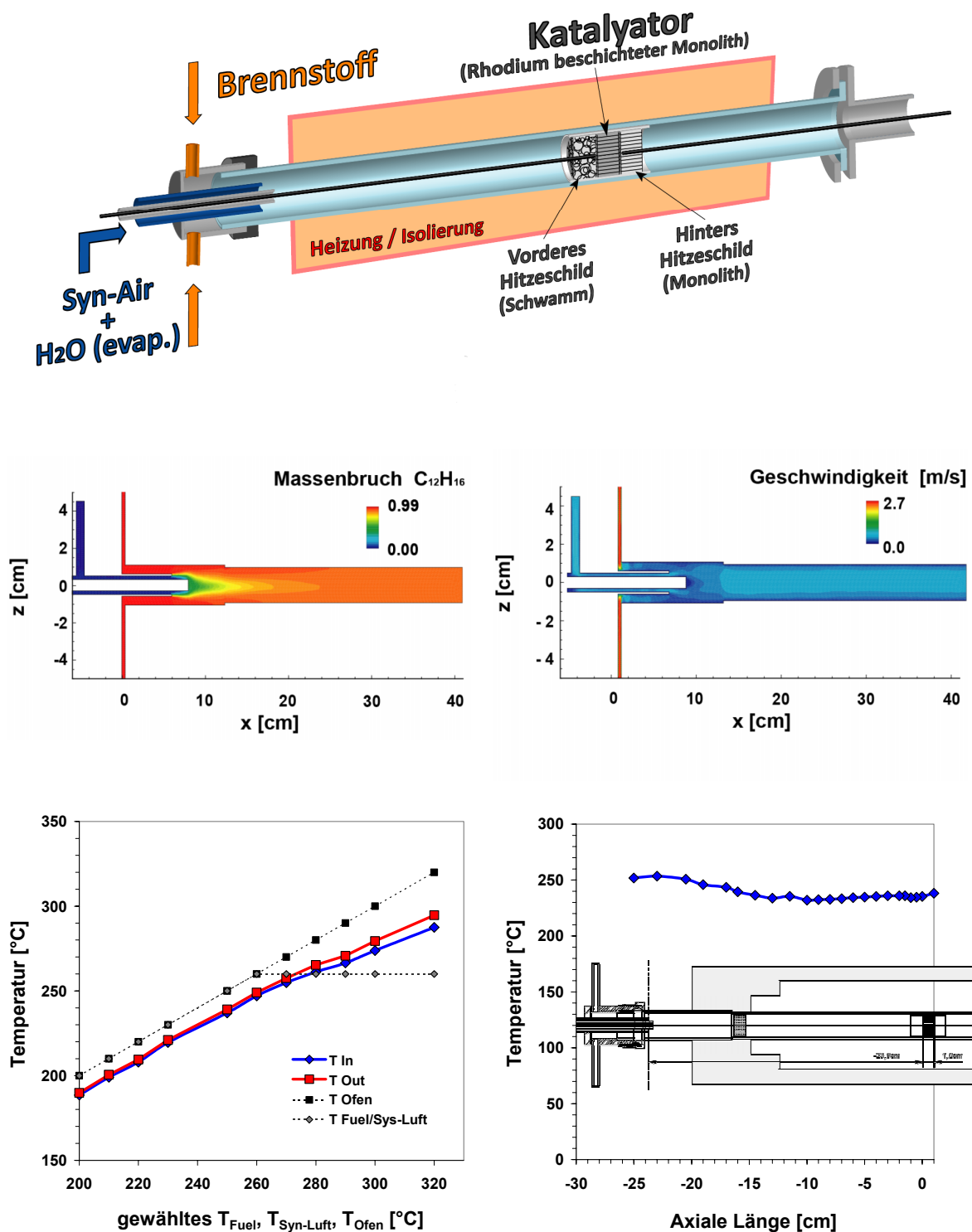


Abbildung 5.3. Schematische Abbildung des Rohrreaktors (oben) mit Simulation der Strömung (mitte). Erzielte Temperatur am Katalysator in Abhängigkeit der Temperatur des Zulaufs der Reaktanten und des Ofens (unten links). Axiales Temperaturprofil bei einer gewählten Zulauf­temperatur von 250°C (unten rechts).

zur Laminarisierung der Strömung am Eintritt des Katalysators ein unbeschichteter keramischer Schwamm (Al_2O_3 ; Porendichte = 85 ppi²; L = 10 mm; D = 19 mm), dahinter ein unbeschichteter Wabenkörper (Cordierit; Zelldichte = 600 cps; L = 10 mm; D = 19 mm). Zur Vermeidung eines Bypass und zur thermischen Isolierung werden der Katalysator, sowie das vordere und hintere Hitzeschild mit Glasfaserpapier zur Reaktorwand abgedichtet. Zusätzlich wird von außen um das Reaktionsrohr an der Stelle des Katalysators eine 5 cm dicke Isolierung aus Quarzglaswolle angebracht. Die Temperatur am Katalysatorein- und austritt wird mit mineralisierten Thermoelementen des Typs K (Eintritt) und N (Austritt) aufgezeichnet (Omegaclad XL, Fa. Newport)

5.2.3 Prozessanalytik

Die Untersuchung des Produktgasstromes stellt hohe Anforderungen an die verwendete Analytik. Im Gegensatz zu der katalytischen Partialoxidation von Methan oder Erdgas entstehen bei der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen, kurzkettige α -ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Rußvorläufer.

Aus dem Produktgasstrom, der aus sicherheitstechnischen Gründen (20 % CO ; 20 % H_2) nach dem Austritt aus der Versuchsanlage durch einen Sintermetallfilter als Flammrückschlagsperre (7 μm Porenweite) abgebrannt wird, werden in eine auf 150 °C temperierte Rohrleitung 0,5 – 2,0 SLPM Produktgas geregelt. Das Prozessgas wird einem Prozess-FT-IR (Multigas 2030, Fa. MKS; Spektrale Auflösung 0,5 cm^{-1} ; Auflösung der Messpunkte 0,25 Hz) zugeführt, mit dem die Konzentrationen der IR-aktiven Verbindungen CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ quantitativ zeitlich verfolgt werden kann. Die Laufzeit zwischen Katalysator und FT-IR beträgt dabei 2 – 4 Sekunden. Danach wird das Produktgas in einem Messgaskühler auf 0 °C abgekühlt und das entstehende Kondensat abgeschieden. Für eine weitere Trocknung wird das Prozessgas durch eine Schüttung Kieselgel (Blaugel, Fa. VWR International, V = 100 mL) geleitet. Anschließend werden die Konzentrationen der IR-inaktiven Spezies H_2 und O_2 in dafür ausgelegten Messgeräten detektiert (Wasserstoff: Sektorfeld-Massenspektrometer; H-Sense, Fa. MS 4; Sauerstoff:

² pores per linear inch – Maß für die Porendichte eines monolithischen Schwamms.

Paramagnetische Sauerstoffmesszelle; Magnos 206, Fa. ABB). Die Untersuchung von Wasserstoff erfolgt durch ein Sektorfeld und unter Verwendung einer Turbomolekularpumpe mit hoher Drehzahl (100.000 min^{-1}). Eine weiterführende detaillierte Analyse, insbesondere der höhermolekularen Spezies ($\text{C}_{x>3}\text{H}_y$), wird stationär mit Hilfe eines Gaschromatographen (Agilent 6890N) mit 3-Säulenschaltung (DB5 ms, HP-Plot Q, HP-Plot ms) durchgeführt. Die Probenahme erfolgt direkt am Ausgang des Reaktionsrohres.

Die Ermittlung der absoluten Stoffmengenströme der einzelnen Spezies erfolgt durch Markierung mit Wasserstoff mit der Methode des internen Standards. Hierfür wird ein definierter Stoffstrom H_2 mit Hilfe eines thermischen Masseflussreglers kurz vor dem Massenspektrometer in den gesamten Produktgasstrom eingeregelt. Anhand der Konzentrationserhöhung kann der Gesamtfluss bestimmt werden (Abschnitt 5.5.4).

5.3 Katalysatoren

In dieser Arbeit wurde die katalytische Aktivität von Rhodium auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Trägerkatalysatoren bei der Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe untersucht. Prinzipiell können hierfür sowohl monolithische Wabenkörper und Schwämme, als auch Festbette und Drahtnetze als Katalysator verwendet werden. In dieser Arbeit wurden beschichtete Wabenstrukturen mit einer Vielzahl gleichartiger Kanäle mit wohldefiniertem Querschnitt als Katalysatorträger gewählt. Aufgrund des laminaren Strömungsprofils in den Kanälen ermöglichen sie eine einfache Beschreibung des Massentransports und erlauben damit, in Kombination mit Strömungssimulationen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, die Zuordnung beobachteter Auswirkungen zu ihren Ursachen [109]. Hierzu zählen unter anderem heterogen katalysierte Reaktionen, Reaktionen in der fluiden Phase, Diffusion, Verweilzeit oder Konvektion.

5.3.1 Trägerkatalysatoren

Die Konvertierung von Edukten erfolgt in heterogen katalysierten Reaktionen an katalytisch-aktiven Oberflächen. Deshalb ist eine wesentliche Zielsetzung technischer Katalysatorsysteme das Katalysatormaterial der reaktiven Strömung in einem durchströmten Reaktor auf einer möglichst großen Fläche pro Volumeneinheit zugänglich zu machen. Bei Trägerkatalysatoren

wird dies realisiert, indem auf ein stabiles Trägermaterial eine poröse Zwischenschicht mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche aufgebracht wird, in welcher die aktiven Komponenten fein dispergiert vorliegen [122 - 125]. In der Reaktionstechnik finden monolithische Wabenkörper in vielen Bereichen Anwendung. Insbesondere in der Abgasnachbehandlung in denen geringe Strömungswiderstände gefordert werden, haben sich Trägerkatalysatoren auch auf Grund ihrer einfachen Produktionsweise gegenüber Festbettschüttungen durchgesetzt [126, 127]. Abbildung 5.4 zeigt einen monolithischen Wabenkörper mit der Detailaufnahme über dessen Querschnitt.

Aufgabe des monolithischen Trägers ist es, auf einer thermisch und mechanisch stabilen Struktur, eine möglichst große geometrischen Fläche pro Volumeneinheit zu vermitteln. Hierfür werden keramische Metalloxide durch Extrusion als Monolithe mit parallelen, meist quadratischen oder hexagonalen Einzelkanälen und einer Zelldichte von typischerweise 200 bis 1200 cpsi (channels per square inch, entspricht 21 bis 186 Kanälen pro cm^2) gefertigt. Dabei zeichnet sich insbesondere synthetisches Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ für Hochtemperaturanwendungen durch thermische Belastbarkeit bis 1300°C bei gleichzeitiger Temperaturbeständigkeit sowie geringer thermischer Ausdehnung und hoher mechanische Druckfestigkeit aus.

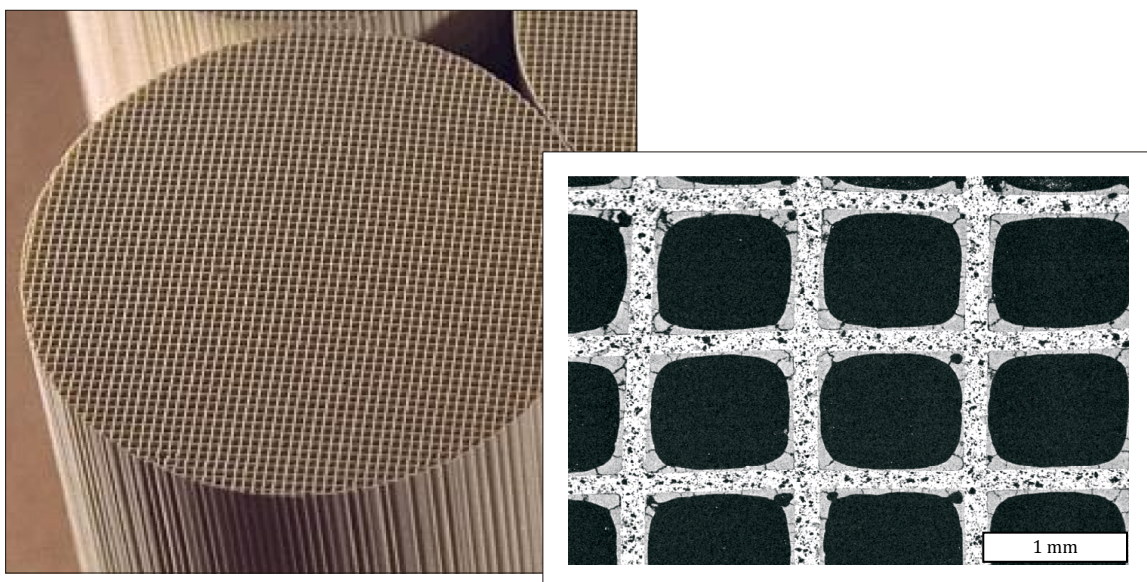


Abbildung 5.4: Monolithischer Wabenkörper mit Washcoatbeschichtung. REM-Detailaufnahme des Querschnitts (rechts) [122].

Da Cordierit-Wabenkörper für die Katalyse eine unter reaktionstechnischen Aspekten sehr kleine spezifische Oberfläche von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen ist es erforderlich, die Oberfläche des Trägers durch Aufbringen einer Zwischenschicht, des so genannten Washcoats, zu vergrößern. Dabei ist aufgrund der Porenstruktur des Washcoats darauf zu achten, dass die Diffusion der Reaktanten zu den aktiven Zentren innerhalb des Katalysators möglichst nicht behindert wird. Je nach Katalysatortechnologie besteht diese Zwischenschicht aus Metalloxiden wie Aluminiumoxid, Titandioxid oder Siliziumdioxid, so dass Oberflächen von 70 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden können [128]. Da aber neben der Oberflächenvergrößerung auch die Stabilisierung der Dispersion der aufgetragenen katalytischen Edelmetalle und Promotoren die zentrale Aufgabe eines Washcoats ist, steht bei der Wahl des geeigneten Washcoats nicht nur das Material mit der größtmöglichen Oberfläche im Vordergrund. Weiterhin entscheiden auch Porengröße, Porenverteilung, Resistenz gegenüber Schadstoffen, optimale Haftung auf dem Trägermaterial und nicht zuletzt auch die Beständigkeit gegenüber Phasenumwandlungen bei den gegebenen Reaktionstemperaturen, über die Wahl der geeigneten Washcoat-Beschichtungen [20, 129].

Den eigentlichen Ort des Reaktionsgeschehens bilden die Katalysatorpartikel. Da nur Oberflächen und Kanten eines Festkörpers katalytisch aktiv sind, wird aus reaktionstechnischen, ökonomischen und ökologischen Gründen das Aufbringen des Katalysators als möglichst kleine Partikel angestrebt. Edelmetallpartikel aus Rhodium, wie sie Gegenstand dieser Arbeit sind, lassen sich in Größen unterhalb von 5 nm auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auftragen [130, 131]. Mit der erzielten Oberflächenvergrößerung wird mit wenig Katalysatormaterial ein größtmöglicher Effekt erzielt. Insbesondere in technischer Reaktoren und aufgrund der hohen Preisen von Edelmetallen wie Platin, Palladium oder Rhodium, ist dies für kommerzielle Anwendungen, wie beispielsweise Abgasnachbehandlungssysteme, von hoher Bedeutung in Hinblick auf die Serienfertigung. Aus diesem Grund ist die Dispersion neben der Beladung die wichtigste Kenngröße katalytisch aktiver Materialien. Sie ist definiert als das Verhältnis der katalytisch aktiven Oberflächenplätze zu der theoretisch möglichen Anzahl an Oberflächenplätzen und ist damit ein Maß für die der heterogenen Katalyse effektiv zur Verfügung stehenden Oberflächenspezies bei einer gegebenen Beladung. Eine hohe Dispersion ist gleichbedeutend mit kleinen Edelmetallpartikeln und vielen aktiven Zentren, so dass eine möglichst große Dispersion bei der Präparation angestrebt wird. Die theoretisch mögliche Anzahl von Oberflächenplätzen resultiert aus der eingesetzten Menge der Katalysator-komponente.

5.3.2 Verwendete Modellkatalysatoren

Aufgrund der definierten Struktur und ihrer hohen Regelmäßigkeit eignen sich monolithische Wabenkörper in besonderer Weise für eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsgeschehens [132]. Die Bilanzgleichungen zur Berechnung der reaktiven Strömung im Einzelkanal eines Monolithen lassen sich im Vergleich zu Festbettschüttungen oder Schwämmen verhältnismäßig einfach lösen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf Reaktionen in der Gasphase, da wichtige Prozesse wie radiale Diffusion hin zur katalytischen Oberfläche verstanden und berechnet werden können. Durch die Vielzahl der Einzelkanäle eines getesteten Katalysators können statistische Abweichungen einzelner Kanäle vernachlässigt werden. Es genügt meist wenige Kanäle zu betrachten um daraus das Verhalten des gesamten Monolithen abzuleiten.

In dieser Arbeit wurden mit Rhodium beschichtete Trägerkatalysatoren aus Cordierit mit γ -Al₂O₃ Washcoat verwendet. Dabei kamen seriennahe Modellkatalysatoren der Firmen Umicore AG & Co. KG und Delphi Catalyst Inc. zum Einsatz. Bei beiden Katalysatoren handelt es sich um die gleiche Formulierung, jedoch bei unterschiedlicher Kanaldichte. Die verwendeten Modellkatalysatoren ähneln realen Reformierungskatalysatoren und bieten einen guten Kompromiss zwischen technischer Anwendung und wissenschaftlicher Grundlagenforschung. Der Katalysator „Rh 900 cpsi“ ist ein Katalysator wie er bei der katalytischen Reformierung von Erdgas zum Einsatz kommt. Bei dem Katalysator „Rh 600 cpsi“ handelt es sich um einen Prototypen der für die katalytische Partialoxidation von Motorkraftstoffen entwickelt wurde. Bei der Herstellung beider Modellkatalysatoren für diese Arbeit wurde der Washcoat lediglich mit Rhodium beschichtet und auf Zugabe von Additiven oder Promotoren verzichtet. Die industrielle Fertigung garantiert eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei hoher Homogenität und Stabilität der verwendeten Katalysatorproben untereinander. Tabelle 5.1 gibt Auskunft über die nähere Spezifikationen der verwendeten Modellkatalysatoren.

Tabelle 5.1: Spezifikationen der verwendeten Modelkatalysatoren.

	Rh 900 cpsi	Rh 600 cpsi
Träger		
Material	Cordierit	Cordierit
Zelldichte (cpsi)	900	600
Kanaldurchmesser (μm)	500	600
Wandstärke (μm)	60	80
Washcoat		
Material	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃
Washcoatdicke [μm]	10	40
BET Oberfläche [m ² /g]	51,9	27,7
Mittl. Porendurchmesser [nm]	13,7	23,4
aktive Komponente		
Edelmetall	Rhodium	Rhodium
Beladung [mg/cm ³]	1,48	4,23

5.4 Verwendete Analysemethoden

5.4.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine Methode der Molekülspektroskopie, die auf der Anregung von Schwingungsübergängen aufgrund der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich mit Molekülen beruht. Sie stellt ein Analyseverfahren zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen, deren Identifikation anhand eines Referenzspektrums oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen dar [133, 134].

Je nach Symmetrie, Bindungsstärke und der Masse der aufbauenden Atome, beschreibt die Quantenmechanik molekülspezifische, diskrete Energiezustände für Rotation und Vibration, in denen sich ein Molekül befinden kann. Durch Einstrahlen von Photonen einer bestimmten Energie kann im Resonanzfall ein System von einem energetischen Zustand in einen höheren angeregt werden. Die Ermittlung der Intensitätsänderung in Abhängigkeit der Wellenlänge liefert ein Spektrogramm, welches charakteristisch für die Zusammensetzung der untersuchten Probe ist und Informationen über die angeregten Moleküle beinhaltet. So lassen sich durch Auftreten, Anzahl, Lage und Intensitätsverteilung von Spektrallinien Aussagen über Struktur und Zustand der Probe treffen. Eine Quantifizierung der Stoffmenge einer betrachteten Spezies erfolgt über die Ermittlung der Absorption nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz nach dem die Intensität elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenzahl exponentiell mit der Konzentration der absorbierenden Spezies und der Dicke der Probe abnimmt.

Eine Einschränkung der Infrarot-Spektroskopie bildet der Umstand, dass eine Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Molekül nur dann auftreten kann, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Molekül entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist (IR-aktiv). In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmoments auf (IR-inaktiv) [135]. Das in dieser Arbeit verwendete Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer arbeitet mit einer Spezialform der Infrarot-Spektroskopie [136, 137]. Gegenüber herkömmlichen Gitter-Infrarot-Spektroskopen werden um Größenordnungen bessere Nachweisgrenzen bei kürzeren Messzeiten erreicht. Die Funktion des Gittermonochromators übernimmt ein Michelson-

Interferometer. Abbildung 5.5 zeigt die schematische Darstellung des Interferometers. Die anregende Strahlung wird an einem halbdurchlässigen Spiegel geteilt. Beide Strahlen werden vom jeweiligen Reflektor, einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel, reflektiert. Die reflektierten Strahlen interferieren am Strahlteiler, wobei die Interferenzen von der Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen, d.h. von der Position des beweglichen Spiegels, abhängen. Der Intensitätsverlauf am Detektor in Abhängigkeit von der Wegdifferenz des beweglichen Spiegels liefert das sogenannte Interferogramm. Aus diesem wird mit Hilfe der Fourier-Transformation das Spektrum berechnet. Die maximale Auflösung des FT-IR-Spektroskops ist durch die maximale Wegdifferenz der Teilstrahlen bestimmt.

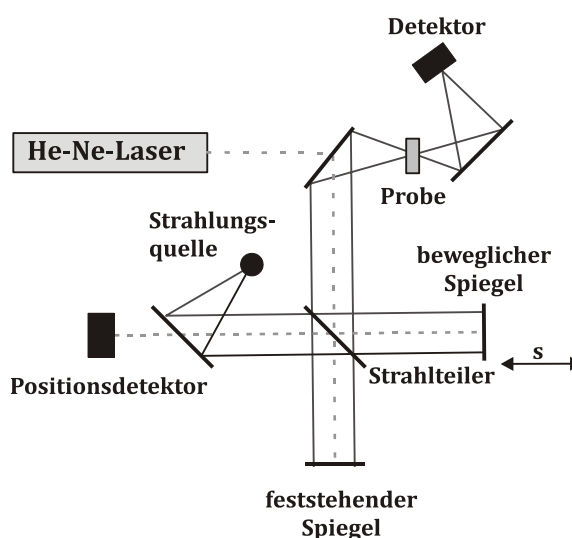


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [137].

In dieser Arbeit wurde die FT-IR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₂H₂ und H₂CO herangezogen. Die Untersuchung erfolgte mit dem Spektrometer MULTIGAS 2030 der Firma MKS (München). Dieses Gerät ist in der Lage, bis zu 20 Gase gleichzeitig und über einem Messbereich von mehreren Größenordnungen zu analysieren. Der Messbereich ist abhängig von der zu untersuchenden chemischen Spezies und der betrachteten Schwingungsbande des Moleküls. Die Kalibrierung erfolgte von 0 – 30 Vol.-% für CO, von 0 – 10 Vol.-% für CO₂ und H₂O, sowie zwischen 0 – 8000 ppm für CH₄. Die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C₂H₄, C₃H₆, C₂H₂ basiert auf der Auswertung der Streckschwingung bzw. Deformationsschwingung

des vinyl-gebundenen Wasserstoffs. Der Messbereich wurde für C_2H_4 und C_3H_6 von 0 – 5000 ppm, sowie für C_2H_2 von 0 - 500 ppm kalibriert. Zur Verfolgung des Durchbruchs aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde die C-C beziehungsweise die C=C Valenzschwingung herangezogen. Die Nachweisgrenze beträgt nach Angabe des Herstellers 5 ppm.

5.4.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein Analyseverfahren, in dem die zu untersuchende Probe ionisiert und die erzeugten Ionen entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung (m/z) aufgetrennt und registriert werden. Zu diesem Zweck besteht ein Massenspektrometer aus drei Teilen: einer Einrichtung zur Erzeugung von Ionen (Ionenquelle), einer Trennvorrichtung (Analysator) und schließlich dem Detektor zur Registrierung der Ionen [137].

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein speziell zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoff ausgelegtes Gerät (H-Sense, Fa. MS4). Nach der Ionisierung der Probe durch einen Elektronenstrahl erfolgt die Abtrennung der erzeugten Wasserstoffionen vom Restgas in einem 180° Sektorfeld mit Hilfe eines Permanentmagneten, wobei eine Richtungsfokussierung stattfindet. Zur Erzeugung des Hochvakuums wird aufgrund der hohen Rückdiffusion von Wasserstoff, die aus dessen geringer molaren Masse resultiert, eine Turbomolekularpumpe mit hoher Drehzahl (100.000 min^{-1}) verwendet. Der Messbereich des Massenspektrometers kann zwischen 0 – 10.000 ppm, sowie zwischen 1 – 40 Vol.-% gewählt werden. Die relative Abweichung vom Endwert der Konzentration beträgt im verwendeten Messbereich 2,5 %.

5.4.3 Paramagnetische Sauerstoffdetektion

Die Magnetomechanik ist eine quantitative Analysenmethode zur Bestimmung von Sauerstoff. Magnetomechanische Messgeräte basieren auf der Verdrängung eines nichtmagnetischen Körpers aus einem Magnetfeld durch Anziehung von paramagnetischem Sauerstoff [136]. Die vom Sauerstoff zu verdrängenden Körper sind zwei leichte dünnwandige Glaskugeln, die evakuiert oder mit einem diamagnetischen Gas gefüllt sind. Diese sind starr miteinander an einem Torsionsfaden befestigt. Der in das Magnetfeld gezogene Sauerstoff verdrängt die Kugeln und führt zu einer Drehbewegung. Die Drehbewegung wird registriert und steuert

einen Strom, der mit Hilfe einer Leiterschleife ein Gegenfeld aufbaut. Der zur Kompensation der Drehbewegung notwendige Strom quantifiziert die Sauerstoffkonzentration. Für die Messungen wurde ein MAGNOS 206 der Firma ABB verwendet. Der Messbereich ist zwischen 0 und 60 Vol.-% Sauerstoff variierbar. Die Genauigkeit beträgt laut Hersteller im Messbereich unter 10 Vol.-% Sauerstoff 0,2 Vol.-%.

5.4.4 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Auftrennung eines Gasgemisches in seine einzelnen Verbindungen und deren anschließender qualitativen und quantitativen Analyse [138 - 140]. Die Trennwirkung beruht auf der kontinuierlichen wiederholten Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen zwei Phasen. Dabei ist die eine Phase mobil (Trärgas und Probe) und die andere stationär (Trennsäule). Die Oberfläche der Säule tritt mit den Probemolekülen in Wechselwirkung und kann diese abhängig von ihren Eigenschaften unterschiedlich stark binden, so dass es molekülabhängig zu unterschiedlichen Verweilzeiten der gasförmigen Komponenten auf der Oberfläche kommt. Ausgedrückt wird dies über den Verteilungskoeffizienten des Nernstschen Verteilungsgesetzes ($K_k = n_{k,ad} / n_{k,gas}$), der besagt, wie viele Moleküle eines Stoffes n_k im Gleichgewichtszustand auf der Oberfläche absorbiert sind ($n_{k,ad}$) und wie viele sich in der Gasphase befinden ($n_{k,gas}$). Stoffe mit schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen zur Trennsäule, also mit niedrigen K_k , werden früher eluiert (ausgespült) als stärker gebundene. Diese Retentionszeit ist für jeden Stoff auf jeder Säule unterschiedlich und charakteristisch. Besitzt eine Säule kein ausreichendes Trennvermögen, so dass mehrere Gase gleichzeitig eluiert werden, ist es möglich, einen Teile der Probe auf eine weitere Säule mit einer anderen Oberflächenbeschaffenheit zu leiten. Um die Retentionszeit von stark adsorbierenden Stoffen und Stoffen mit einem hohen Siedepunkt zu verkürzen, kann der Temperaturverlauf so programmiert werden, dass nach der Abtrennung der niedrig siedenden bzw. schwach adsorbierenden Fraktion die Temperatur der Säule zur Beschleunigung des Transports der verbleibenden erhöht wird [138]. Ein Nachteil der Gaschromatographie ist, dass sie nicht zur Verfolgung transienter Vorgänge genutzt werden kann.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde eine modifizierter Gaschromatograph der Fa. Agilent Technologies 6890N mit TCD, FID und angeschlossenen MS verwendet [119]. Die Probennahme erfolgt kontinuierlich im Online-Betrieb am Ende des

Reaktionsrohres. Aufgrund der stark unterschiedlichen Polaritäten und Siedepunkte des komplexen Produktgasgemisches, wurde die Trennaufgabe in einer Drei-Säulen-Schaltung realisiert. Verwendet wurden hierfür Säulen des Typs DB-5ms (30m x 0,329 mm x 0,25µm), HP-Plot/Q (30m x 0,329 mm x 20µm) und HP-Molesieve 5A (30m x 0,329 mm x 25 µm). Die Zeit für eine komplette Auftrennung des Stoffgemischs benötigt 27-35min. Die Quantifizierung der einzelnen Verbindungen im Prozessgas erfolgt durch Integration der Detektorsignale und deren Abgleich mit Kalibrierungsmessungen.

WLD – In einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) wird die Konzentration einer abgetrennten Komponente im Trägergas durch differentielle Messweise, d.h. mit Hilfe einer Vergleichszelle durch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches im Vergleich zu einem reinen Trägergas, bestimmt.

FID – Mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektor (FID) werden kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen im Eluat durch die Ionisation einer Wasserstoffflamme detektiert. Diese kann mit einem Elektrodensystem unter Verstärkung gemessen und einzelnen Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet werden.

QMS – Im Quadrupolmassenspektrometer (QMS) werden die aufgetrennten Verbindungen mit einem Elektronenstahl ionisiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die Bestimmung der molekularen Masse der Verbindung und seines charakteristischen Fragmentationsmusters erfolgt durch Auftrennung mit Hilfe eines geladenen Stabsystems, dem so genannten Quadrupol.

5.4.5 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine Technik, mit deren Hilfe sich über weite Vergrößerungsbereiche strukturelle Informationen einer untersuchten Probe wie Oberflächentextur, Partikelgröße oder Morphologie abbilden lassen [141]. Um in einem Mikroskop Licht durch Elektronen zu ersetzen, werden Elektronen aus einer Elektronenquelle emittiert, beschleunigt und der generierte Teilchenstrahl durch elektronische und magnetische Felder fokussiert. Die Wellenlänge ist mit der kinetischen Energie der Elektronen verknüpft. Bei 90 kV Beschleunigungsspannung beträgt sie 0,04 Å und liegt damit weit unter der Wellenlänge von Röntgenstrahlen, die für Beugungsexperimente herangezogen werden. Elektronenmikroskope können sowohl auf Basis der Transmission (Transmissionselektronenmikroskopie – TEM) als

auch der Reflektion (Rasterelektronenmikroskopie – REM) von Elektronen betrieben werden. Für die Untersuchung in Transmission durchläuft der Elektronenstrahl die Probe. Das entstehende Beugungsmuster wird hinter der Probe fokussiert und stellt eine vergrößerte Abbildung der Probe dar. Für TEM-Untersuchungen sind Proben mit einer maximalen Dicke von 200 nm erforderlich, da Elektronen bereits bei sehr geringen Schichtdicken vollständig von Materie absorbiert werden. Zur Präparation wird die Probe mit einem polymeren Kleber verstärkt und anschließend Schnitte oder Folien angefertigt, die weiter ausgedünnt werden. Bei TEM sind hohe Vergrößerungen bis wenige Zehntel Nanometer möglich, jedoch ohne eine räumliche Auflösung der Tiefenschärfe. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe zur Abbildung der Oberflächenstruktur mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Dabei emittiert die Probe Sekundärelektronen, die mit einem Detektor aufgefangen werden. Die Intensität der detektierten Elektronen steht in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Elektronenstrahls und bildet damit die Topographie der Oberfläche ab. Die Vergrößerung wird durch die Übertragung der abgerasterten Fläche zur Projektionsfläche erreicht.

Zusätzlich ist mit der Elektronenmikroskopie die chemische Analyse hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung der betrachteten Probe mittels energiedispersiver Röntgenbeugung möglich (EDX - Energy Dispersive X-ray Analysis) [137, 141]. Bei diesem Verfahren wird der fokussierte Röntgenstrahl verwendet, um den zu untersuchenden Bereich der Probe zur Emission von Röntgenstrahlung anzuregen. Die erzeugte Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und wird von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst, der die Energie der eintreffenden Röntgenphotonen erfasst.

Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen (Kapitel 8) wurden mit einem Transmissions-elektronenmikroskop vom Typ Zeiss 912 Omega am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe aufgenommen. Die REM-Untersuchungen erfolgten am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie an einem Hitachi S-570 Rasterelektronenmikroskop.

5.5 Versuchsdurchführung

5.5.1 Anfahren des Reaktors und Zündung der Reaktion

Der Zulauf der einströmenden Reaktionspartner wird zur Vermeidung der Kondensation von Kraftstoff auf 190 °C temperiert. Zur Untersuchung hochsiedender Kohlenwasserstoffe ($C_{>10}H_y$) wird die Temperatur auf bis zu 250 °C erhöht. Zum Aufheizen des Katalysators zu Beginn des Experiments wird der Ofen auf 250 °C gehalten und nach erfolgtem Zünden der Reaktion zur adiabatischen Reaktionsführung abgeschaltet. Die erforderliche Zündtemperatur des Reaktionsgemisches am Katalysator beträgt zwischen 250 – 300 °C und steht in Abhängigkeit zur Vorgeschichte des Katalysators (Verkokung, Alterung). Zum Erreichen der nötigen Zündtemperatur kann vor Versuchsbeginn 3 Vol.-% Wasserstoff und 3 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff zugegeben werden. Durch den exothermen Umsatz des Wasserstoffs am Katalysator kann dieser auf 350 °C temperiert werden um ein zuverlässiges Zünden des Reaktionsgemisches ohne weitere externe Energiezufuhr zu gewährleisten. Zum Zünden der Reaktion wird zuerst der Kraftstoffstrom in Inertgas (80 % Verdünnung) vorgelegt. Erst nach kurzer Verzögerung wird Sauerstoff zudosiert, um ein Durchschreiten explosiver Stoffgemische zu vermeiden. Im Allgemeinen erreicht die Reaktion innerhalb der ersten 100 Sekunden 90 % der stationären Reaktionstemperatur, die in Abhängigkeit des gewählten Verhältnisses von C/O zwischen 800°C und 1200°C beträgt.

5.5.2 Durchführung der Experimente

Zur Ermittlung der Stoffkonzentrationen im stationären Zustand bei gegebenem Verhältnis von Kraftstoff zu Sauerstoff (C/O) wurde das C/O Verhältnis zwischen 0,8 und 1,3 in Schritten von $\Delta C/O = 0,05 - 0,1$ variiert. Das C/O Verhältnis ist dabei definiert als das atomare Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff in der Eduktzusammensetzung. In Abhängigkeit von der zu erwartenden Verkokung des Katalysators und der Einstellung des stationären Gleichgewichts wurde ein C/O-Verhältnis zwischen 7 und 20 Minuten angefahren und anschließend von kraftstoffärmeren zu kraftstoffreicheren Edukt-Zusammensetzungen erhöht. In Abhängigkeit der Qualität der Messergebnisse wurde ein Experiment 2-5 Mal mit verschiedenen Proben des gleichen Katalysators wiederholt. Zur Kontrolle der Alterung des Katalysatormaterials wurde am Ende des Versuchsdurchlaufs erneut ein bereits untersuchtes

Kraftstoffverhältnis angefahren, wobei im Allgemeinen keine Hysterese beobachtet werden konnte. Eine merkliche Alterung des Katalysators konnte nur nach dem Erzielen hoher Temperaturen über 1300 °C und unter kraftstoffreichen Edukt-Zusammensetzungen beobachtet werden. Nach aufgetretener Alterung, spätestens jedoch nach 10 Versuchsläufen wurde die Katalysatorprobe gewechselt.

5.5.3 Verwendete Materialien

Die Reinheit der eingesetzten Gase beträgt für Stickstoff und Sauerstoff 99,998 %, sowie 99,999 % für Wasserstoff und Helium. Diese Gase wurden ebenso wie die Kalibriergase von der Firma Air Liquide bezogen. Die verwendeten flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden von den Firmen Alfa Aesar GmbH, sowie Merck KGaA geliefert, die Reinheit betrug mindestens 99,8 %. Der untersuchte Ottokraftstoff stammt von der Fa. Aral AG, es handelt sich um „Super“ Kraftstoff mit einer Oktanzahl von ROZ = 98.

5.5.4 Quantifizierung molarer Flüsse, Selektivität und Ausbeute

Die Bestimmung der absoluten, molaren Stoffströme aus den relativen Konzentrationen zur Ermittlung von Umsatz und Selektivität ist von hoher Bedeutung für die Vergleichbarkeit der CPOX bei Variation des Brennstoffs oder des C/O Verhältnisses. Der Fluss einer Spezies ist mit dessen Konzentration über den Gesamtfluss gemäß

$$\dot{n}_P = \dot{V}_{\text{Ges}} c_P \quad (5.1)$$

miteinander verknüpft. Die Ermittlung des Gesamtflusses erfolgt mit Hilfe eines internen Standards durch Zugabe eines definierten Volumenstroms von Wasserstoff als Tracer in den Gesamtfluss unmittelbar vor dem Massenspektrometer. Durch Ermittlung des Offset der Wasserstoffkonzentration während der Reaktion und deren Abgleich mit der erzielten Konzentration bei bekanntem Volumenfluss eines Inertgases kann der absolute Volumenfluss nach dem Umsatz des Kraftstoffes bestimmt werden (Abb. 5.6).

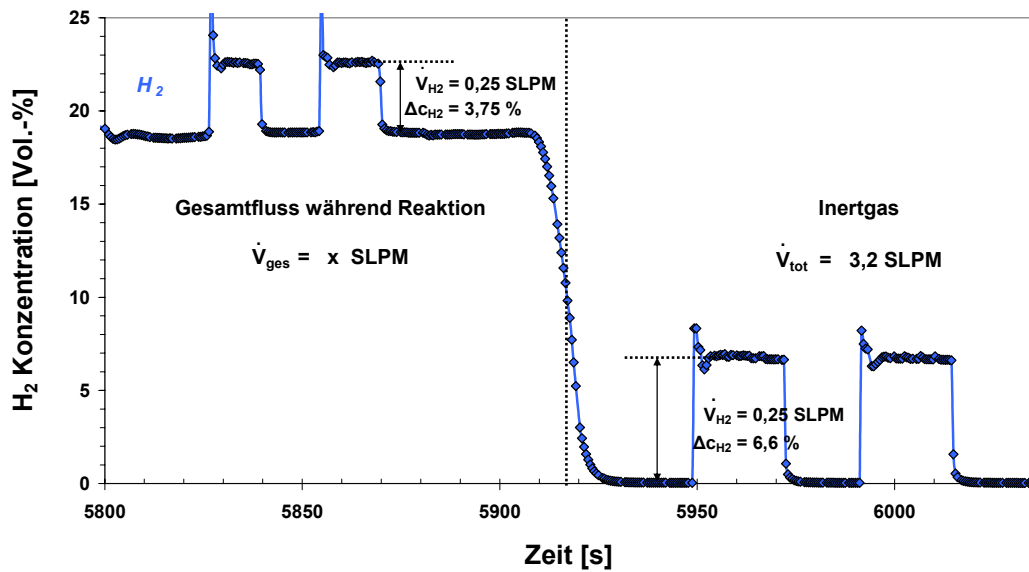


Abbildung 5.6.: Bestimmung von $\dot{V}_{\text{ges}}$ mit Hilfe eines internen Standards (H_2 -Markierung).

Für eine Interpretation des Reaktionsverhaltens eines untersuchten Kohlenwasserstoffs ist die Selektivität beziehungsweise die erreichte Ausbeute eines bestimmten Produkts bei einem gegebenen Äquivalent Kraftstoff von hohem Interesse. Daher beziehen sich in dieser Arbeit Selektivität und Ausbeute für eine Vergleichbarkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe untereinander auf den molaren Fluss von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die dem Reaktor mit dem Brennstoff zugeführt werden. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der katalytischen Partialoxidation sind Selektivität und Ausbeute wichtige Maße, in welche Produktmoleküle die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Kraftstoffes im Laufe des Reaktionsgeschehens überführt werden.

Es gilt für die Ausbeute Y_p^H des Elementes H bezüglich einer Produktspezies P

$$Y_p^H = \frac{\nu_p^H \dot{n}_p}{\nu_{\text{Fuel}}^H \dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{In}}} \quad (5.2)$$

mit ν_p^H als Anzahl der Atome des Elementes H im Produkt P, sowie ν_{Fuel}^H im Brennstoff. Damit gibt eine Ausbeute von $Y_{\text{H}_2}^H = 0,8$ an, dass 80 % der dem Reaktor zugeführten Wasserstoffatome des Brennstoffs in molekularen Wasserstoff überführt wurden.

Die Selektivität S_p^H bezieht sich im Gegensatz zur Ausbeute auf den umgesetzten Ausgangsstoff und ist gegeben durch

$$S_p^H = \frac{v_p^H \dot{n}_p}{v_{\text{Fuel}}^H (\dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{In}} - \dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{Out}})} \quad (5.3)$$

Ausbeute und Selektivität sind über den Umsatz X gemäß $Y_p = S_p X$ miteinander verknüpft. Damit sind für vollständigen Umsatz des Ausgangsstoffes Selektivität und Ausbeute identisch.

5.5.5 Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit der thermischen Massenflussregler zur Dosierung der Reaktanten beträgt laut Hersteller 1 % der Maximalmenge bei voll geöffneter Ventilstellung. Die Überprüfung der Kalibrierung erfolgt in regelmäßigen Abständen mit einem Referenz-Durchflussmessgerät (Definer 220, Fa. Bios International Corp.). Aufgrund der Volumenzunahme im Zuge der Verdampfung des Brennstoffs übertrifft der Dosierfehler der flüssigen Kohlenwasserstoffe deutlich die der gasförmigen Stoffe. Aus der Genauigkeit der Wägung des Brennstoffstroms von 2 % ergibt sich ein absoluter Fehler aller C/O Verhältnisse von $\Delta[C/O] = 0,03$.

Der Fehler des Messwertes der Thermoelemente beträgt 0,75 % vom Endwert. Zusätzlich resultiert aus der Varianz des Abstands des Thermoelements zur exothermen Reaktionsfront am Katalysatoreintritt ein Fehler von ± 15 K, der auf die Fertigungsgenauigkeit der Katalysatorproben und der Hitzeschilder ($\pm 0,5$ mm), sowie der Wärmeausdehnung des Thermoelements (± 1 mm) zurückzuführen ist. Der Wärmeverlust des Versuchsreaktors bei adiabatischem Betrieb beträgt je nach Betriebstemperatur 30 – 75 K (entspricht 4 % der Gesamttemperaturerhöhung). Die Bestimmung ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Temperatur am Katalysatoraustritt und der berechneten adiabatischen Reaktortemperatur auf Basis der Enthalpie der Edukte und Produkte und der Einströmtemperatur.

Den größten Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit übt der Fehler in der Bestimmung des gesamten Volumenstroms zur Quantifizierung der absoluten Stoffströme und der Selektivitäten aus. Die Unzugänglichkeit einer indirekten Verfolgung des Volumenstroms mit Hilfe eines internen Standards erfordert die direkte volumetrische Erfassung des Gesamtstroms. Aufgrund der Unzugänglichkeit der Einflüsse von Druck und Temperatur beträgt der Fehler bis zu 10 %. Ferner wirken sich die Abscheidung von Ruß, sowie der Bypass

von Kohlenwasserstoffen bei zunehmend kraftstoffreichen Kohlenwasserstoffen mit bis zu 3 Vol.-% unter den betrachteten Reaktionsbedingungen aus.

Als Maß für die Güte der Prozessgasanalyse wurde für jede Messung auf Basis der Ermittlung aller bekannten Stoffströme eine Bilanzierung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffströme vorgenommen. In den hier veröffentlichten Experimenten konnte ein Schließen der Bilanz der Ströme der C, H, und O Atome innerhalb folgender Grenzen erreicht werden: $94 \% < \Delta H < 101 \%$; $91 \% < \Delta C < 99 \%$; $98 \% < \Delta O < 103 \%$.

6 Katalytische Partialoxidation von i-Oktan

Zur Reduzierung der hohen Komplexität kommerzieller Kraftstoffe in wissenschaftlichen Untersuchungen hat sich 2,2,4-Trimethylpentan (i-Oktan) als 1-Komponenten-Modellkraftstoff für Ottokraftstoff in einer Vielzahl von natur- und ingenieurwissenschaftlichen Studien und Versuchsreihen etabliert [34, 142 - 144]. So dient i-Oktan unter anderem als Referenzkraftstoff zur Festlegung der Oktanzahl (RON – Research Octane Number) mit i-Oktan als RON = 100 in genormten Versuchsmotoren [145] und zeichnet sich durch seine einfache Struktur, sowie vergleichbaren physikalische Eigenschaften aus. Insbesondere Flammpunkt ($T_{\text{ign}} = -12\text{ °C}$), Flüchtigkeit ($T_{\text{sdp}} = 99\text{ °C}$), Explosionsgrenze (1 – 6 Vol.-% in Luft) und Heizwert ($\Delta_c H^0 = 44,4\text{ MJ/kg}$) spiegeln Mittelwerte der Verbrennungseigenschaften eines kommerziellen Vergaserkraftstoffs wider. Zudem bildet i-Oktan archetypisch verzweigte Kohlenwasserstoffe ab, die mit 31 Vol.-% neben aromatischen Verbindungen den Hauptbestandteil kommerzieller Vergaserkraftstoffe darstellen.

Die Oxidation und die thermische Zersetzung von i-Oktan in der Gasphase wurde über große Bereiche unterschiedlicher Drücke, Temperaturen und Kraftstoff/Luft-Gemische erforscht [146 - 148]. Es existieren detaillierte Modelle mit mehreren tausend Elementarschritten, die die Umsetzung des Modellkraftstoffs in homogenen Gasphasenreaktionen beschreiben. Aus diesem Grund wurde i-Oktan als 1-Komponenten-Surrogat für Vergaserkraftstoffe gewählt und eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Eduktzusammensetzung, der Kontaktzeit am Katalysator sowie der Zelldichte des monolithischen Wabenkörpers vorgenommen. Ferner wurden Versuche mit wechselnden Eingangsbedingungen durchgeführt, in denen der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Partialoxidation betrachtet wurde.

6.1 Einfluss der Eduktzusammensetzung

Abbildung 6.1 zeigt für den Referenzkraftstoff i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) den Umsatz, die adiabatische Reaktionstemperatur am Katalysatoraustritt, sowie die Konzentrationsprofile der Produktspezies. Die Abbildung gibt einen Überblick über das Produktspektrum der katalytischen Partialoxidation bei Variation des Verhältnisses von Brennstoff zu Sauerstoff zwischen $C/O = 0,8 - 2,0$. Zur Ermittlung des Einflusses der Eduktzusammensetzung wurde die Kontaktzeit am Katalysator konstant gehalten, wobei eine Raumgeschwindigkeit von $GHSV = 85.000 \text{ h}^{-1}$ gewählt wurde. Die Untersuchung fand anhand des Katalysators „Rh 600 cpsi“ statt.

Unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen ($C/O < 1,0$) erfolgt der Umsatz des Kraftstoffes vollständig unter Bildung von CO und H_2 (Hauptprodukte), sowie CO_2 und H_2O (Nebenprodukte) ohne Entstehung weiterer Spezies. Ein Durchbruch von Kohlenwasserstoffen kann im Rahmen der Genauigkeit der Messgeräte ($\leq 5 \text{ ppm}$) nicht beobachtet werden. Aufgrund der deutlich höheren Reaktionsenthalpie im Vergleich zur katalytischen Partialoxidation ($\Delta_R H^0 = -675,8 \text{ kJ/mol}$) leistet die Totaloxidation ($\Delta_R H^0 = -5116 \text{ kJ/mol}$) des Brennstoffs einen wesentlichen Beitrag zu den hohen Temperaturen am Katalysatoraustritt von über 1100°C . Die Bildung der Total- und Partialoxidationsprodukte erfolgt durch die katalytische, exotherme Zersetzung des Kohlenwasserstoffs und dessen Oxidation auf der Rhodiumoberfläche. Ein zunehmender Überschuss von Sauerstoff führt zu einer Zunahme der Totaloxidationsprodukte CO_2 und H_2O , die bei stöchiometrischem Umsatz bei $C/O = 0,33$ eine Selektivität von $S_{H_2O}^H = S_{CO_2}^C = 1,0$ erreichen. Bereits bei einem Verhältnis von $C/O = 0,7$ beträgt die Temperatur auf der Oberfläche des Katalysators jedoch weit über 1400°C . Es tritt eine beschleunigte Alterung des Katalysators auf, die durch die zeitliche Auflösung des Reaktionsgeschehens anhand der linear ansteigenden Bildung von Acetylen und Ethylen verfolgt werden kann. Die Bildung dieser Produkte gründet in dem zunehmenden Zerfalls von i-Oktan in der Gasphase aufgrund der hohen Temperaturen und dem Schwinden der katalytischen Oberfläche. C/O Verhältnisse unter $C/O = 0,7$ führen zu einem Schmelzen des keramischen Trägermaterials und der Zerstörung des Katalysatorsystems.

Das Maximum der Wasserstoffproduktion liegt mit $C/O = 1,1$ geringfügig über dem Punkt der stöchiometrischen Stoffzusammensetzung der katalytischen Partialoxidation nach Gleichung

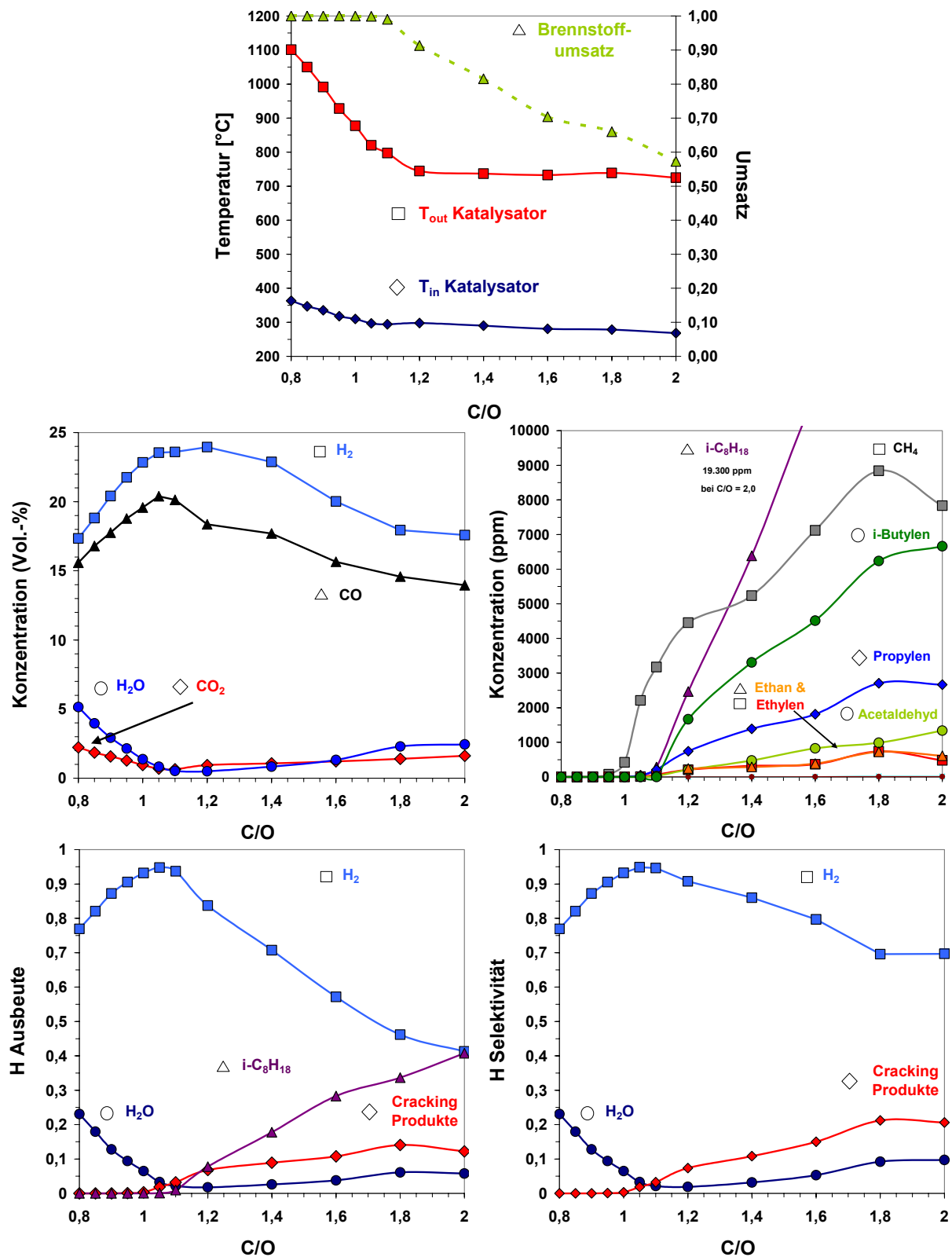


Abbildung 6.1: Temperatur und erzielter Umsatz (oben), Konzentrationsprofile der Haupt- und Nebenprodukte (mitte), wasserstoffbezogene Ausbeute und Selektivität von H_2 , H_2O sowie der thermischen Zersetzungsprodukte (unten) bei Variation des C/O Verhältnisses.

1.1. Die Betrachtung dieses Bereiches zeigt die Bedeutung der Wasserdampfreformierung innerhalb der katalytischen Partialoxidation unter diesen Reaktionsbedingungen auf. Trotz des Mangels von Sauerstoff steigt die Selektivität zur Bildung von Wasserstoff durch die Konversion von Brennstoff mit Wasser zu Synthesegas von $C/O = 1,0$ nach $C/O = 1,1$ weiter leicht an. Erst ab $C/O = 1,1$ fällt der Umsatz des Kohlenwasserstoffs von 99,9 % auf 57,3 % bei $C/O = 2,0$ ab. Mit weiter zunehmendem C/O Verhältnis sinkt die Reaktionstemperatur auf 800 °C bis $C/O = 1,2$ stetig und die Bildung von Wasser erreicht ein Minimum. Unterhalb von 800 °C nimmt der Einfluss der endothermen Wasserdampfreformierung ab. Das dominierende Nebenprodukt bezüglich der Bildung von Kohlenwasserstoffen in der CPOX unter diesen Reaktionsbedingungen ist Methan. Im Gegensatz zu den übrigen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, die aus dem Zerfall von i-Oktan entstehen, zeichnet sich Methan durch seine gesonderte Entstehung bereits ab einem C/O Verhältnis von 1,0 aus. Ferner ist dessen Bildung nicht mit einem Durchbruch von i-Oktan verknüpft. Aus diesem Sachverhalt kann in Zusammenhang mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 8.2) geschlossen werden, dass die Reduktion von auf der katalytischen Oberfläche abgeschiedenem Kohlenstoff mit gebildetem Wasserstoff (Gl. 3.6) die wesentliche Quelle für die Bildung von Methan im Bereich der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung ist. Der Prozess der Methanisierung von abgeschiedenem Kohlenstoff setzt erst nach vollständigem Verbrauch von Sauerstoff bei $C/O = 1,0$ ein, da bei dessen Anwesenheit die Oxidation zu CO beziehungsweise CO_2 bevorzugt ist.

Die niedrigen Temperaturen um 750 °C und der Mangel an Sauerstoff begünstigen ab einem C/O Verhältnis von $C/O = 1,2$ zunehmend die Pyrolyse des Kraftstoffs und führt zu einer stetigen Abnahme der Synthesegasbildung und der Bildung von Kohlenwasserstoffen. Abbildung 6.2 zeigt die kohlenstoffbezogene Selektivität und Ausbeute der thermischen Zersetzungsprodukte [119, 149]. Die Pyrolyse findet in der Gasphase und nach vollständigem Verbrauch des für die Partialoxidation reaktionslimitierenden Sauerstoffs statt. In Folge der thermischen Zersetzung von i-Oktan beherrschen kurzkettige α -Olefine das Produktspektrum der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Unter den auftretenden Reaktionstemperaturen oberhalb von 700 °C erfolgt der Abbau linearer und verzweigter Alkane primär über deren unimolekularen Zerfall in kurzkettige Radikale [150 - 152]. Ferner spielt die Kettenfortpflanzung durch radikalische Abstraktion von Wasserstoff, gefolgt von der β -Eliminierung eines radikalischen Fragments eine tragende Rolle. Aufgrund der spezifischen molekularen Struktur von i-Oktan führt dieser Zerfall bevorzugt zur Bildung der Fragmente i-Buten, Propen und Methan (Abb. 6.2 unten). Im Rahmen des Zerfalls des Eduktmoleküls

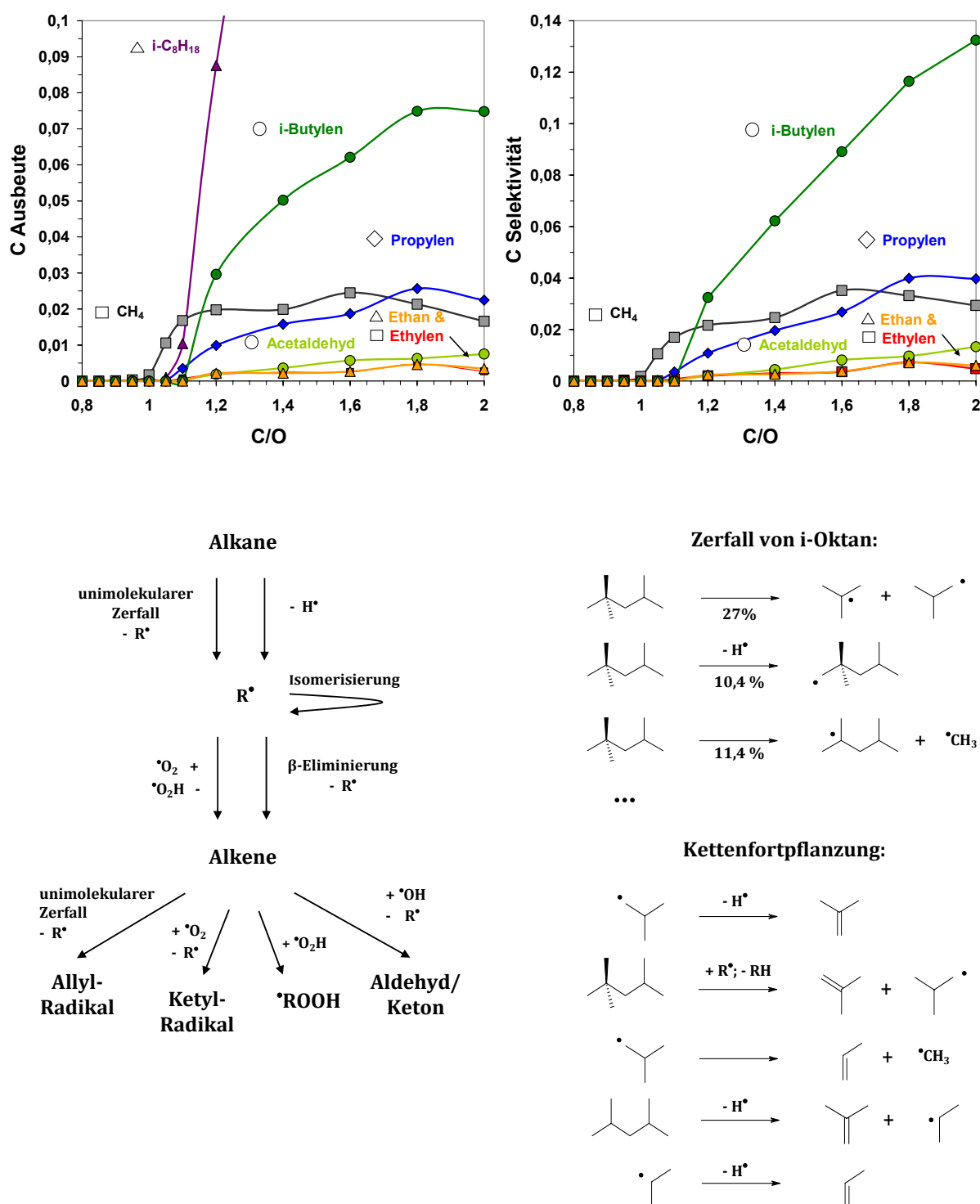


Abbildung 6.2: Oben: Kohlenstoffbezogene Ausbeute und Selektivität thermischer Zersetzungsprodukte bei der CPOX von i-Oktan in Abhängigkeit des C/O Verhältnis.

Unten: Schema der oxidativen thermischen Zersetzung von Alkanen (links) und bedeutende Zerfallsschritte bei der Zersetzung von i-Oktan (rechts) [147, 152].

kommt der Stabilisierung der radikalischen Ladung an tertiären Kohlenstoffatomen eine besondere Bedeutung zu und begründet die Selektivität der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Wenige Zentimeter hinter dem Katalysator tritt eine Abscheidung von Ruß auf. Wie im Rahmen eines Abbrandes der Ablagerungen ermittelt wurde, beträgt auch unter sehr kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen von $C/O = 2,0$ die kohlenstoffbezogene Selektivität lediglich $S^c = 0,2 \%$. Allerdings findet mit anhaltender Dauer der Reaktion eine Akkumulation der Kohlenstoffablagerungen statt, so dass innerhalb einer halben Stunde bei $C/O = 2,0$ ca. 100 mg Ruß gebildet werden.

Die reaktive Strömung befindet sich nur kurze Zeit in der heißen Reaktionszone. Bereits wenige Zentimeter hinter dem Katalysator fällt die Temperatur auf 350 °C ab. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe Methan, Propylen und i-Buten zeigen auf, dass die thermische Zersetzung oberhalb 700 °C in der Gasphase und unter Ausschuss von Sauerstoff abläuft [150]. Als einziger oxygenierter Kohlenwasserstoff wird Acetaldehyd mit $S_{C_2H_4O}^c = 0,5 \%$ ($C/O = 2,0$) ermittelt. Insgesamt weisen die thermischen Zersetzungsprodukte eine Selektivität von unter $S^c = 8 \%$ innerhalb des für die technische Anwendung der CPOX relevanten Bereichs der C/O Verhältnisse bis $C/O \leq 1,2$ auf. Dennoch wird den kurzkettigen α -Olefinen und deren Kondensationsprodukten aufgrund ihrer Rolle in Verkokungsprozessen in Hinblick auf die Lebensdauer nachgelagerter technischer Systeme eine hohe Bedeutung beigemessen [152].

Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass sich unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen, bei denen hohe Temperaturen von über 1000 °C erreicht werden, das Reaktionsgemisch nahezu im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (Abb. 6.3) [153]. Das leichte Absinken der Wasserstoffkonzentrationen im Gleichgewicht bei $C/O < 1,0$ ist auf die thermodynamisch begünstigte Bildung von Wasser zurückzuführen (analog Wassergas-Shift, Gl. 3.4). Unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen, erfolgt aufgrund der kurzen Kontaktzeiten am Katalysator eine Limitierung der Synthesegasbildung. Durch einen Vergleich der im Experiment erzielten Wasserstoff-Selektivitäten mit den Berechnungen kann geschlossen werden, dass der Großteil des Wasserstoffs katalytisch innerhalb weniger Millimeter auf der Oberfläche bei hohen Temperaturen gebildet wird. So benötigt im Gleichgewicht die Bildung von H_2 mit $S_{H_2}^H = 70 \%$ bei $C/O = 1,4$ eine Temperatur von 1100 °C . Aufgrund der Transportlimitierung der Wärmeleitung und dem Verbrauch von Wärme in endothermen Prozessen wie der Wasserdampfpreformierung in der Gasphase werden jedoch lediglich 750 °C am Katalysatoraustritt erreicht. Dies steht im Einklang mit dem Stand der Forschung bei der CPOX von Methan [50, 51].

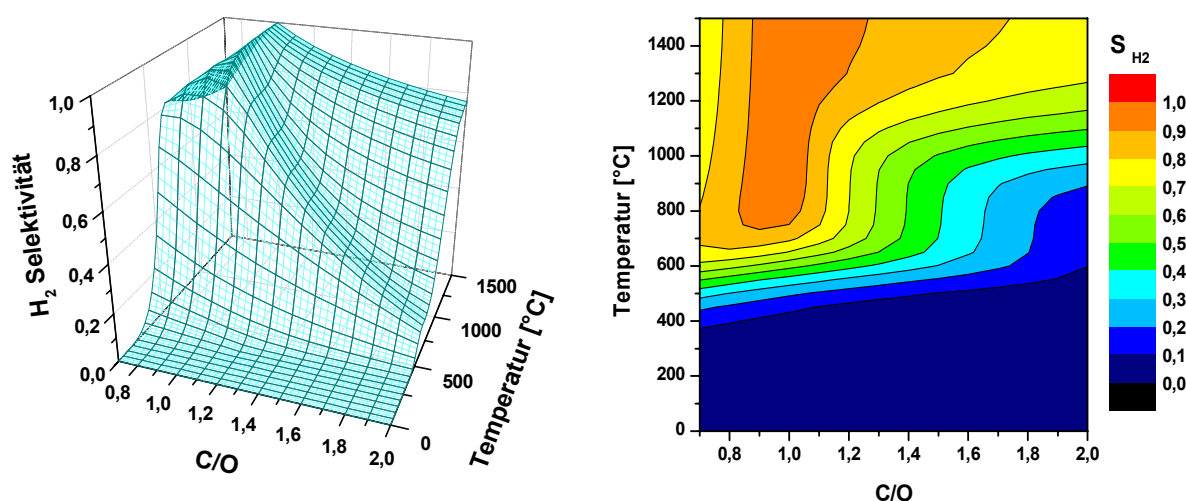


Abbildung 6.3: Selektivitäten bezüglich Wasserstoff im Gleichgewicht in Abhängigkeit des C/O Verhältnisses und der Temperatur.

Abbildung 6.4 zeigt die numerische Simulation der 2D-Speziesprofile im monolithischen Einzelkanal des Katalysators „Rh 900 cpsi“. Für die Berechnung werden die Wechselwirkung des Strömungsfeldes und der Reaktionskinetik im katalytischen Reaktor betrachtet. Aufgrund der Vielzahl der zu berücksichtigenden chemischen Spezies wurde eine neuartige Software entwickelt und angewendet, die durch numerische Algorithmen in der Lage ist, mehrere Hundert Differentialgleichungen in zweidimensionalen Strömungsfeldern und deren Kopplung mit Oberflächenreaktionen zu verarbeiten [154]. Die Simulation beruht auf der detaillierten Modellierung des Reaktionsgeschehens unter Verwendung von 68 Elementarschritten zwischen 20 Spezies für die Reaktionen auf der katalytischen Oberfläche und einem Mechanismus mit 7193 Reaktionen unter 857 Spezies für die homogenen Gasphasenreaktionen [155, 166]. Der verwendete Oberflächenmechanismus basiert auf dem schnellen Zerfall des Brennstoffs auf der Oberfläche und der katalytischen Partialoxidation der Fragmente auf Grundlage vorangehender Arbeiten zur CPOX von Methan, Ethan und Propan [48]. Das Modell der Gasphase basiert auf einem Mechanismus zur Oxidation und thermischen Zersetzung von i-Oktan [147]. Die Simulation zeigt die schnelle Adsorption und Zersetzung von i-Oktan auf und belegt die Separation des Reaktionsgeschehens in zwei Reaktionszonen. Dies ist zum einen der Bereich des ersten Millimeters im Reaktionskanal, in dem die heterogen katalysierte Total- und Partialoxidation des i-Oktans erfolgt. Anschließend findet im nachgelagerten Bereich des Reaktionskanals nach vollständigem Umsatz von Sauerstoff die thermische Zersetzung von i-Oktan unter Bildung kurzketziger α -Olefine wie Ethylen,

Propylen, sowie i-Butylen statt. Im Gegensatz zu den Reaktionen in der Gasphase weisen die Profile der Reaktanten und Produkte der Oberflächenreaktionen in Abhängigkeit ihrer Diffusionskoeffizienten deutliche Gradienten zur Kanalwand auf. In Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen kann kein Einfluss der Rhodiumbeladung festgestellt werden, es liegt eine Diffusionslimitierung der Reaktion vor. Ferner weist die Simulation in Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 9) auf die Bildung von Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators nach dem vollständigen Verbrauch des Sauerstoffs unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen hin.

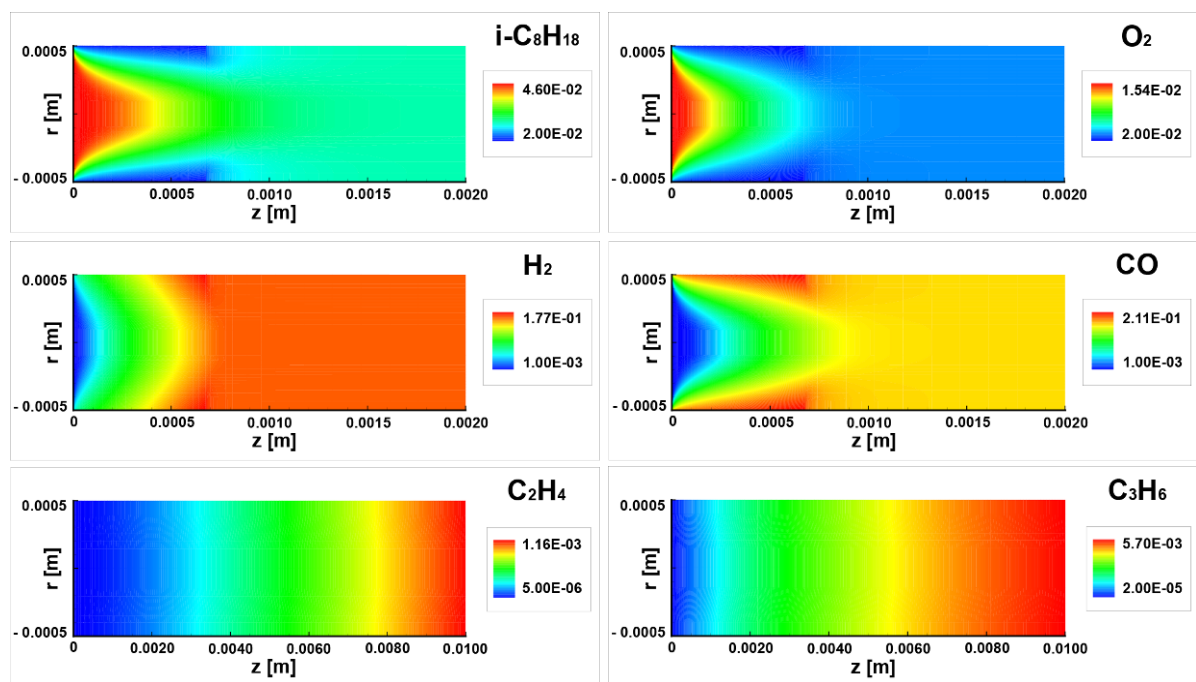


Abbildung 6.4: Numerische Simulation der Speziesprofile (Molenbrüche) in der Gasphase im inneren des monolithischen Einzelkanals im stationären Zustand bei $C/O = 1,2$ und $T = 1036$ K. Berechnungen von L. Maier [118, 155].

6.2 Einfluss der Kontaktzeit am Katalysator

Zur Ermittlung des Einflusses der Kontaktzeit des Reaktionsgemisches am Katalysator wurden für die betrachteten Kraftstoff/Luftgemische von $C/O = 0,8 - 1,3$ die Volumenströme am Katalysator zwischen $\dot{V} = 2$ SLPM (GHSV = 42.500 h⁻¹) und $\dot{V} = 6$ SLPM (GHSV = 127.000 h⁻¹) variiert (Abb. 6.5). Die Untersuchungen wurden am Katalysator „Rh 900 cpsi“ durchgeführt. Die Verdünnung der Reaktionspartner (80 % in Stickstoff) wurde für alle Versuchsreihen konstant gehalten.

Das Maximum der Wasserstoffproduktion zeigt für alle betrachteten Volumenströme den gleichen Maximalwert bei einer Eduktzusammensetzung von $C/O = 1,05$, jedoch bei unterschiedlicher Krümmung. Für Volumenströme zwischen 4 und 6 SLPM (GHSV = 42.500 h⁻¹ – 127.000 h⁻¹) wird ein Grenzwert der Krümmung erreicht. Trotz weiterer Zunahme der Raumgeschwindigkeiten am Katalysator ist keine Zunahme der Wasserstoffausbeute zu beobachten. Dieses Verhalten gründet in einer Diffusionslimitierung des Stofftransports der Edukte hin zur Kanalwand, die trotz weiter ansteigender Volumenströme bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit wird. Neben dem Einfluss des Strömungsfeldes wirken sich die geringeren erzielten Reaktortemperaturen aufgrund eines größeren Temperaturverlusts bei Abnahme des zugeführten Volumenstroms in Form einer verringerten Wasserstoffproduktion aus. In Analogie zu instationären Untersuchungen (Abschnitt 4.2) und der Zündung des Reaktionsgemischs am Katalysator ist bei niedrigeren Temperaturen die exothermere Totaloxidation des Brennstoffs thermodynamisch bevorzugt. Unter kraftstoffreicher Eduktzusammensetzung bei $C/O > 1,1$ tritt bei langsamen bis mittleren Volumenströmen von $\dot{V} = 2 - 4$ SLPM ein leichtes Überspringen der erzielten Ausbeuten für die Wasserstofferzeugung über die Kurven von $\dot{V} = 5 - 6$ SLPM hinaus auf. Zur Erklärung dieser Beobachtung müssen thermodynamische Betrachtungen herangezogen werden. Abbildung 6.3 zeigt, dass die erzielte Ausbeute an Wasserstoff bei kraftstoffreicher Eduktzusammensetzung auf Kosten der Abnahme der Methanausbeute bei hohen Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C begünstigt wird und bei $C/O = 1,3$ von ca. $Y_{H_2}^H = 0,6$ bei 700 °C auf $Y_{H_2}^H = 0,79$ bei 1000 °C im thermodynamischen Gleichgewicht ansteigt. Durch die gesteigerte Aufenthaltszeit in der heißen Reaktionszone können durch die höheren Kontaktzeiten bei geringeren Volumenströmen höhere Wasserstoffausbeuten erreicht werden. Dieser Effekt kann die Begrenzung der Wasserstoffausbeuten durch die Transportlimitierung

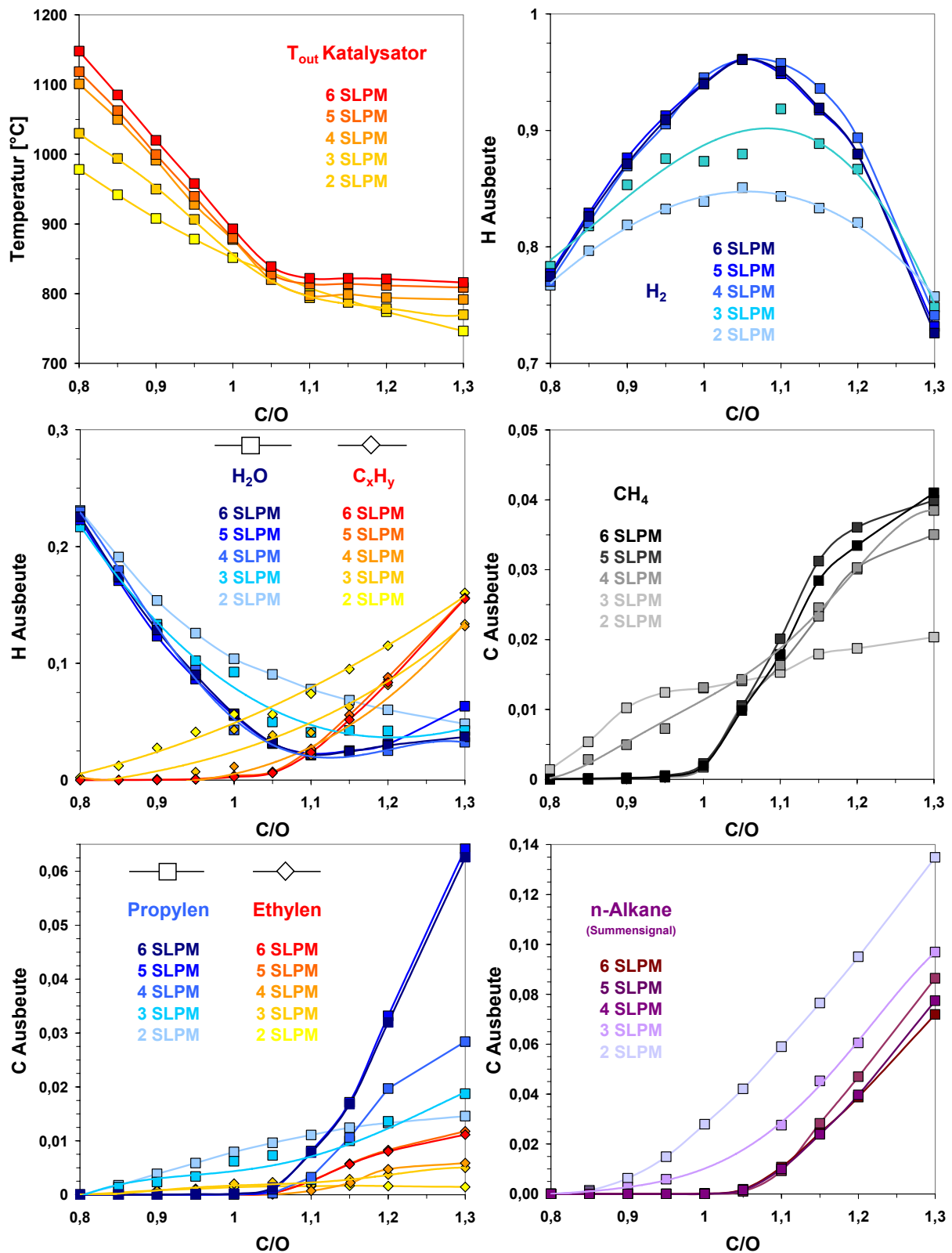


Abbildung 6.5: Erzielte Temperatur sowie kohlenstoff- bzw. wasserstoffbezogene Ausbeuten ausgewählter Spezies bei der CPOX von i-Oktan und Variation der Kontaktzeiten.

überkompensieren, wodurch ein leichtes Überspringen beobachtet wird. Am Katalysatorauslass tritt analog zu den Beobachtungen des Abschnitts 6.1 aufgrund des steigenden Anteils der Totaloxidation unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen eine Zunahme der Temperatur auf. Mit steigender Krümmung der Kurve der H_2/H_2O Ausbeute wird eine zunehmende Steigung des Temperaturprofils um $C/O = 1,05$ beobachtet. Bei den Experimenten mit kurzen Kontaktzeiten bei Volumenströmen zwischen 4 SLPM und 6 SLPM werden bei gleichen Verhältnissen von Partial- zu Totaloxidation geringfügig höhere Reaktortemperaturen beobachtet. Dies kann zum einen auf den geringeren Temperaturverlusten bei Zunahme der konvertierten Stoffmenge (adiabatischere Reaktionsführung) zurückgeführt werden. Weiterhin tritt bei größeren Volumenströmen eine axiale Verschiebung des Temperaturmaximums innerhalb des monolithischen Einzelkanals auf. In dessen Folge findet eine Verkürzung des Abstands zum Thermoelement statt, wodurch höhere Temperaturen am Katalysatoraustritt detektiert werden.

Aufgrund der geringeren radialen Durchmischung bei niedrigen Volumenströmen kann, auch unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen, ein verminderter Umsatz und eine erhöhte Bildung von Rußvorläufern beobachtet werden. Eine Betrachtung der C-C Schwingungsmode im IR-Spektrum und deren Normierung auf i-Oktan ermöglicht aufgrund der großen Ähnlichkeit mit anderen langkettigen Kohlenwasserstoffen keine hinreichende absolute Quantifizierung. Dennoch lässt sich qualitativ eindeutig die Abnahme der höheren Kohlenwasserstoffe (Edukt) aus dem Produktstrom aufgrund eines erhöhten Umsatzes nachweisen. Der Stoffumsatz erreicht einen diffusionslimitierten Grenzwert bei einem Volumenstrom von 6 SLPM, wobei festzustellen ist, dass der maximale Stoffumsatz erst bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Reaktanten erreicht wird.

Der verringerte Stofftransport zur Kanalwand bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten führt zu einer erhöhten Bildung von Rußvorläufern wie Ethylen und Propylen aufgrund thermischer Zersetzung in homogenen Gasphasenreaktionen. Beginnend bei $C/O = 0,8$ setzt bei niedrigen Volumenströmen eine zunehmende Bildung der α -Olefine ein. Diese verschiebt sich mit zunehmender Raumgeschwindigkeit am Katalysator hin zu kraftstoffreichen Eduktzusammensetzungen. Die Bildung weist bei $\dot{V} = 3$ SLPM zunächst einen Wendepunkt auf und erreicht ab einem Volumenstrom von 4 SLPM bis $C/O = 1,3$ eine nahezu konstante Steigung. Die Bildung von Ethylen und Propylen zeigt bei gegebenem Volumenfluss für alle betrachteten Zusammensetzungen von Brennstoff zu Sauerstoff die gleichen Verhältnisse von Propylen zu Ethylen. Bei kraftstoffreichen Produktzusammensetzungen mit $C/O = 1,3$ führt eine Verdopplung des Volumenstroms von 2 nach 4 SLPM und von 4 nach 6 SLPM jeweils

annähernd zu einer Verdoppelung der erreichten Ausbeuten an Ethylen bzw. Propylen. Dies weist darauf hin, dass die thermische Zersetzung von der Verweilzeit in der heißen Zone des Reaktionsrohres abhängt und eine höhere Menge Edukt zersetzt wird.

Die Bildung von Methan folgt dem allgemeinen Verlauf der in Folge thermischer Zersetzungsprozesse gebildeten Kohlenwasserstoffe wie Ethylen und Propylen. Es tritt ein Wendepunkt der Methanbildung bei dem Minimum der Wasserbildung bei $C/O = 1,1$ auf. Das Auftreten dieses Wendepunktes kann unter anderem einem steigenden Beitrag der Wasserdampfreformierung (Gl. 2.2) aufgrund zunehmender Reaktortemperaturen und der leichten Zunahme von Wasser im Produktgasgemisch bei kürzeren Kontaktzeiten zugeschrieben werden.

Zusammenfassend ist zu den Untersuchungen zur Variation der Kontaktzeit festzustellen, dass die experimentellen Ergebnisse qualitativ interpretiert und verstanden werden können. Für eine vollständige Quantifizierung der Einflüsse der Thermodynamik, des Strömungs- und Temperaturfeldes am Katalysator und der komplexen Reaktionskinetik unterschiedlicher Prozesse auf die CPOX ist jedoch eine Modellierung und Simulation des Reaktionsgeschehens erforderlich. Durch die Erfassung einer Vielzahl von Messpunkten ist die Modellierung der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe erstmals auf Basis hinreichend vieler Strömungsgeschwindigkeiten und Luft/Brennstoff-Gemische möglich.

6.3 Einfluss der Zelldichte des Katalysators

Abbildung 6.6 zeigt die ermittelten wasserstoff- und kohlenstoffbezogenen Ausbeuten von Wasserstoff, Methan sowie der Summe aller Kohlenwasserstoffe bei Verwendung von Reformierungskatalysatoren unterschiedlicher Kanaldichte. Die Katalysatoren besitzen die gleiche Formulierung (Rhodium auf Al_2O_3 Washcoat) unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Zelldichte sowie der Rhodiumbeladung. So ist beim Katalysator „Rh 900 cpsi“ der Durchmesser eines monolithischen Einzelkanals bei einer gegebenen Kanaldichte von 900 cpsi (139 Zellen/cm^2) um ca. 20 % kleiner als bei dem Katalysator der Fa. Delphi mit einer Zelldichte von 600 cpsi (93 Zellen/cm^2). Zudem beträgt die Edelmetallbeladung des „Rh 900 cpsi“ mit $1,48 \text{ mg/cm}^3$ 35 % des Katalysators „Rh 600 cpsi“ mit $4,23 \text{ mg/cm}^3$. Nähere Spezifikationen der monolithischen Wabenkörper können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen bis $C/O < 1,1$ zeigen beide Katalysatoren trotz unterschiedlicher Zelldichten identische Ausbeuten für alle beobachteten Produkte. Bei beiden

Katalysatorsystemen wird ein vollständiger Umsatz des Kraftstoffes erreicht. Es sind keine höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas nachweisbar. Ab einem Verhältnis von $C/O > 1,1$ nimmt der Anteil der in heterogen-katalysierten Prozessen gebildeten Hauptprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei dem Katalysator mit dem größeren Kanaldurchmesser geringfügig ab. Im Gegensatz ist ein leichtes Ansteigen der Ausbeute höherer Kohlenwasserstoffe sowie von Methan zu beobachten. Dies ist einem Durchbruch des Edukts beziehungsweise deren thermischen Zersetzungsprodukten zuzuordnen. Ein Unterschied in der Bildung der Zersetzungsprodukte Ethylen und Propylen ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festzustellen.

Der Vergleich der beiden monolithischen Katalysatoren unterschiedlicher Zelldichte verdeutlicht, dass der Umsatz der Edukte in der katalytische Partialoxidation unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen im Wesentlichen durch die Diffusion der Edukte zur Kanalwand limitiert ist. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten findet die Reaktion im Wesentlichen innerhalb der ersten Millimeter des Einzelkanals statt. Aus diesem Grund treten zwischen den Katalysatoren „Rh 600 cpsi“ und „Rh 900 cpsi“ trotz unterschiedlichem Durchmesser des Einzelkanals beziehungsweise unterschiedlicher Rhodiumbelastung keine Unterschiede im deren Reaktionsverhalten auf. Unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen spielen Gasphasenreaktionen sowie Transportprozesse zur Kanalwand eine zunehmende

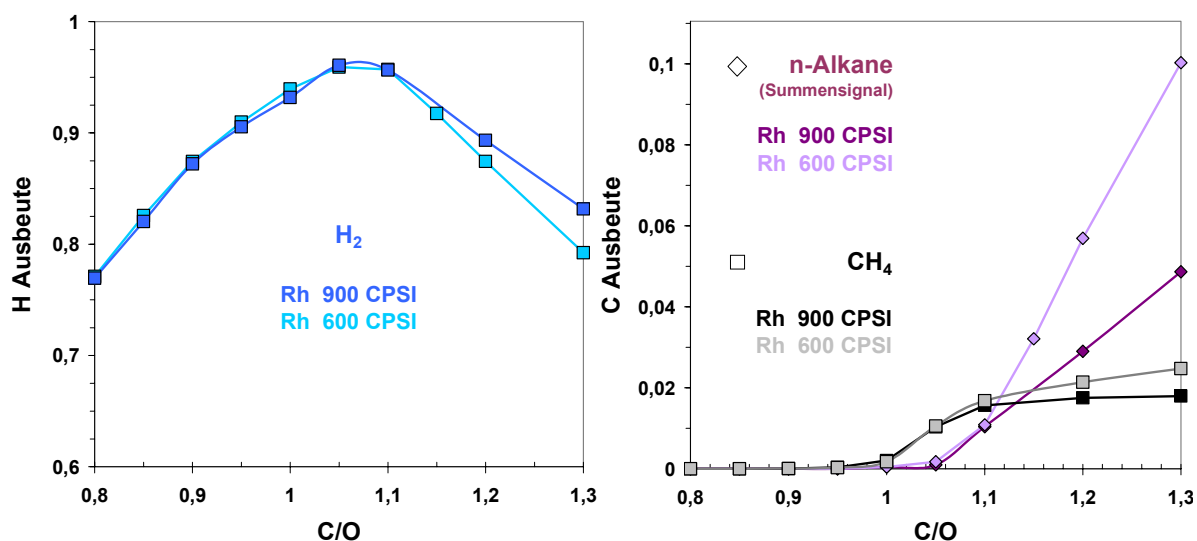


Abbildung 6.6: Wasserstoff- und kohlenstoffbezogene Ausbeuten an Wasserstoff, Methan, sowie n-Alkanen bei der CPOX von i-Oktan bei Variation der Zelldichte des Wabenkörpers.

Rolle. Dadurch wirkt sich der geringere Kanaldurchmesser positiv auf den Umsatz der Edukte in heterogenen Prozessen aus. Zu einer weiteren Evaluierung des Einflusses des Stofftransports und dessen Quantifizierung wird eine numerische Simulation der monolithischen Wabenkörpers empfohlen.

6.4 Instationäre Untersuchungen

Die zeitaufgelöste Untersuchung der CPOX von Kraftstoffen erlaubt deren Betrachtung unter Variation der Eingangsbedingungen. Dabei liefern insbesondere der Wechsel und der Übergang zwischen unterschiedlichen stationären Zuständen wichtige Hinweise zur Lösung reaktionskinetischer und mechanistischer Fragestellungen. Abbildung 6.7 zeigt so genannte Mager/Fett-Wechsel der Katalysatoren „Rh 600 cpsi“ und „Rh 900 cpsi“, bei denen in regelmäßigen Intervallen zwischen den Betriebspunkten $C/O = 0,8$ („mager“ – kraftstoffarm) und $C/O = 1,2$ („fett“ – kraftstoffreich) gewechselt wird. Aufgrund der höheren Reaktionswärme durch den stärkeren Einfluss der Totaloxidation bei Sauerstoffüberschuss beträgt die Temperaturdifferenz zwischen beiden Betriebspunkten 280 °C . Während die Temperatur des monolithischen Katalysatorsystems durch die thermische Trägheit im Verlauf mehrerer Minuten auf die neue stationäre Betriebstemperatur abklingt beziehungsweise ansteigt, reagiert die Kinetik der katalytischen Partialoxidation und der thermischen Zersetzung des Brennstoffs innerhalb von Millisekunden auf das anliegende Temperaturfeld. Aus diesem Sachverhalt lässt sich aus transienten Mager/Fett-Wechseln der Einfluss der Temperatur auf wichtige chemische Prozesse ableiten. In der technischen Praxis ist dies insbesondere während des Zündens des Reaktionsgemisches am Katalysator oder dem Übergang zwischen Betriebszuständen, beispielsweise bei Laständerungen von hohem Interesse [6, 157]. Gegenwärtig existieren lediglich Veröffentlichungen zu transienten Mager/Fett-Wechseln der CPOX von Methan an mit Rhodium beschichteten Schwämmen. Für höhere Kohlenwasserstoffe, bei denen neben der Bildung der Produkte der Partial- sowie Totaloxidation zusätzlich die Entstehung von Methan und anderen thermischen Zersetzungsprodukten auftritt, liegen keine publizierten Vergleichswerte vor.

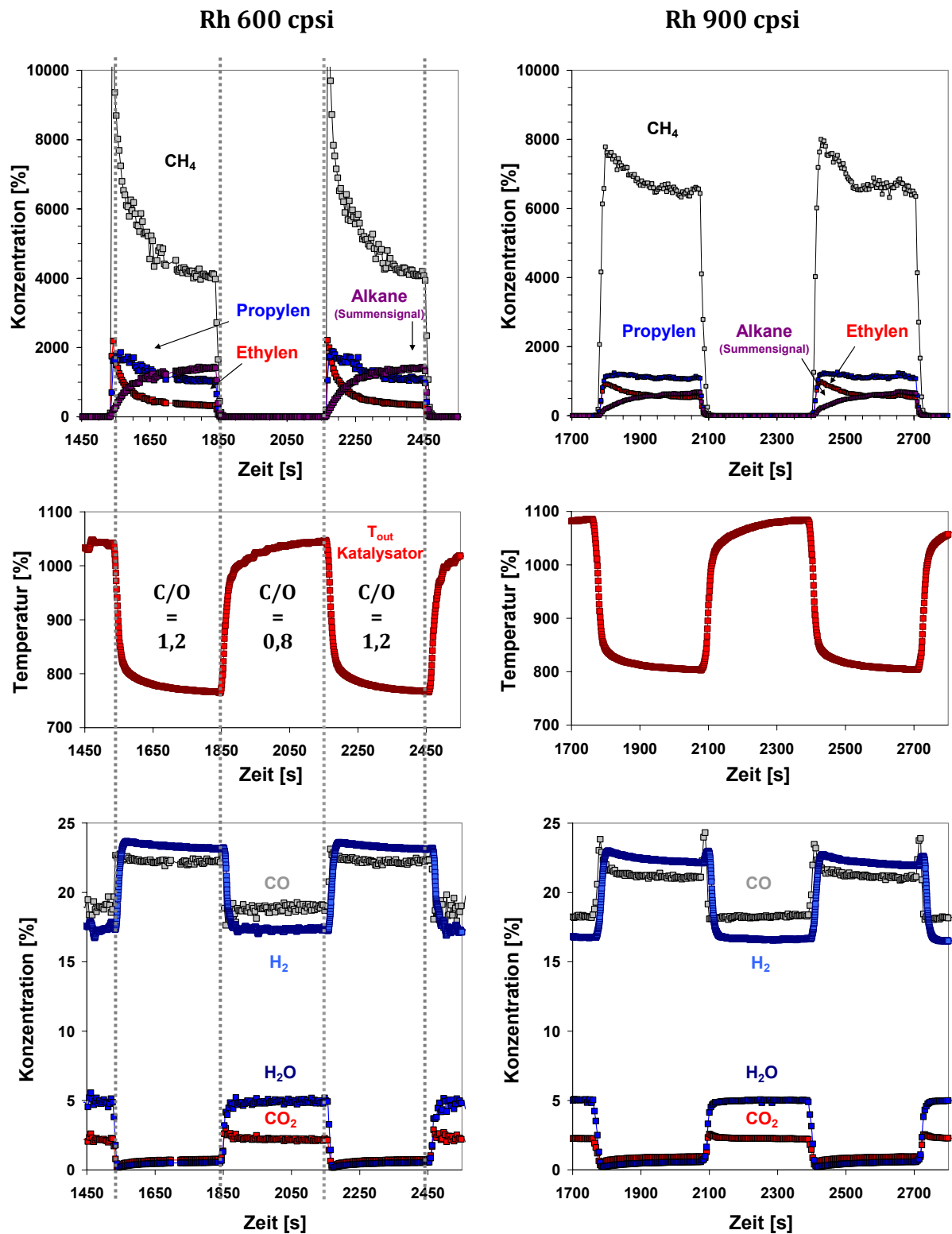


Abbildung 6.7: Untersuchung transientser Eingangsbedingungen bei der CPOX von i-Oktan. Mager-Fett-Wechsel zwischen $C/O = 0,8 - 1,2$; Taktdauer: 5 Minuten pro Zustand. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 85.000 h^{-1} [119].

Tabelle 6.1: Ermittelte Zeitkonstanten der Temperatur am Katalysatoraustritt, sowie der Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeiten der betrachteten Kohlenwasserstoffe.

	Rh 600 cpsi			Rh 900 cpsi		
	τ [s]	$\bar{x}$ [s]	R^2	τ [s]	$\bar{x}$ [s]	R^2
Thermische						
Zeitkonstante	16,81	$\pm 0,32$	0,97	18,34	$\pm 0,34$	0,98
Methan	61,49	$\pm 4,29$	0,95	71,90	$\pm 7,25$	0,91
Ethylen	39,03	$\pm 0,93$	0,99	66,67	$\pm 2,66$	0,98
Propylen	106,4	$\pm 14,81$	0,91	97,00	$\pm 32,02$	0,69
n-Alkane	- 65,1	$\pm 1,70$	0,99	- 82,53	$\pm 2,64$	0,99

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass beim Übergang zwischen den Betriebspunkten $C/O = 0,8$ und $C/O = 1,2$ keine Hysterese auftritt und im System innerhalb einer Abweichung von $\Delta T = \pm 3$ K am Ende eines Intervalls erneut die gleichen Temperaturen beim Abklingen/Ansteigen erreicht werden. Tabelle 6.1 nennt die ermittelten thermischen Zeitkonstanten sowie die Zeitkonstanten der Bildung beziehungsweise des Zerfalls der Spezies beider betrachteter Systeme. Dabei ist die thermische Zeitkonstante τ als die Zeitspanne definiert, in der die Temperatur des Systems auf den Bruchteil $1/e$ der Ausgangstemperatur abgeklungen ist. Die Datenanalyse erfolgte mithilfe des Programms OriginPro 8G (Fa. OriginLab Corporation, US). Die in heterogen katalysierten Prozessen gebildeten Reaktionsprodukte H_2 und CO , sowie H_2O und CO_2 weisen aufgrund thermodynamischer Einflüsse innerhalb der ersten Sekunden nach dem Wechsel der C/O Verhältnisse einen Trend hin zu einem leichten Überspringen auf. Beim Übergang von hohen zu niedrigen Temperaturen ($C/O = 0,8 \rightarrow 1,2$) wird die exothermere Totaloxidation bevorzugt. Inverses gilt für den Übergang von niedrigen zu hohen Temperaturen ($C/O = 1,2 \rightarrow 0,8$). Ein analoger Einfluss der Thermodynamik tritt bei der Zündung des Reaktionsgemisches am Katalysator auf, bei der aufgrund der niedrigen Anfangstemperaturen eine verstärkte Bildung von Totaloxidationsprodukten zu verzeichnen ist.

Eine für die reaktionstechnische Anwendung bedeutsame Beobachtung stellt die im Vergleich zum Umschlag der heterogen gebildeten Produkte H_2 , CO , H_2O und CO_2 um 16 – 20 Sekunden

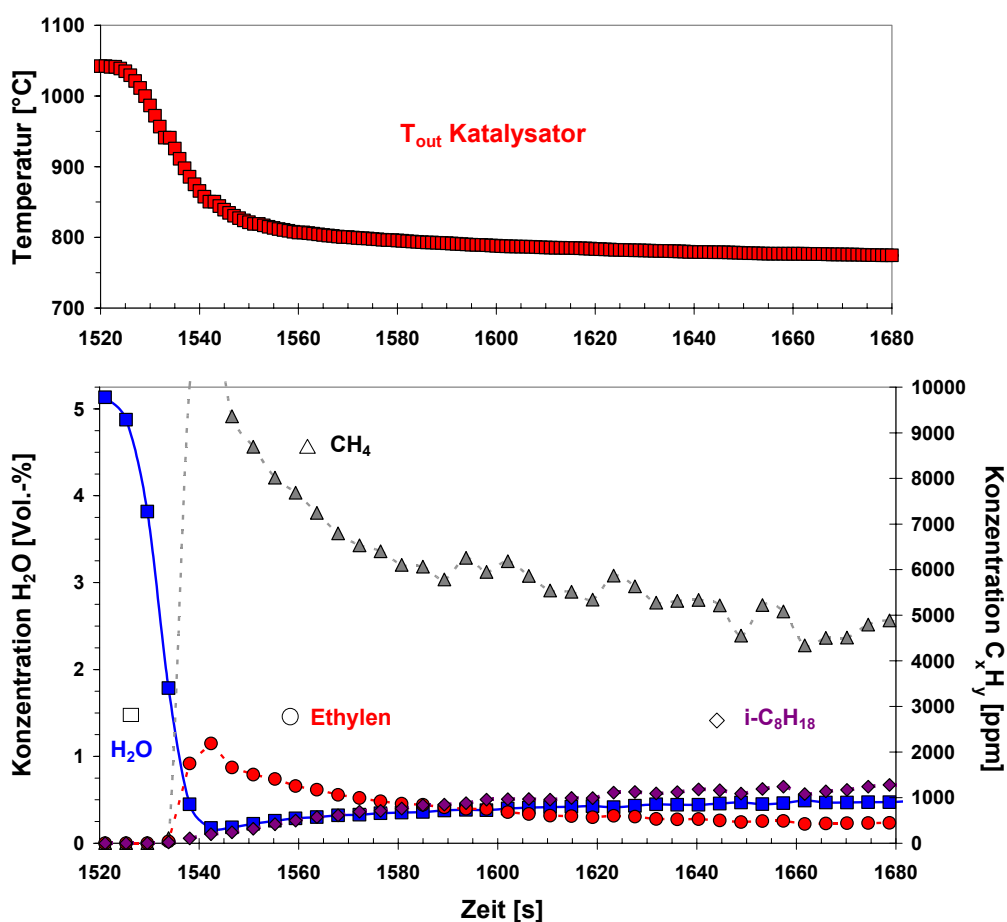


Abbildung 6.8: Konzentrationen von Wasser und Kohlenwasserstoffe während dem Wechsel von kraftstoffarmen (heißen) zu kraftstoffreichen (kälteren) Betriebsbedingungen [119].

verzögerte Bildung der betrachteten Zerfallsprodukte CH_4 , C_2H_4 und C_3H_7 beim Wechsel zu kraftstoffreichen Bedingungen dar (Abb. 6.8). Das lokale Minimum der Wasserkonzentration, fällt mit der thermischen Zeitkonstante des Systems zusammen. Anschließend wird ein gemeinsames, langsames Ansteigen der Konzentrationen von Wasser und *i*-Oktan verzeichnet. Diese Beobachtung ist auf den zunächst vollständigen Abbau der Kohlenwasserstoffe im Zuge der stark endothermen Wasserdampfreformierung bei den anfänglich hohen Temperaturen von 850 bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ zurückzuführen. Gegenläufig zu dem allmählichen Ansteigen der Konzentration des Kraftstoffes im Produktgas nehmen die Konzentrationen der in thermischen Zersetzungsprozessen gebildeten Kohlenwasserstoffe Ethylen und Propylen mit abnehmender Temperatur bei kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen langsam ab. Dies ist neben dem erwähnten schwindenden Einfluss der Wasserdampfreformierung auf den

verringerten Umsatz des Kraftstoffs in Pyrolyseprozessen bei sinkenden Temperaturen zurückzuführen. Durch eine Ausnutzung dieser Beobachtung lassen sich beispielsweise Mischungsprobleme in technischen Reaktoren optimieren, bei denen gegenwärtig durch das kurzfristige Anfeuchten des Eduktgemisches die vermehrte Bildung von Rußvorläufern Probleme bereitet [67].

Der Wechsel zu kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen zeigt ferner die hohe Temperaturabhängigkeit der homogenen Gasphasenreaktionen auf. Zudem bestätigen die unterschiedlichen Krümmungen der Konzentrationsprofile von Methan, Ethylen und Propylen deren Bildung über unterschiedliche Reaktionspfade mit verschiedenen Bildungsgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 6.1). Ein Vergleich zwischen monolithischen Wabenkörpern mit 500 μm (900 cpsi) und 600 μm (600 cpsi) Kanaldurchmesser offenbart ferner auch einen Einfluss des Stoff- und Wärmetransports in der Gasphase. Generell kann durch eine Auftragung der zeitlichen Änderung der Stoffmenge in Abhängigkeit der Temperatur in der Arrhenius Form [$\ln(\Delta \dot{n})$ vs. $1/T$] eine quantitative Informationen wie die scheinbare Aktivierungsenergie der globalen Bildungsgeschwindigkeiten einzelner Spezies ermittelt werden. Für eine weiterführende Interpretation ist jedoch eine hohe Genauigkeit bei der Zuordnung der Konzentrationsänderung zu der gegebenen Reaktionstemperatur notwendig. Insbesondere die mit einem starken Gradienten behafteten Reaktionstemperatur, sowie der logarithmische Eingang der Konzentrationsänderung machen dies erforderlich. Da jedoch die Verzugszeit zwischen der Änderung des Brennstoffstromes und dem Messgerät ca. 6 Sekunden beträgt, sowie die zeitliche Auflösung des Spektrometers für ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis bei 4 Sekunden liegt, ist eine Zuordnung zu ungenau und bedarf weiterer Optimierung.

7 Katalytische Partialoxidation einzelner Kraftstoffkomponenten

In einer Serie von Experimenten wurde der Einfluss der chemischen Struktur höherer Kohlenwasserstoffe auf deren Umsatz in der katalytischen Partialoxidation untersucht. Im Fokus standen dabei die Bedeutung des Aufbaus des Kohlenstoffgerüsts, der Kettenlänge, sowie die Anwesenheit von Seitenketten in cyclischen Systemen [158]. Der entwickelte Versuchsaufbau erlaubt erstmals einen systematischen Zugang zu dieser Fragestellung durch die Untersuchung und den Vergleich einer Mehrzahl von Kraftstoffkomponenten unter definierten Randbedingungen. Zur Untersuchung der Auswirkung des strukturellen Aufbaus wurde die Reformierung von i-Hexan, Cyclohexan, Benzol und 1-Hexen betrachtet. Der Einfluss der Kettenlänge ist in einer Serie von Experimenten mit n-Alkanen steigender Länge von n-Hexan bis n-Dodecan evaluiert worden. Die Auswirkung der Anwesenheit einer Seitenkette in cyclischen Systemen im Rahmen der katalytischen Partialoxidation wurde anhand der methyl-substituierten Derivate Methylcyclohexan und Toluol untersucht.

7.1 C₆-Komponenten

Kraftstoffe bestehen aus einer großen Vielzahl von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur. Eine Möglichkeit zu einem systematischen Vergleich bietet die Betrachtung von Kohlenwasserstoffen mit gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen, aber unterschiedlicher Struktur. Dadurch ist die Dosierung des gleichen molaren Brennstoffstroms für ein gewähltes C/O Verhältnis bei gegebener Kontaktzeit am Katalysator möglich. Zu diesem Zweck wurde die CPOX von n-Hexan, i-Hexan, Cyclohexan, 1-Hexen und Benzol untersucht. Abbildung 7.1 zeigt

die wasserstoffbezogene Ausbeute bezüglich der Produkte der Partialoxidation und Totaloxidation, sowie der im Produktgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass sich die eingesetzten C₆-Kohlenwasserstoffe merklich hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens voneinander unterscheiden. Zwar bleibt der generelle Trend der Zunahme der Totaloxidation unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen, sowie die thermische Zersetzung bei zunehmendem Kraftstoffüberschuss erhalten. Allerdings weisen die betrachteten Referenzkohlenwasserstoffe Unterschiede in dem Ausmaß der Selektivität der Produkte, sowie in der Lage und der Intensität des Maximums der Synthesegasproduktion auf. Insbesondere die Anwesenheit einer Doppelbindung, beziehungsweise eines aromatischen Systems führt bei Sauerstoffüberschuss zu einer deutlichen Absenkung der Ausbeute der Partialoxidationsprodukte zugunsten der Produkte der Totaloxidation. So wird für 1-Hexen bei C/O = 0,8 eine Ausbeute von $Y_{H_2}^H = 0,69$, für Benzol von $Y_{H_2}^H = 0,6$ erreicht. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe i-Hexan und Cyclohexan weisen im Hinblick auf die Produkte der Partial- und Totaloxidation unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen geringfügig voneinander abweichende Ausbeuten auf. Sie bewegen sich in einem Bereich um $Y_{H_2}^H = 0,8$ bei C/O = 0,8 und $Y_{H_2}^H = 0,95$ bei C/O = 1,05, und zeigen geringfügige Unterschiede bezüglich Maxima und Verlauf der Ausbeute der Hauptprodukte.

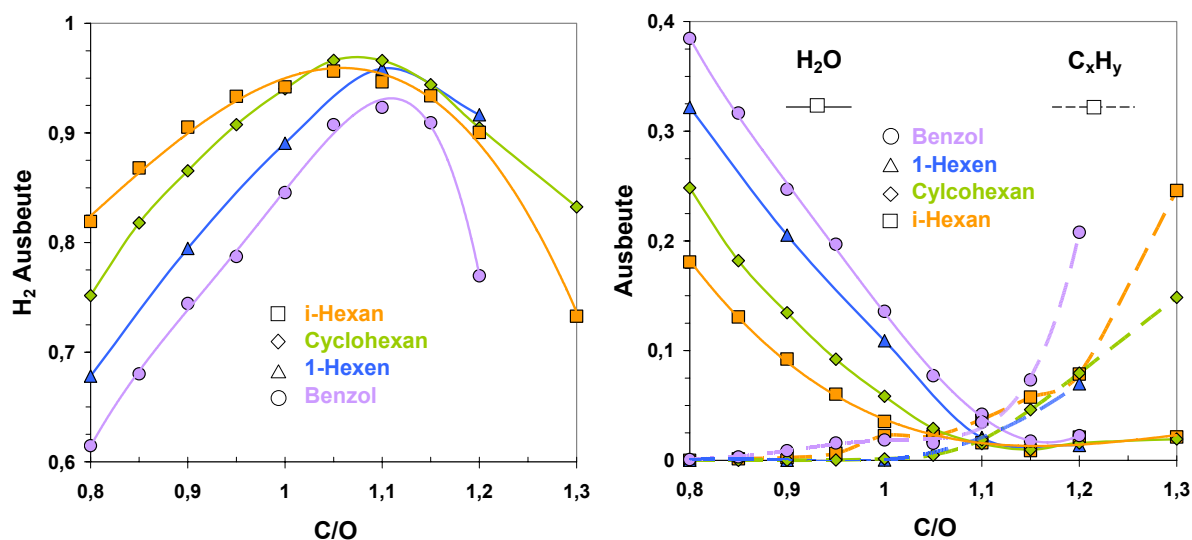


Abbildung 7.1: Wasserstoffbezogene Ausbeute an H₂, H₂O, sowie Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher C₆-Referenzkraftstoffe. C_xH_y enthält alle thermischen Zersetzungsprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt [158].

Um den Punkt der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung erreichen alle C_6 -Kohlenwasserstoffe vergleichbare Wasserstoffausbeuten um $Y_{H_2}^H = 0,92 \%$. Die Lage und Ausprägung des Maximums der Synthesegasproduktion der untersuchten C_6 -Referenzkraftstoffe variiert im Bereich zwischen $C/O = 1,0 - 1,15$ und wird unter anderem von dem zusätzlichen Beitrag der Wasserdampfreformierung unter den gegebenen Bedingungen bestimmt. Je nach eingesetztem Kohlenwasserstoff wird dieser nach dem Überschreiten der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung weiterhin mit gebildetem Wasser unter Bildung von CO und H_2 umgesetzt. Dadurch tritt das Maximum der Synthesegasproduktion nicht bei dem gleichen C/O Verhältnis wie das Minimum der Totaloxidation auf. Vielmehr deckt sich dieses mit dem Einsetzen des Durchbruchs von Kohlenwasserstoffen, die am Rektorausgang verfolgt werden können. Diese Aussagen stehen im Einklang mit den transienten Untersuchungen von *i*-Oktan (Kapitel 6.4), sowie den Erkenntnissen orts aufgelöster Profilmessungen bei der CPOX von Methan [51].

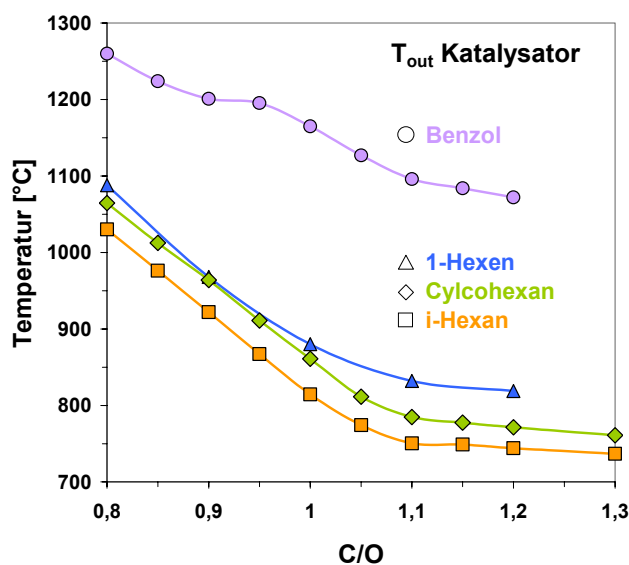


Abbildung 7.2: Erzielte Temperaturen am Katalysatoraustritt beim Umsatz unterschiedlicher C_6 -Kohlenwasserstoffe.

Die erzielten Temperaturen am Katalysatoraustritt steigen mit abnehmendem C/O -Verhältnis bei Sauerstoffüberschuss für alle betrachteten Brennstoffe aufgrund des zunehmenden Anteils der exothermen Totaloxidation stark an (Abb. 7.2). Bei dem Umsatz von Benzol werden Temperaturen erreicht, die die der anderen C_6 -Kohlenwasserstoffe um über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ überschreitet. Der Verlauf der Temperaturprofile resultiert zum einen aus der auftretenden

Selektivität zur Partial- bzw. Totaloxidation und zum anderen aus der Reaktionsenthalpie der untersuchten Stoffe (Tabelle 7.1). Aufgrund der wesentlich höheren Exothermie der Totaloxidation, zeigen die Stoffe mit hoher Neigung zur Bildung von Wasser die höchsten Temperaturen. Um den Punkt der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung weisen alle untersuchten Referenzkraftstoffe eine vergleichbare Ausbeute an Wasserstoff und Wasser auf ($Y_{H_2}^H \approx 92\%$, $Y_{H_2O}^H \approx 5\%$). Die zu beobachtenden Abweichungen der gemessenen Temperaturen am Katalysatoraustritt ergeben sich aus dem unterschiedlichen Betrag der Reaktionsenthalpie der CPOX der eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Da der Term der Bildungsenthalpie der Produkte für alle C_6 -Referenzkraftstoffe die gleiche Größe aufweist ($H_f^0(H_2) = 0$), wird der Wert der Reaktionsenthalpie durch die Unterschiede in der Bildungsenthalpie der Edukte bestimmt. Diese ist sowohl für den ungesättigten Kohlenwasserstoff 1-Hexen, als auch für Benzol deutlich höher als bei den aliphatischen Referenzkraftstoffen. Es resultieren höhere Reaktionstemperaturen bei vergleichbarer Selektivität zur Totaloxidation. Für kraftstoffreiche Reaktionsbedingungen mit $C/O > 1,1$ sinkt die Reaktionstemperatur für alle untersuchten Stoffe langsam ab, da aufgrund der Limitierung der exothermen Reaktionen durch Sauerstoff keine weitere Reaktionswärme erzeugt wird.

Mit zunehmendem Sauerstoffmangel tritt eine zunehmende thermische Zersetzung nicht umgesetzten Brennstoffs auf. Dies kann anhand der Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Acetylen, Ethylen, Propylen, sowie einer zunehmenden Abscheidung von Ruß im Reaktionsrohr verfolgt werden (Abb. 7.3). Die Untersuchungen zeigen, dass das Spektrum der auftretenden thermischen Zerfallsprodukte durch den Zerfall des eingesetzten Brennstoffs geprägt wird und stark von dessen Struktur abhängt. Im Allgemeinen tritt die Zersetzung der höheren Kohlenwasserstoffe unter kraftstoffreichen Prozessbedingungen in der Gasphase erst

Tabelle 7.1: Standardreaktionsenthalpien der partiellen und totalen Oxidation der betrachteten Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoff	$\Delta_R H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_R H^0$ [kJ/mol]
	Partialoxidation	Totaloxidation
Benzol	- 746,1	- 3169,4
1-Hexen	- 621,2	- 3769,9
Cyclohexan	- 539,2	- 3687,9
i-Hexan	- 496,2	- 3886,8

nach dem vollständigen Umsatz von Sauerstoff in heterogen katalysierten Oberflächenprozessen auf. Zur Interpretation der Entstehung der erzeugten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe können Studien zur unvollständigen Oxidation von Kraftstoffen in Verbrennungsmotoren oder der Pyrolyse von Naphtha herangezogen werden. Dort werden unter vergleichbaren Bedingungen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und einem Mangel bzw. dem Ausschluss von Sauerstoff zersetzt. Es zeigt sich, dass cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Benzol im Gegensatz zu den linearen und unverzweigten Kohlenwasserstoffen n-Hexan, i-Hexan und 1-Hexen keine kurzkettigen α -Olefine erzeugen [159,160]. Vielmehr neigen cyclische Kohlenwasserstoffe über Dehydrierung und Kondensation zu polyaromatischen Systemen zu einer verstärkten Rußbildung stromabwärts hinter dem Katalysator. Dies lässt sich qualitativ insbesondere in Studien zum Rußabbrand mittels *temperaturprogrammierter Oxidation* (TPO) nachweisen. Lineare und verzweigte Kohlenwasserstoffe zeichnen sich hingegen unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen durch einen Abbau der linearen Kette zu überwiegend kurzkettigen α -Olefinen wie Ethylen und Propylen aus [147,161,162]. Diese gehen aus β -Hydrideliminierungen und homolytischen C-C Bindungsspaltungen bei hohen Temperaturen hervor. Im Allgemeinen ist der Anteil der kurzkettigeren Spezies dominierend, so dass mehr Ethylen als Propylen im Produktgas aufzufinden ist. Aufgrund der Stabilisierung von

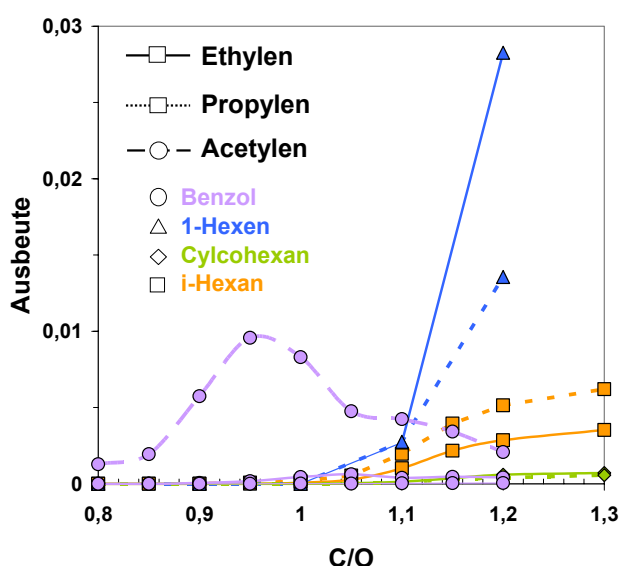


Abbildung 7.3: Kohlenstoff bezogene Ausbeute an Ethylen, Propylen und Acetylen beim Umsatz unterschiedlicher C₆-Kohlenwasserstoffe.

Zwischenstufen kann beim thermischen Zerfall verzweigter Kohlenwasserstoffe wie i-Hexan entgegen dieser Tendenz ein abweichendes Produktspektrum vorgefunden werden (i-Oktan, siehe Kapitel 6.1). Alkene weisen im Vergleich zu den Alkanen eine verstärkte Bildung kurzkettiger α -Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen auf [144]. Die erhöhte Bildungsgeschwindigkeit ist auf die Stabilisierung radikalischer Ladung in α -Stellung zur Doppelbindung bei dem homolytischen C-C Bindungsbruch als Kettenstart des thermischen Zerfalls zurückzuführen [163]. Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff dessen Bildung in Folge thermischer Zersetzung bei Sauerstoffüberschuss in der CPOX beobachtet werden kann. Seine Entstehung ist zwar thermodynamisch bei kraftstoffreicher Zusammensetzung der Reaktanten, wie sie unter anderem am Ende eines monolithischen Einzelkanals auftreten, begünstigt. Hierfür werden jedoch sehr hohe Temperaturen benötigt, wie sie nur unter sauerstoffreichen Bedingungen aufgrund der Totaloxidation des Kraftstoffs gegeben sind. Für andere Brennstoffe tritt die Bildung von Acetylen erst unterhalb von $C/O = 0,8$ auf.

7.2 N-Alkane unterschiedlicher Kettenlänge

Kraftstoffe sind Gemische von Kohlenwasserstoffen mit einer breiten Verteilung der Kettenlänge und weisen daher eine hohe Siedebreite von bis zu 150 K auf. Zur Erforschung des Einflusses der Kettenlänge bei gegebener Struktur wurden lineare Alkane zwischen n-Hexan ($T_{\text{Sdp}} = 69\text{ °C}$) und n-Dodecan ($T_{\text{Sdp}} = 216\text{ °C}$) untersucht. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an Kohlenstoffatomen muss zur Wahrung gleicher C/O Verhältnisse mit steigender Kettenlänge eine geringere molare Menge Kraftstoff dosiert werden um Kontaktzeit und Verdünnung konstant zu halten. Zudem werden mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette eine größere Zahl gasförmiger Reaktionsprodukte gebildet, woraus zum einen höhere Volumenströme und zum anderen höhere relative Konzentrationen der Produktspezies resultieren. Aus diesem Grund nimmt für die Vergleichbarkeit einer Serie von Experimenten die Bedeutung der wasserstoff- bzw. der kohlenstoffbezogenen Ausbeute aus einer gegebenen Kraftstoffmenge zu.

Die durchgeführten Experimente zeigen auf, dass die Ausbeuten bezüglich der Total- und Partialoxidationsprodukte für alle betrachteten linearen Kohlenwasserstoffe innerhalb eines schmalen Bereiches verlaufen und sich nur geringfügig voneinander unterscheiden (Abb. 7.4). Alle n-Alkane erreichen das Maximum der Synthesegasbildung bei dem gleichen Verhältnis

von $C/O = 1,05$ mit $Y_{H_2}^H = 94,5\%$. Hieraus lässt sich ableiten, dass bei der heterogen katalysierten Stoffumwandlung aus einer gegebenen Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der n-Alkane immer das gleiche Verhältnisse der Reaktionsprodukte H_2 / H_2O bzw. CO / CO_2 entsteht. Dieses Ergebnis steht in starkem Kontrast zu den Untersuchungen der verschiedenen C_6 -Kohlenwasserstoffe, bei der die erzielte Ausbeute stark mit dem eingesetzten Brennstoff variiert.

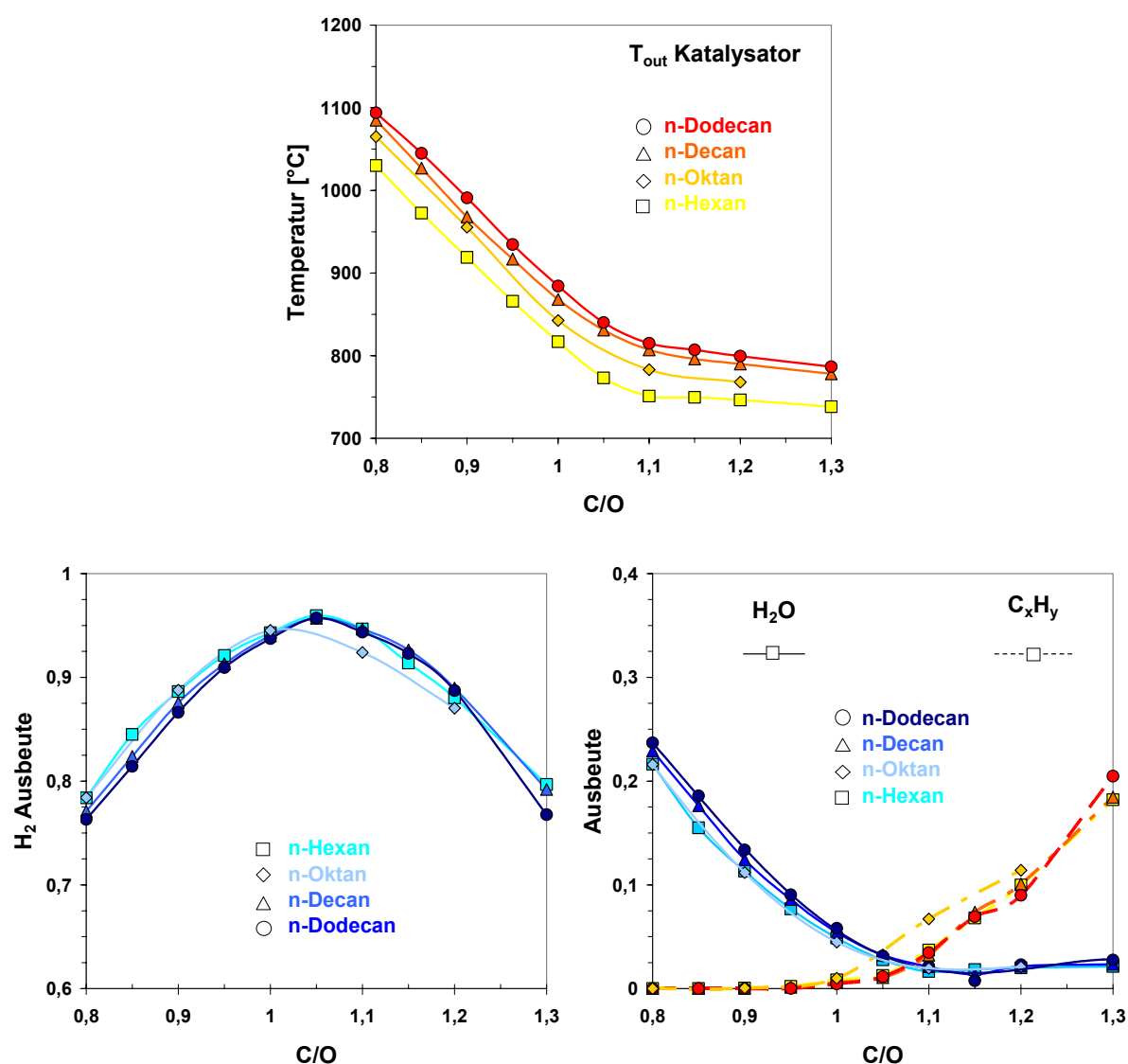


Abbildung 7.4: Wasserstoffbezogene Ausbeute an H_2 , H_2O , sowie an Kohlenwasserstoffen beim Umatz unterschiedlicher linearer Alkane (unten). C_xH_y enthält alle thermischen Zersetzungsprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt. Erzielte Temperatur am Katalysatoraustritt (oben).

Aufgrund analoger Ausbeuten weisen auch die Temperaturprofile der n-Alkane den gleichen Verlauf auf, sind aber durch die mit steigender Kettenlänge zunehmende molare Standardreaktionsenthalpie zu höheren Temperaturen hin parallel verschoben. Diese Temperaturzunahme überwiegt den Effekt der Abnahme der Brennstoffmenge, die erforderlich ist, um bei steigender Anzahl von Kohlenstoffatomen ein gleiches C/O Verhältnis einzustellen. Trotz der deutlichen Temperaturerhöhung ist im Gegensatz zu den Experimenten mit i-Oktan und Surrogaten keine Rückkopplung des Temperaturfeldes mit der Wasserdampfpreformierung, bzw. der Wassergas-Shift-Reaktion festzustellen.

Mit steigender Kettenlänge nimmt unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen ($C/O > 1,1$) die Tendenz zur Bildung von Wasserstoff geringfügig zugunsten einer steigenden Bildung kurzkettiger α -Olefine ab (Abb. 7.5). Dies ist auf die abnehmende thermische Stabilität langkettigerer Alkane aufgrund einer sinkenden Schwellentemperatur für homogene Gasphasenreaktionen zurückzuführen. Es kann beobachtet werden, dass die Entstehung kurzkettiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe das Produktspektrum bei thermischer Zersetzung dominiert. Ferner weisen bei den betrachteten C/O Verhältnissen die α -Olefine Ethylen und Propylen die gleichen Verhältnisse der Ausbeuten auf. Dies ist auf den gemeinsamen Zerfallsmechanismus höherer Alkane zurückzuführen, der zu einem

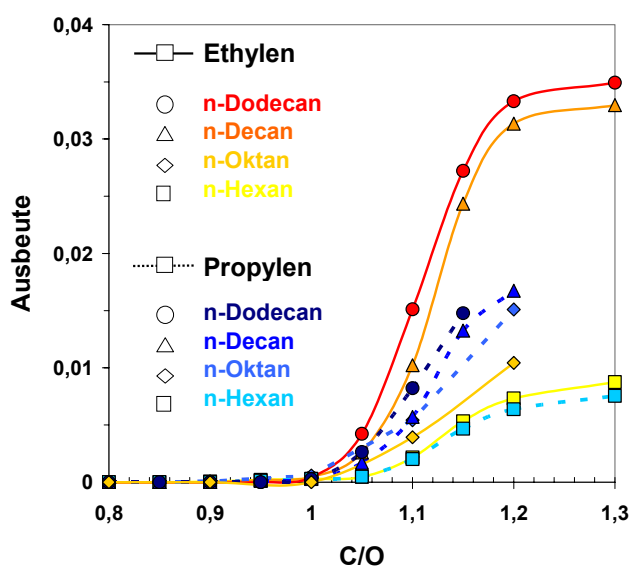


Abbildung 7.5: Kohlenstoffbezogene Ausbeute an Ethylen, Propylen beim Umsatz der untersuchten linearen Alkane.

einheitlichen Fragmentierungsmuster für die untersuchten Paraffine führt. Im Rahmen deren thermischen Zerfalls ist die Bildung kurzketziger Spezies bevorzugt, so dass stets mehr Ethylen als Propylen gebildet wird [152]. Größere α -Olefine mit $C > 4$ sind nur noch in Spuren und am Rande der Nachweisgrenze des Gaschromatographen detektierbar.

Die verbesserte Auflösung des Reaktionsgeschehens der katalytischen Partialoxidation der n-Alkane wurde durch die Einhaltung definierter Randbedingungen ermöglicht. Insbesondere die Vermeidung von Gasphasenreaktionen vor dem Eintritt in den Katalysator war dabei von hoher Bedeutung. Gegenwärtig ist lediglich eine systematische Studie zur CPOX der n-Alkane in der Literatur verfügbar [164]. Dort erfolgte die Verdampfung der Kohlenwasserstoffe im Reaktionsrohr nach dem Einsprühen mittels einer Dieseleinspritzpumpe und anschließender Filmverdampfung bei 350 °C. Die Studie belegt einen analogen Verlauf der Ausbeuten der Hauptprodukte für die leichten Alkane um den Punkt der stöchiometrischen Synthesegasbildung. Allerdings lassen sich keine klaren Tendenzen innerhalb der homologen Reihe der n-Alkane bezüglich der gebildeten Produkte erkennen. Aufgrund der deutlich höheren Bildung von Wasser und Pyrolyseprodukten bei zunehmender Kettenlänge der n-Alkane in dieser Studie ist auf deren thermische Zersetzung in Gasphasenreaktionen zu schließen.

7.3 Cyclische Kohlenwasserstoffe

Zur Evaluierung des Einflusses von Seitenketten auf die katalytische Partialoxidation cyclischer Kohlenwasserstoffe wurden die methyl-substituierten Kohlenwasserstoffe Methylcyclohexan und Toluol untersucht und mit Cyclohexan und Benzol verglichen. Abbildung 7.6 zeigt die erzielten wasserstoffbezogenen Ausbeuten bezüglich der Produkte der Partial- und Totaloxidation.

Es kann festgestellt werden, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe einen geringen Einfluss auf die Entwicklung der Hauptprodukte ausübt. In Analogie zu den Experimenten zur Variation der Kettenlänge dominiert der Aufbau des Kohlenstoffgrundkörpers die Selektivität bezüglich der Partial- und Totaloxidation. Sowohl die Lage des Maximums, als auch der Verlauf der Ausbeuten weisen im Vergleich zu den anderen Referenzsystemen geringfügige Abweichungen auf. Beide Systeme zeigen einen Beginn des Durchbruches von

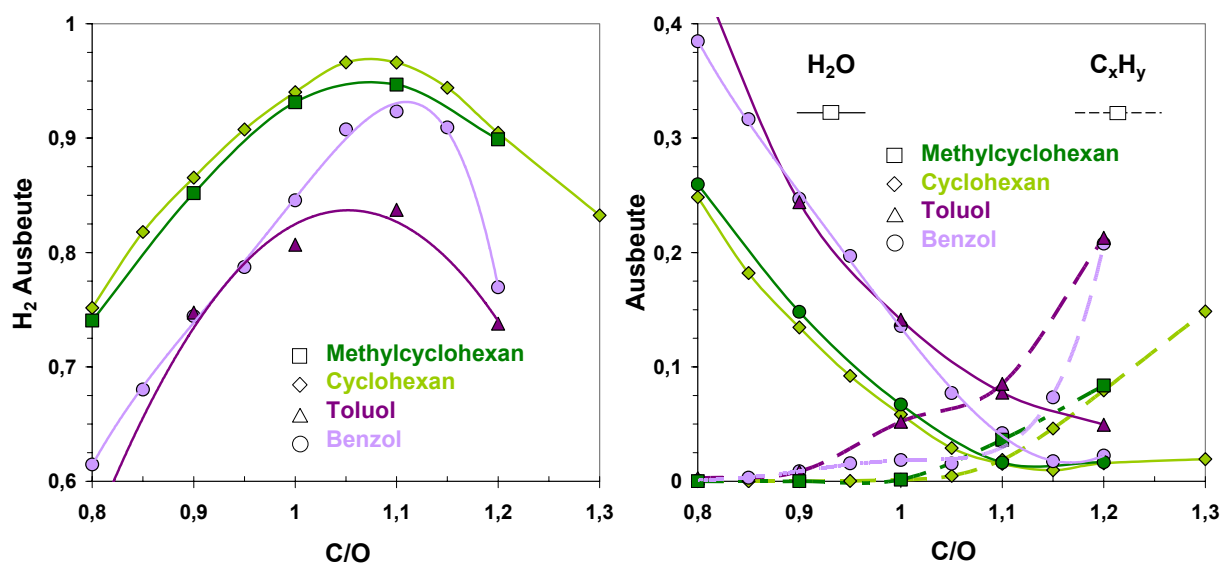


Abbildung 7.6: Wasserstoffbezogene Ausbeute an H_2 , H_2O , sowie C_xH_y beim Umsatz von Methylcyclohexan und Toluol im Vergleich zu deren Grundkörpern [158].

Kohlenwasserstoffen bei dem gleichen C/O Verhältnis. Dieses liegt bei Aromaten bei $C/O = 0,85$, sowie bei $C/O = 1,0$ für die Cycloalkane.

Abbildung 7.7 zeigt die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Im Rahmen der Zersetzung cyclischer Kohlenwasserstoffe bei kraftstoffreicher Eduktzusammensetzung sind keine α -Olefine am Reaktorausgang detektierbar. Es ist festzustellen, dass Acetylen als einziger Kohlenwasserstoff in bedeutendem Umfang im Verlauf der Reaktion am Reaktorausgang detektiert werden kann. Ferner ist anzumerken, dass Acetylen bei dem Vergleich aller untersuchter Kohlenwasserstoffe ausschließlich bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und dort bereits unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen auftritt. Dies ist auf die hohen Temperaturen zurückzuführen, die unter diesen Bedingungen beim Umsatz von aromatischen Systemen erreicht werden. Wie kürzlich in der Literatur am Beispiel von Methan berichtet wurde, kann die Bildung von Acetylen im Rahmen der CPOX der Rekombination von Methylradikalen in der Gasphase zugeordnet werden [165]. Dies erfordert jedoch Temperaturen von über $1300\text{ }^\circ\text{C}$, die im Falle der CPOX von Methan nur durch externe Heizleistung erreicht werden. Beim Umsatz aromatischer Kohlenwasserstoffe werden diese Temperaturen in der Oxidationszone am Katalysatoreinlass erreicht. Neben der Bildung von Acetylen, tritt zusätzlich Ethylen mit

Konzentrationen bis 50 ppm als weiteres Kopplungsprodukt auf. Die Kopplung der Methylradikale zu Acetylen verläuft über die Bildung von Ethylen als Zwischenschritt. Allerdings erfolgt die Abspaltung von Wasserstoff sehr schnell, so dass die Konzentration von Ethylen die von Acetylen um eine Größenordnung unterschreitet. Die gesteigerte Bildung von Acetylen beim Umsatz von Toluol ist auf die höhere Temperatur bei dessen Umsatz zurückzuführen, die aus dessen exothermerer Reaktionsenthalpie resultiert.

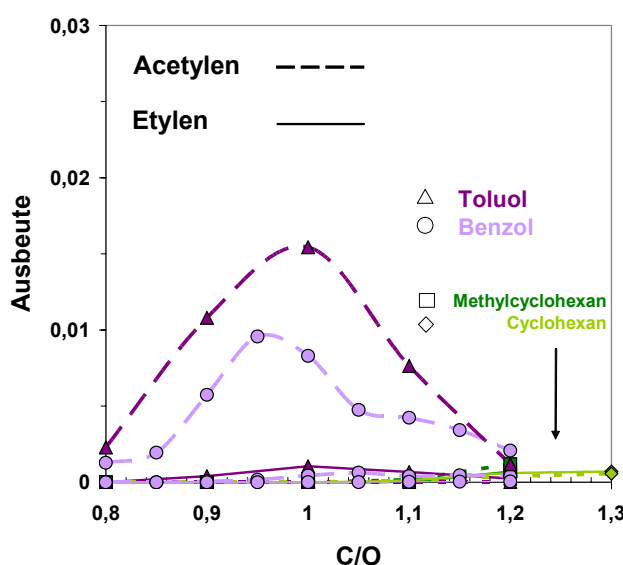


Abbildung 7.7: Kohlenstoffbezogene Ausbeute der Produkte der CPOX von Methylcyclohexan und Toluol im Vergleich zu deren Grundkörpern.

7.4 Schlussfolgerungen

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen belegen den maßgeblichen Einfluss der chemischen Struktur des eingesetzten Kohlenwasserstoffs auf die erzielten Ausbeuten im Verlauf der katalytischen Partialoxidation. Es konnte gezeigt werden, dass Unterschiede im grundlegenden Aufbau des Kohlenstoffgerüsts, sowie der Bindungsverhältnisse, in voneinander abweichendem Reaktionsverhalten resultieren. Die Variation der Kettenlänge oder die Beteiligung einer Seitenkette übt dagegen einen untergeordneten Einfluss auf den heterogen katalysierten Umsatz der Kohlenwasserstoffe aus.

So nimmt unter sauerstoffreicher Eduktzusammensetzung die Tendenz zur Totaloxidation bei Anwesenheit einer Doppelbindung und insbesondere eines aromatischen Systems im Brennstoff deutlich zu. Zwischen den verzweigten bzw. unverzweigten Alkanen sind im Rahmen der Messgenauigkeit geringere Unterschiede festzustellen. Die Lage und Ausprägung des Maximums der untersuchten Brennstoffe wird im Bereich zwischen $C/O = 1,0 - 1,2$ unter anderem von dem zusätzlichen Beitrag der Wasserdampfreformierung des Brennstoffs unter den gegebenen Bedingungen bestimmt. Ferner weisen Alkene im Vergleich zu Alkanen im Bereich leicht kraftstoffreicher Reaktionsbedingungen $C/O = 1,0 - 1,1$ einen merklich höheren, und Aromaten im Vergleich zu Alkanen einen geringeren Umsatz des Kraftstoffs auf. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu der Reaktivität der Kraftstoffe bei niedrigen Temperaturen in Gasphasenreaktionen. Hier weisen Aromaten eine kürzere, Alkene eine längere Zündverzugszeit als Alkane auf. Die Veränderung der Reaktivität lässt sich katalysierten Oberflächenreaktionen zuschreiben, für die die elektronischen Bindungsverhältnisse des Reaktanten bestimmend sind.

Die Produktion kurzkettiger Kohlenwasserstoffe unter kraftstoffreichen Eduktzusammensetzungen ist dem thermischen Zerfall des Brennstoffs zuzuordnen. Diese Prozesse werden wesentlich von der Struktur des eingesetzten Kraftstoffs bestimmt. Unter den Reaktionsbedingungen der katalytischen Partialoxidation weisen die Brennstoffe einer Stoffklasse gleiche Zerfallsmuster auf. Das Ausmaß und die chemische Natur der gebildeten Rußvorläufer sind von hoher Bedeutung für nachgelagerte Bauteile technischer Reformer. Aliphatische Kohlenwasserstoffe weisen eine Fragmentierung zu kurzkettigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf. Cyclische Kohlenwasserstoffe neigen im Vergleich zu linearen und verzweigten Alkanen und Alkenen zu einer vermehrten Abscheidung von Ruß innerhalb weniger Zentimeter hinter dem Katalysator. Dies ist auf eine Dehydrierung der eingesetzten Edukte und der schnellen Kondensation gebildeter Intermediate zurückzuführen.

Generell spielt in heterogen katalysierten Reaktionen die Struktur der Edukte aufgrund unterschiedlicher elektronischer Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche, sowie bei der Bildung aktiver Übergangszustände eine zentrale Rolle. Dennoch überrascht das Ergebnis dieser Untersuchungen im Hinblick auf die hohen Reaktionstemperaturen von bis zu $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ die im Reaktionsverlauf erreicht werden. Es ist eine thermodynamische Kontrolle des Reaktionsgeschehens zu erwarten, die bei gleicher atomarer Zusammensetzung und gegebenem C/O Verhältnis unterschiedlicher Kohlenwasserstoffverbindungen vergleichbare Ausbeuten der thermodynamischen Reaktionsprodukte CO und H_2 vermuten lässt. Zudem tritt

mit Variation der Kettenlänge, sowie der Anwesenheit von Seitenketten eine deutliche Änderung der physikalischen Eigenschaften, beispielsweise der Siedepunkte oder der Reaktionsenthalpie, auf. Die erhaltenen Resultate verdeutlichen damit die hohe Bedeutung der Struktur beim Zerfall der Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche. Die Ergebnisse legen die Bildung unterschiedlicher Fragmente auf der Rhodiumoberfläche nahe, deren weiterer Zersetzungspfad in voneinander abweichenden Ausbeuten der Produkte resultiert.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten zeigen, dass sich das Verhalten der chemischen Komponenten komplexer kommerzieller Kraftstoffe prinzipiell durch wenige charakteristische Modellsubstanzen widerspiegeln lässt. Für eine Modellbildung der katalytischen Partialoxidation kann empfohlen werden, einfache Ersatzgemische mit wenigen Komponenten einzusetzen. Auf diesem Wege kann der unterschiedliche Anteil der Alkane, Cycloalkane, Alkene und Aromaten eines logistischen Kraftstoffs abbildet werden. Dies ermöglicht die Arbeit mit reproduzierbaren und vergleichbaren Gemischen, sowie die Zuordnung von Effekten auf den Einfluss bestimmter Inhaltstoffe kommerzieller Gemische höherer Kohlenwasserstoffe. Ziel ist die Schaffung eines tiefgründigeren Verständnisses der katalytischen Partialoxidation komplexer Gemische wie Benzin, Kerosin, Diesel und Heizöl. Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass hierfür insbesondere die Kenntnis um die Kopplung unterschiedlicher heterogen katalysierter Prozesse und homogener Gasphasenreaktionen bei dem Umsatz der Reaktionspartner in chemischen Reaktoren von zentraler Bedeutung sind.

8 Katalytische Partialoxidation von Gemischen und kommerziellem Kraftstoff

8.1 Gemische n-Oktan - Toluol

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Untersuchungen der Einzelkomponenten kommerzieller Kraftstoffe wurde eine Serie eines 2-Komponenten Gemischs hinsichtlich seines Verhaltens während der katalytischen Partialoxidation an rhodiumbeschichteten Trägerkatalysatoren untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses steht die parallele Reaktion unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe nebeneinander. Dabei wird n-Oktan als Modellkraftstoff für aliphatische und Toluol als Modellkraftstoff für aromatische Kohlenwasserstoffe gewählt und der Gehalt von Toluol in der Mischung von 0 bis 40 Vol.-% variiert. Das Gemisch bildet in einfacher Näherung kommerziellen Ottokraftstoff ab, welches typischerweise einen Anteil von 32 Vol.-% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Die erforderlichen Mengen n-Oktan und Toluol wurden separat auf einer Analysenwaage abgewogen, anschließend miteinander gemischt und in dem Druckbehälter vorgelegt. Zur Dosierung der äquivalenten Menge Sauerstoff gemäß der Stöchiometrie der katalytischen Partialoxidation wurde die mittlere statistische Summenformel des Modellkraftstoffes ermittelt. Tabelle 8.1 nennt die Zusammensetzung der betrachteten Gemische. Die Verdampfung des Kraftstoffes erfolgt 20 °C über der Sättigungstemperatur des höher siedenden Kohlenwasserstoffs n-Oktan in Stickstoff.

Tabelle 8.1: Zusammensetzung der untersuchten 2-Komponenten Surrogate.

Surrogat	$\bar{M}$	C_x	H_y		Vol.-% (flüssig)	Massen- bruch	Molen- bruch
100 % n-Oktan	114,23	8,000	18,000	n-C ₈	100	1,000	1,000
10% Toluol / 90 % n-Oktan	111,02	7,855	16,548	n-C ₈ C ₇ H ₈	90 10	0,879 0,121	0,855 0,145
20% Toluol / 80 % n-Oktan	108,12	7,723	15,235	n-C ₈ C ₇ H ₈	80 20	0,764 0,236	0,723 0,277
30% Toluol / 70 % n-Oktan	105,49	7,604	14,041	n-C ₈ C ₇ H ₈	70 30	0,654 0,346	0,604 0,396
40% Toluol / 60 % n-Oktan	103,08	7,495	12,952	n-C ₈ C ₇ H ₈	60 40	0,548 0,451	0,495 0,505

Abbildung 8.1 gibt die Ergebnisse der Versuchsreihe zusammenfassend wieder. Erwartungsgemäß steigen die auftretenden Reaktionstemperaturen mit zunehmendem Gehalt an Toluol im Brennstoff deutlich an. Die Temperaturzunahme beträgt ca. 30 °C je 10 Vol.-% Toluol und resultiert aus der höheren Reaktionsenthalpie der katalytischen Partialoxidation von Toluol mit $\Delta_R H^0 = - 823,7 \text{ kJ/mol}$ im Vergleich zu n-Oktan $\Delta_R H^0 = - 675,8 \text{ kJ/mol}$.

Bei der erzielten Ausbeute der Produkte der katalytischen Partialoxidation lassen sich in Abhängigkeit des Verhältnisses von Brennstoff zu Sauerstoff entgegen gesetzte Tendenzen beobachten. Während mit zunehmendem Toluolgehalt unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen die Ausbeute bezüglich der Bildung von Synthesegas abnimmt, können unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen steigende Ausbeuten von H₂ und CO beobachtet werden. Die Kurven der Wasserstoffausbeuten schneiden sich bei der stöchiometrischen Stoffzusammensetzung von C/O = 1,0. Zusätzlich tritt eine leichte Verschiebung des Maximums auf. Im Hinblick auf die erreichten H₂ Ausbeuten von reinem

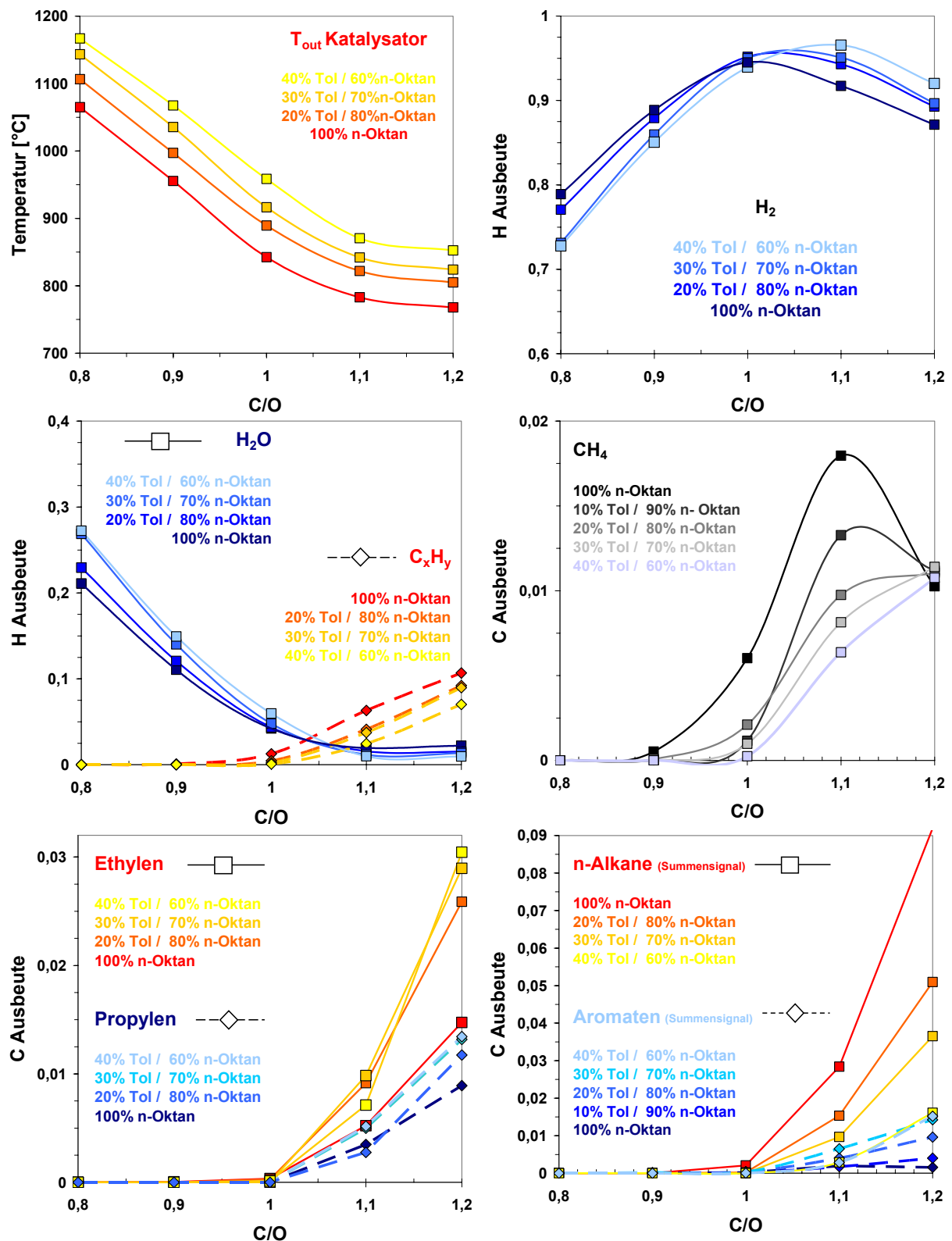


Abbildung 8.1: Erzielte Temperatur sowie kohlenstoff- bzw. wasserstoffbezogene Ausbeuten ausgewählter Spezies bei Variation des C/O Verhältnisses bei der CPOX eines Gemisches von n-Oktan mit steigendem Anteil an Toluol.

Toluol mit $Y_{H_2}^H = 0,82$ bei $C/O = 1,1$ und reinem n-Oktan mit $Y_{H_2}^H = 0,91$ bei $C/O = 1,1$ überrascht die Steigerung der Wasserstoffausbeute auf $Y_{H_2}^H = 0,96$ bei $C/O = 1,1$ bei Zugabe des Stoffes mit der geringeren Selektivität zur Bildung von Wasserstoff.

Diese Maximierung der Synthesegasproduktion unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen bei $C/O > 1,0$ ist auf ein Zusammenwirken sowohl thermodynamischer als auch reaktionskinetischer Einflüsse aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen ($\Delta T_{out} = 90\text{ °C}$ bei $C/O = 1,2$) zurückzuführen. Im thermodynamischen Gleichgewicht weist die Bildung von Wasserstoff bei kraftstoffreicheren Eduktzusammensetzungen zwischen $C/O = 1,0 - 1,3$ in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 750 und 1000 °C einen starken Gradienten auf (vgl. i-Oktan Abb. 6.1). Die Erzielung höherer Reaktionstemperaturen im monolithischen Wabenkörper wirkt sich daher positiv auf die Bildung von Synthesegas aus. Ferner nimmt mit dem Erreichen von Temperaturen über 800 °C in Analogie zu den Erkenntnissen aus den transienten Mager/Fett-Wechsel bei i-Oktan der Einfluss der endothermen Wasserdampfpreformierung stark zu. Es wird ein erhöhter Umsatz von Wasser und Brennstoff verzeichnet, der zu einer verstärkten Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid führt. Einen wesentlichen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat jedoch auch die Konkurrenz der Kohlenwasserstoffe um den limitierenden Reaktionspartner Sauerstoff. Die Auswertung der thermischen Zerfallsprodukte der Kohlenwasserstoffe zeigt, dass dieser keineswegs zu gleichen Teilen von den Reaktionspartner n-Oktan und Toluol verbraucht wird, sondern dass bei einer Zunahme des C/O Verhältnisses die aromatische Komponente leicht bevorzugt mit Sauerstoff umgesetzt wird. So weisen alle untersuchten Gemische mit einem abnehmendem Anteil n-Oktan unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen eine zunehmende Bildung der ungesättigten, kurzkettigen Kohlenwasserstoffe Ethylen und Propylen auf. In den Studien zur Partialoxidation der Einzelkomponenten konnte gezeigt werden, dass diese aus der Zersetzung der aliphatischen Kraftstoffkomponente stammen (Kapitel 7). Aromatische Komponenten weisen aufgrund abweichender Zerfallsprozesse während der CPOX keine Bildung kurzkettiger α -Olefine auf. Generell wird trotz der Abnahme der aliphatischen Komponente in dem Eduktgemisch eine Zunahme deren thermischer Zersetzungsprodukte beobachtet. So steigt beispielsweise die Ausbeute an Ethylen bei $C/O = 1,2$ von $Y_{C_2H_4}^C = 1,4\text{ %}$ auf 3,0 % in der 40/60 Vol.-% Mischung an, obwohl der molare Anteil von n-Oktan auf 50,5 % in dem Eduktgemisch abfällt.

Damit zeigt die Analyse der Zerfallprodukte auf, dass in der Oxidationszone zu Beginn des monolithischen Einzelkanals zunächst bevorzugt Toluol umgesetzt wird. Anschließend erfolgt

aufgrund der höheren Reaktionsenthalpie der CPOX von Toluol bei um bis zu 100 °C erhöhten Reaktionstemperaturen ein verstärkter Umsatz der aliphatischen Komponente im Rahmen der Wasserdampfreformierung unter Ausnutzung von gebildetem Prozesswasser [50, 51]. Neben einem verstärkten Umsatz von Wasser im Reaktionsgeschehen lässt sich dieser Effekt auch durch die Auswertung der Summensignale der aliphatischen C-C Bindungsschwingung und der aromatischen C=C Bindungsschwingung belegen. Obwohl der molare Anteil von n-Oktan auf lediglich 50,5 % in der 40/60 Vol.-% Mischung abfällt, reduziert sich das Summensignal auf 10 % bei C/O = 1,1; bzw. 17 % C/O = 1,2 im Vergleich zur CPOX von reinem n-Oktan und weist damit auf einen erhöhten Umsatz der aliphatischen Kraftstoffkomponente hin.

Die Bildung von Methan nimmt innerhalb der betrachteten C/O Verhältnisse mit steigendem Anteil der aromatischen Komponente ab. Zum einen verschwindet das Maximum der Methanbildung bei C/O = 1,1. Zum anderen setzt die beginnende Entstehung von Methan erst mit dem Erreichen kraftstoffreicher Reaktionsbedingungen von C/O > 1,0 ein. Diese Beobachtung liegt im Wesentlichen in der deutlichen Zunahme der erreichten Reaktionstemperaturen begründet. Es resultiert eine thermodynamisch begünstigte Abnahme der Konzentration von Methan zugunsten von Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Auch beim Verständnis des höheren Anteils der Totaloxidationsprodukte bei Zunahme des aromatischen Charakters des Eduktgemischs unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen ist die Betrachtung thermodynamischer Berechnungen hilfreich. Im Gleichgewicht, welches bei Sauerstoffüberschuss und den auftretenden hohen Temperaturen von über 1000 °C zunehmend erreicht wird, besitzt n-Oktan bei C/O < 1,0 eine höhere Selektivität bezüglich der Partialoxidationsprodukte H₂ und CO als Toluol. Dadurch nimmt die Bildung mit abnehmendem aliphatischen Anteil des Gemischs leicht ab. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der untersuchten Einzelkomponenten. Ferner erreicht das Reaktionsgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht für beide Kohlenwasserstoffe bei C/O = 1,0 eine Produktselektivität von $S_{H_2}^H = 1,0$. An diesem Punkt sind auch für alle Mischungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Selektivitäten ($S_{H_2}^H = Y_{H_2}^H = 0,93$) zu beobachten.

Die Untersuchung der Serie der 2-Komponenten Gemische unterschiedlicher Anteile Toluol in n-Oktan im Rahmen dieser Arbeit zeigt auf, dass sich das Verhalten von Mischungen in der katalytischen Partialoxidation nicht direkt als Summe der Einzelkomponenten erklären lässt. Vielmehr beeinflussen sich die Komponenten im Laufe des Reaktionsgeschehens, wobei die

Analyse der thermischen Zerfallsprodukte nahe legt, dass insbesondere der Verbrauch des reaktions-limitierenden Sauerstoffs nicht zu gleichen Teilen zwischen den Reaktionspartnern erfolgt. Die parallele Reaktion unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe führt aufgrund voneinander abweichender Reaktionsenthalpien, je nach gewählten C/O Verhältnis, durch den verstärkten Einfluss von Nebenreaktionen auf das Reaktionsgeschehen zu abweichenden Produktspektren.

8.2 Kommerzieller Ottokraftstoff

Die untersuchten 2-Komponenten-Gemische stellen in einfacher Näherung Surrogate (Ersatzstoffe) technischer Vergaserkraftstoffe dar. Für einen Vergleich der katalytischen Partialoxidation der betrachteten Gemische mit der technischen Praxis wurde ein gewerblich erhältlicher Kraftstoff untersucht. Abbildung 8.2 zeigt die Gegenüberstellung der Produktgaszusammensetzungen eines kommerziellen Ottokraftstoffs (Aral Super, Fa. Aral AG) mit dem Gemisch „30 Vol.-% Toluol in n-Oktan“. Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit der molaren Zusammensetzung des Ottokraftstoffs wurden die Massenströme analog zu den untersuchten Gemischen dosiert und zur Berechnung der Stöchiometrie eine mittlere Summenformel von $C_{7,2}H_{13,4}$ verwendet [71]. Der Vergleich der Produktgaszusammensetzung verdeutlicht, dass sowohl der Verlauf, als auch die Größenordnung der Haupt- und Nebenprodukte durch ein Surrogat in guter Näherung wiedergegeben werden kann. Lediglich die Bildung von Methan übersteigt bei dem Kraftstoff „Aral Super“ mit 10.000 ppm die des Surrogats bei $C/O = 1,2$ um eine Größenordnung. Dies ist auf die hohen Konzentrationen verzweigter Kohlenwasserstoffe im kommerziellen Kraftstoff zurückzuführen, die in dem Surrogat nicht vertreten sind.

Die Hauptprodukte der CPOX des Ottokraftstoffs weisen im Vergleich mit den untersuchten Surrogaten und anderen betrachteten Einzelkomponenten eine deutlich geringere Abhängigkeit von dem Verhältnis von Brennstoff und Luft auf. Zudem zeigt sich, dass bei dem logistischen Kraftstoff die Bildung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aufgrund thermischer Zersetzung bereits unterhalb der stöchiometrischen Zugabe von Sauerstoff auftritt.

Diese geringere Abhängigkeit der Produktgaszusammensetzung von der zugeführten Sauerstoffmenge kann dem Einfluss von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge

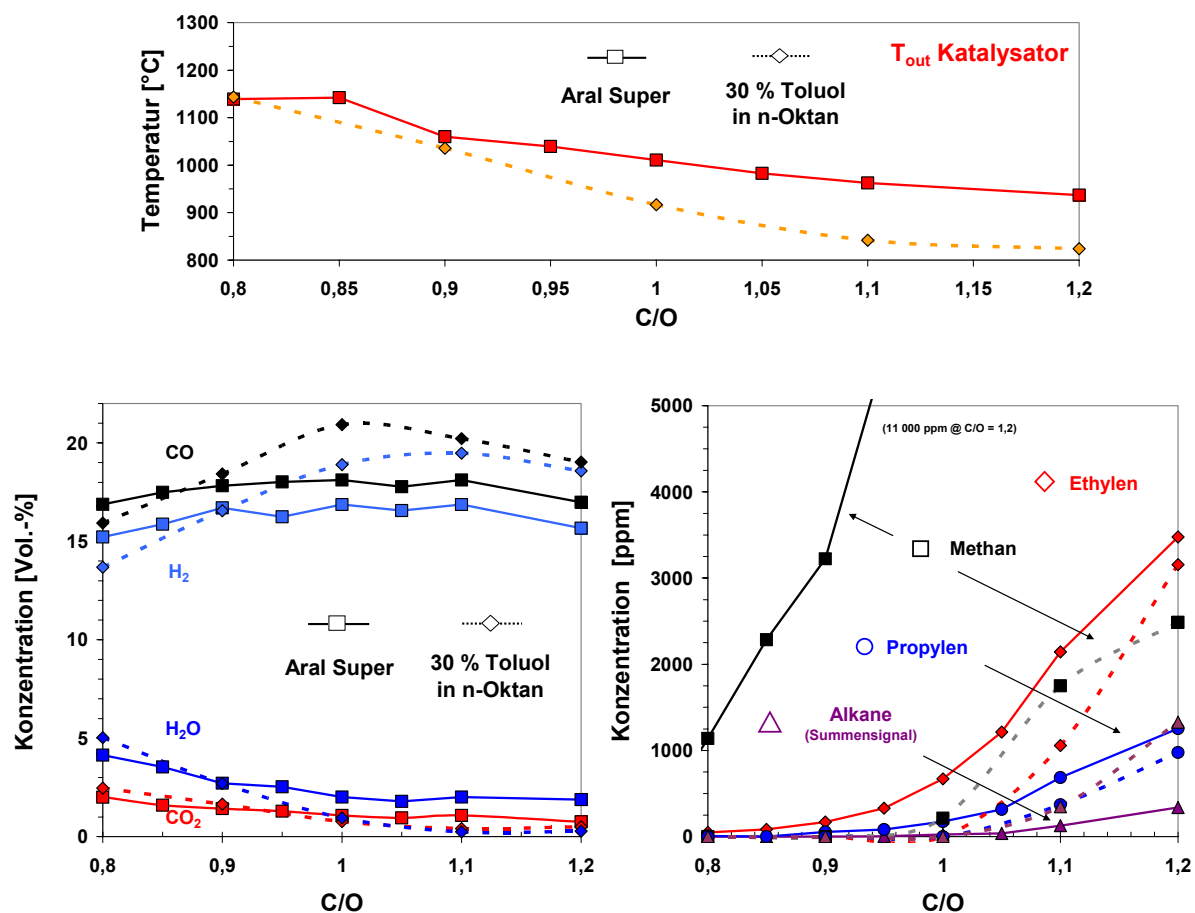


Abbildung 8.2: Vergleich der Produktzusammensetzung des Reformats von kommerziellem Ottokraftstoff (Aral Super, Fa. Aral AG) und dem Surrogat 30 Vol.-% Toluol in n-Oktan.

zugeschrieben werden. Das effektive C/O Verhältnis der mehr als einhundert einzelnen Komponenten des kommerziellen Kraftstoffs variiert mit deren Kettenlänge. Bei Ottokraftstoff schwankt die Anzahl der Kohlenstoffatome im Extremfall je nach Eduktmolekül zwischen 4 und 14. Diese hohe Varianz führt für bestimmte Kohlenwasserstoffe des Gemischs zu einem Überschuss, beziehungsweise Unterschuss von Sauerstoff. Bei der parallelen Reaktion der Inhaltstoffe äußert sich dies im Hinblick auf das Reaktionsverhalten des gesamten Stoffgemischs in einem höheren Anteil der Totaloxidation, beziehungsweise dem Einsetzen der thermischen Zersetzung unterhalb der stöchiometrischen Eduktzusammensetzung.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen auf, dass das Zusammenspiel der einzelnen Kohlenwasserstoffe durch Surrogate in guter Näherung wiedergegeben werden kann. Für weiterführende Untersuchungen wird vorgeschlagen, den

Detailgrad der Surrogate zu erhöhen um den Einfluss weiterer Fraktionen kommerzieller Kraftstoffe wie verzweigte Kohlenwasserstoffe oder Alkene auf das Reaktionsverhalten zu evaluieren. Zudem scheinen insbesondere die parallele Reaktion von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlängen einen bedeutenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen auszuüben. Ferner wird für einen verbesserten Vergleich mit realen Kraftstoffen die Untersuchung chromatographisch analysierter Referenzkraftstoffe empfohlen, die eine bessere Zuordnung des Reaktionsgeschehens durch die Bestimmung absoluter Eduktströme ermöglichen.

9 Katalysatoralterung

Die Veränderung der katalytischen Oberfläche durch physikalische und chemische Prozesse im Lauf des Reaktionsgeschehens ist von hoher Bedeutung in der heterogenen Katalyse. Diese so genannte Alterung führt zu einem Schwinden der aktiven Grenzfläche und kann damit unter Umständen eine Deaktivierung des Katalysatorsystems bewirken [166,167]. Bei der katalytischen Partialoxidation spielen aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen bis 1200 °C insbesondere die Sinterung der Edelmetallpartikel, sowie deren Verkokung durch die Zersetzung des Brennstoffs eine wichtige Rolle. Durch die Ausnutzung der definierten Geometrie monolithischer Wabenkörper, sowie dem Unterdrücken von Gasphasenreaktionen vor dem Eintritt in den Katalysator ist die verbesserte Zuordnung der Vorgänge während der Alterung beschichteter Trägerkatalysators im Rahmen der katalytischen Partialoxidation möglich.

Abbildung 9.1 zeigt exemplarisch den diagonalen Querschnitt eines monolithischen Wabenkörpers nach dessen Einsatz in der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe. Generell wird beobachtet, dass innerhalb weniger Millimeter Weglänge in den Einzelkanal hinein eine schwarze Färbung des Washcoats auftritt. Ferner weist der Washcoat Risse durch die thermische Beanspruchung während der Reaktion auf. Auch mit zunehmender Vergrößerung lassen sich lichtmikroskopisch keine Abscheidung kristalliner oder amorpher Rußpartikel erkennen. Das teilweise Abplatzen des Washcoats innerhalb der ersten Millimeter ist auf das Spalten des Wabenkörpers bei der Präparation der Probe zurückzuführen.

Zur näheren Untersuchung der Alterung des Katalysators sind vor und nach der CPOX mit Hilfe der Rasterlelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen des Al_2O_3 Trägermaterials und der Rhodiumpartikel angefertigt worden.

Die Präparation der gezeigten Proben in Abbildung 9.2 (REM) und 9.3 (TEM) wurde nach der Partialoxidation des Kraftstoffsurrogats „40 Vol.-% Toluol in n-Oktan“ unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen bei $C/O = 1,2$ am Katalysator „Rh 600 cpsi“ durchgeführt. Zur Aufklärung des Einflusses der Reaktion in unterschiedlichen Reaktionszonen erfolgt die Entnahme der Proben zu Beginn, in der Mitte und am Ende des monolithischen Einzelkanals. Als Referenz wurde ferner ein nicht verwendeter Katalysator mikroskopiert.

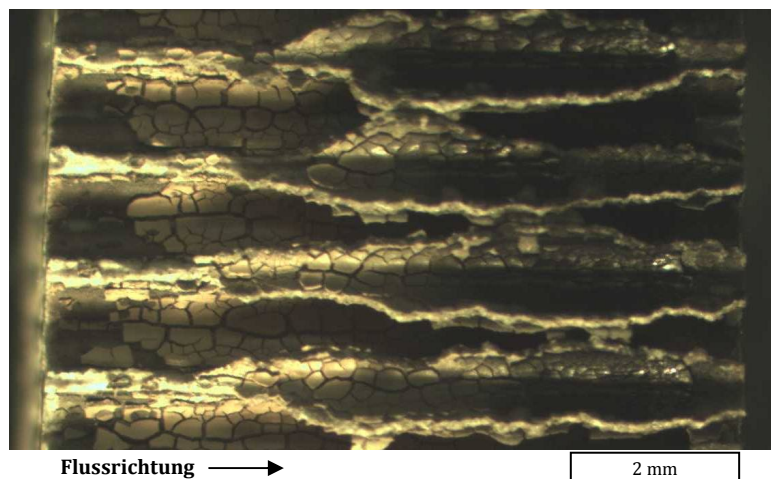


Abbildung 9.1: Lichtmikroskopische Aufnahme über den diagonalen Querschnitt eines monolithischen Wabenkörpers nach der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe.

9.1 Oberfläche des Katalysators

Abbildung 9.2 zeigt die Morphologie der Katalysatoroberfläche nach beendeter Reaktion anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen. Auf der linken Seite der Abbildung ist der Bereich innerhalb der ersten Millimeter des Einzelkanals mit steigender Vergrößerung (100 – 10.000-fach) aufgelöst. Auf der rechten Seite wird die Veränderung der Oberfläche entlang des monolithischen Kanals dargestellt (10.000-fache Vergrößerung).

Die Aufnahmen des Katalysatoreintritts zeigen die heiße Oxidationszone in der unter Verbrauch von Sauerstoff die Hauptprodukte H_2 , H_2O , CO und CO_2 gebildet werden. Es ist zu beobachten, dass die Oberfläche der Washcoat-Beschichtung frei von Ablagerungen bleibt. Die Poren des Washcoats sind damit weiterhin für eine Diffusion der gasförmigen

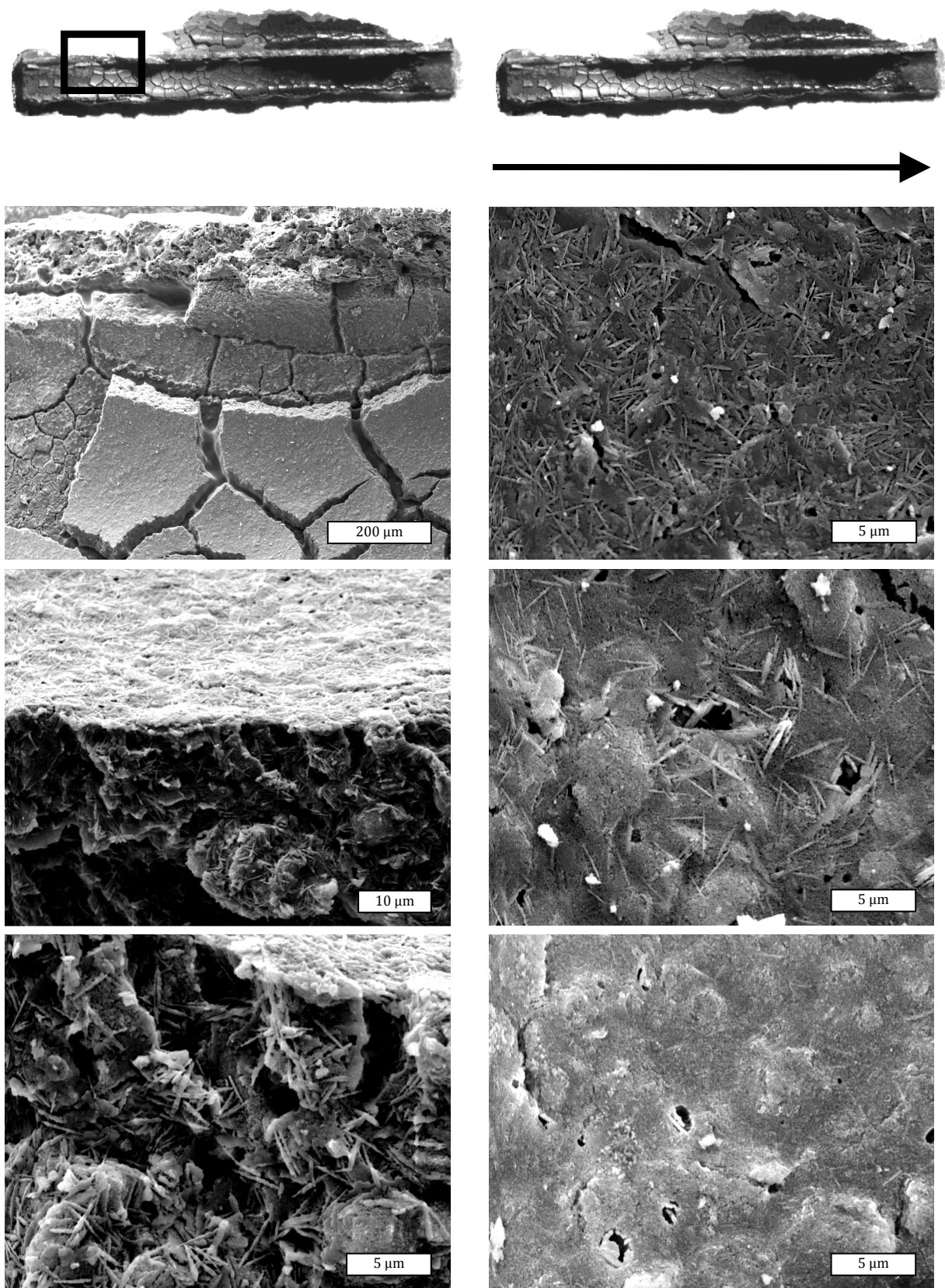


Abbildung 9.2: REM-Aufnahmen des Katalysators nach CPOX bei $C/O = 1,2$ mit zunehmender Vergrößerung eines Ausschnitts (links) und entlang des monolithischen Einzelkanals (rechts).

Reaktionspartner zu den Katalysatorpartikeln zugänglich. Ferner zeigen die Aufnahmen das Auftreten einer kristallinen Phase mit nadelförmiger Morphologie. Die Untersuchung der Kristallite mittels energiedispersiver Röntgenstreuung (EDX) charakterisiert diese als eine Al_2O_3 Phase. Die Phasenumwandlung ist durch die hohen Reaktionstemperaturen bedingt, unter denen die teilweise Umwandlung des amorphen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase auftritt. Ein angefertigtes Röntgendiffraktogramm des Washcoats belegt die zunehmende Umwandlung des Washcoats in die thermodynamisch stabilere Phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [168 – 170]. Dessen ungewöhnliche nadelförmige Struktur ist auf die Beimischung von Fremdstoffen im Washcoat zurückzuführen, die mit dem Al_2O_3 eine feste Lösung bilden. Diese sind dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in geringer Konzentration als Stabilisator beigelegt um der unerwünschten Phasenumwandlung mit der einhergehenden Verringerung der spezifischen Oberfläche entgegenzuwirken. Eine Auswirkung des Verlustes der katalytischen Oberfläche durch die Phasenumwandlung aufgrund der Abnahme der spezifischen Oberfläche, sowie eines Einschlusses von Rhodiumpartikeln auf das Reaktionsverhalten des Katalysators ist im Verlauf mehrerer Stunden nicht festzustellen. Dies ist auf die Transportlimitierung der Partialoxidation durch die hohe katalytische Aktivität des Rhodiums zurückzuführen.

Die REM-Aufnahmen entlang des Reaktionskanals zeigen ferner die Entstehung und kontinuierliche Zunahme eines Kohlenstoffbelags. Fehlende Beugungsreflexe im Röntgendiffraktogramm legen eine amorphe Struktur der Kohlenstoffablagerung nahe. Die Morphologie des Belags weist keinerlei Struktur auf und ist mit Ablagerungen vergleichbar, wie sie bei der Pyrolyse höherer Kohlenwasserstoffe im Rahmen der Wasserdampf-reformierung auftreten [171]. Der Kohlenstoffbelag bedeckt mit zunehmender Weglänge die gesamte Katalysatoroberfläche, so dass in dessen Folge die Al_2O_3 Beschichtung mit Ausnahme weniger Poren verschlossen wird. Es ist davon auszugehen, dass der Stofftransport zwischen der reaktiven Strömung und den Katalysatorpartikeln mit zunehmender Weglänge des Einzelkanals stark beeinträchtigt wird. Kinetische Berechnungen sagen voraus, dass die Entstehung der Kohlenstoffschicht am Ende des Katalysators einsetzt [118, 155]. Aufgrund der Begünstigung der Pyrolyse des Brennstoffs durch den nahezu vollständigen Verbrauch von Sauerstoff weist die Kohlenstoffabscheidung dort die höchste Bildungsgeschwindigkeit auf, so dass am Ausgang des Einzelkanals die größte Schichtdicke auftritt. Ferner lässt sich aus der Simulation ableiten, dass die Entstehung einer Kohlenstoffbedeckung erst durch die Abwesenheit von Sauerstoff einsetzt, womit sich die fehlende Rußabscheidung am Katalysatoreinlass verstehen lässt.

9.2 Katalysatorpartikel

Für die Untersuchung der Katalysatorpartikel wurden dünne Proben des Washcoats präpariert und mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht (Abb. 9.3). Auf den Rhodiumpartikeln kann ein Anwachsen von Kohlenstoffschichten beobachtet werden. Die Abstände zwischen den Lagen entsprechen mit 0,34 nm denen in graphitischem Kohlenstoff [172]. Innerhalb der ersten Millimeter des Reaktionskanals beträgt die Dicke der Schichten wenige Monolagen, wobei mit zunehmender Weglänge innerhalb des monolithischen Einzelkanals die Schichten langsam zu tropfenförmigen Gebilden mit Dicken zwischen 20 bis 60 nm anwachsen. Die Aufnahmen zeigen, dass die Rhodiumpartikel in diese Tropfen eingebettet sind und sich bevorzugt an deren Oberfläche befinden. Die Kohlenstoffablagerungen zeichnen sich aufgrund konstanter Schichtdicken und deren linearen Aufbau durch eine Nahordnung aus. Allerdings weisen sie über die Tiefe der Ablagerung und über die Länge einer einzelnen Kohlenstoffschicht keine Fernordnung auf. Die charakteristische, zwiebelartige Struktur von Rußpartikeln, wie sie beispielsweise durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase auftritt, kann nicht aufgefunden werden [173, 174]. Die Alterung rhodiumbasierter Katalysatoren in der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe ist, im Gegensatz zu der CPOX von Methan in der keine Verkokung auftritt, kaum untersucht [69]. REM-Untersuchungen zur CPOX von i-Oktan zeigen an Nickelkatalysatoren die Bildung von Kohlenstoff-Filamenten mit und ohne die Beteiligung von Nickel auf [67]. Die Bildung solcher Filamente ist im Rahmen der Wasserdampfreformierung für Rhodium und Nickel bei niedrigeren Temperaturen zwischen 600 – 900 °C sowohl bei Erdgas, als auch mit Naphtha bekannt [138, 171, 175]. Dort erfolgt die Bildung von Kohlenstoff-Filamenten meist simultan mit graphitischem, kristallinem Kohlenstoff, der der Entstehung aus Gasphasenprozessen im Rahmen der Boudouard-Reaktion zugeordnet wird. Die Bildung der Filamente erfolgt durch die katalytische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, wobei Kohlenstoffschichten an Nickel Nanoröhren mit dem Edelmetallpartikel an der Spitze bilden und diesen von dem Support abheben [176, 177].

Die auf den untersuchten Rhodiumpartikeln im Rahmen der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe gebildeten Kohlenstoffablagerungen weisen bekannte Strukturmerkmale auf. Dies beinhaltet beispielsweise die Bildung dünner Schichten, die den Katalysator einhüllen und von dem Support anheben. Allerdings bilden sich im Gegensatz zur Wasserdampfreformierung oder der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe auf Nickel keine diskreten Formen

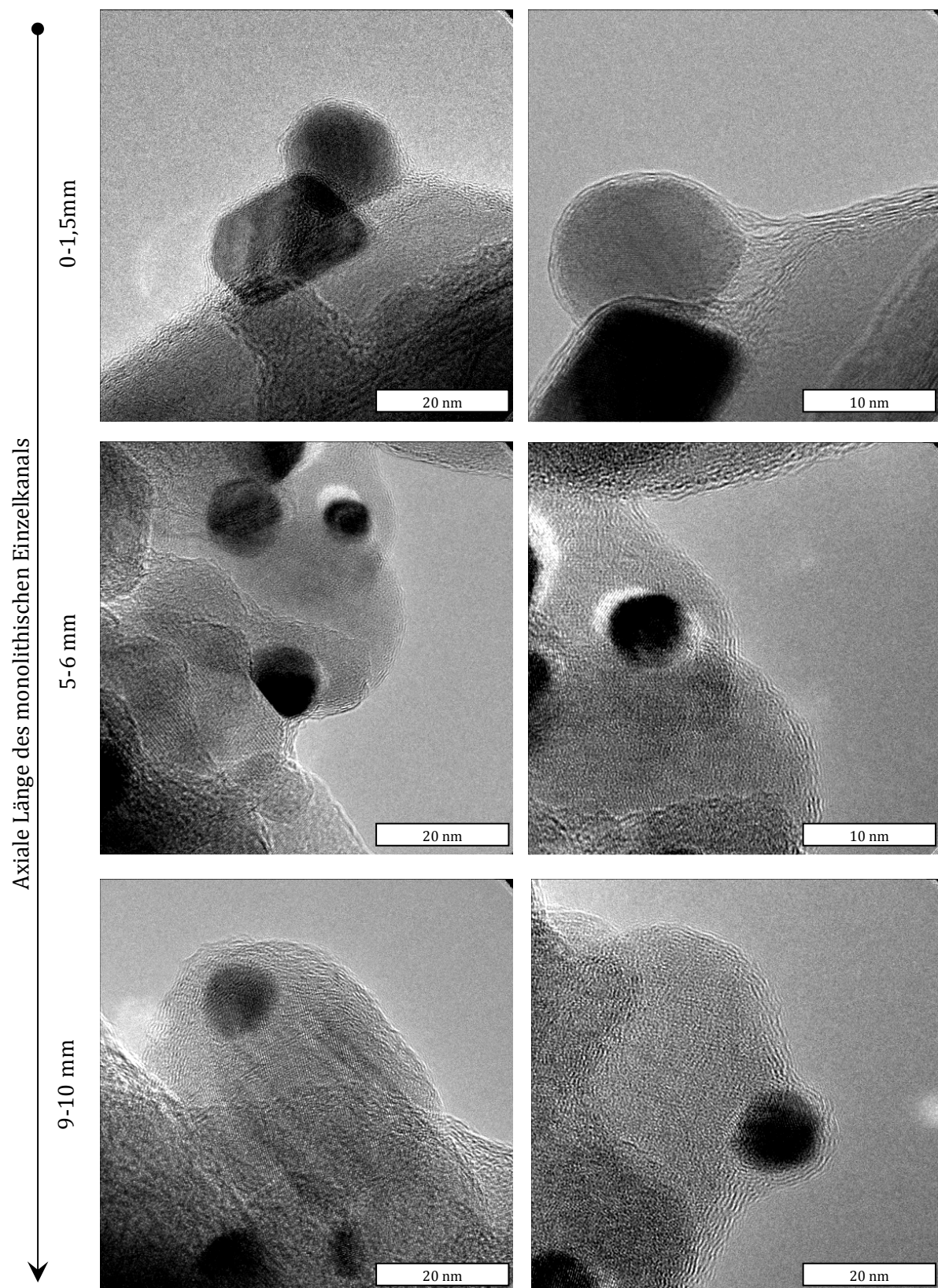


Abbildung 9.3: TEM Aufnahmen des Katalysators „Rh 600 cpsi“ nach CPOX bei $C/O = 1,2$ des 2-Komponenten-Surrogates 40 Vol.-% Toluol in n-Oktan.

aus. Ob und welche katalytische Aktivität die eingeschlossenen Rhodiumpartikel in Analogie zu bekannten Filamenten auf Rhodium und Nickel aufweisen, bleibt offen.

Die begrenzte Größe der Schichten und deren Abhängigkeit von der Lage im monolithischen Einzelkanal lassen im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit auf einen dynamischen Prozess des Anwachsens bzw. des Abbaus der Kohlenstoffablagerungen schließen. Die Ablagerungen entstehen als Produkte der katalytischen Zersetzung der eingesetzten höheren Kohlenwasserstoffe auf der Rhodiumoberfläche. Ferner erfolgt deren Abbau unter den hohen Reaktionstemperaturen durch Oxidation mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid beziehungsweise Kohlendioxid und durch Reduktion mit Wasserstoff zu Methan. Der Abbau der Kohlenstoffablagerungen durch Methanisierung spielt bei Sauerstoffunterschuss eine wichtige Rolle und kann insbesondere durch die abgekoppelte Entstehung von Methan von anderen Crackingprodukten unter diesen Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden (siehe Abb. 6.1). Die verstärkte Bildung der polymeren Kohlenstoffablagerungen und deren Anwachsen zu tropfenförmigen Gebilden im hinteren Teil des Katalysators ist in dem zunehmenden Sauerstoffmangel über die Weglänge des monolithischen Einzelkanals begründet. Am Eintritt des Katalysators und in der Oxidationszone sorgt das Freibrennen der Edelmetalloberfläche für eine stabile Aktivität im Rahmen der katalytischen Partialoxidation des Brennstoffs. Bei Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere des Verhältnisses von Brennstoff zu Sauerstoff, verändert sich auch die Belegung der Oberfläche und es erfolgt ein Freibrennen beziehungsweise Verkoken der Katalysatoroberfläche. Hierdurch kann ferner das Fehlen einer Hysterese bei einem Wechsel zwischen kraftstoffreichen und kraftstoffarmen Reaktionsbedingungen, sowie die Regeneration des verkoken Katalysators durch einen Abbrand des Kohlenstoffs erklärt werden.

Als weiterer bedeutender Punkt kann eine Stabilisierung der Sinterung der Rhodiumpartikel durch die Bildung der polymeren Kohlenstoffablagerungen unter den Reaktionsbedingungen festgestellt werden (Abb. 9.4). Die statistische Auswertung der TEM Aufnahmen zeigt auf, dass die Partikel von einer mittleren Größe von 1,79 nm im Herstellungszustand je nach Position im Einzelkanal auf 5 – 35 nm anwachsen. Im vorderen Bereich, in dem aufgrund der exothermen Oberflächenreaktionen die höchsten Temperaturen ($T_{\text{surf}} = 1300\text{ °C}$) auftreten, werden im Mittel größere Partikel ($d_{\sigma} = 15,8\text{ nm}$) mit einer breiteren Größenverteilung aufgefunden, als im mittleren ($d_{\sigma} = 11,7\text{ nm}$) und hinteren ($d_{\sigma} = 9,2\text{ nm}$) Bereich des Einzelkanals. Eine solche Stabilisierung ist in Hinblick auf die CPOX von Methan auf Rhodium

unbekannt. Dort konnte durch Beretta et al. unter isothermen Reaktionsbedingungen (98 % Verdünnung) nachweisen werden, dass nanoskalige Rhodiumpartikel ($d = 1,76 \text{ nm}$) auf Al_2O_3 bis 900°C ihre Dispersion und Aktivität beibehalten [178]. Mit zunehmender Temperatur bis 1100°C , wie sie im Rahmen der autothermen Reformierung auftritt, wird ein Überschreiten der Hüttigtemperatur erreicht, die das Einsetzen der Mobilität der Katalysatorpartikel kennzeichnet. In dessen Folge findet ein Sintern der Partikel auf Größen im Bereich mehrerer Mikrometer statt [167, 179].

Aufgrund der unter den Reaktionsbedingungen mit Oberflächentemperaturen bis 1200°C konstant geringen Größe der Katalysatorpartikel im Bereich weniger Zehntel Nanometer kann auf eine Immobilisierung der Katalysatorpartikel durch die schnelle Bildung polymerer Kohlenstoffschichten geschlossen werden. Ferner weist die Stabilisierung der Dispersion auch in der Oxidationszone des monolithischen Wabenkörpers im Frontbereich des Katalysators auf die Anwesenheit dünner Kohlenstoffablagerungen auf den Rhodiumpartikeln im Laufe des Reaktionsgeschehens der katalytischen Partialoxidation hin.

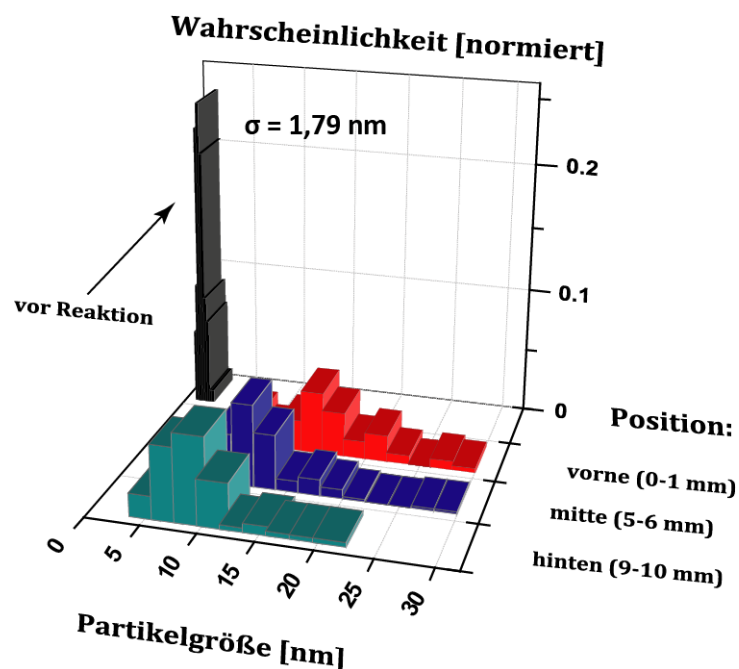


Abbildung 9.4: Rhodium Partikelgrößenverteilung vor und nach der CPOX eines Gemisches von 40 % Toluol in n-Oktan in Abhängigkeit der Position im monolithischen Einzelkanal.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an mit Rhodium beschichteten Katalysatoren ermöglicht die autotherme Darstellung großer Mengen gasförmigen, elektrochemisch aktiven Brennstoffs. Damit zeigt die katalytische Partialoxidation kommerzieller Gemische flüssiger Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Kerosin und Diesel einen gangbaren und wirtschaftlichen Weg zu einer effizienten Versorgung von stationären und mobilen Brennstoffzellen aus bestehenden Versorgungsnetzen auf. Neben einer besseren Ausnutzung des Energieinhaltes konventioneller und regenerativer Kraftstoffe hat die katalytische Partialoxidation das Potential, die Marktfähigkeit von Brennstoffzellen zu fördern.

Der vorgestellte Versuchsaufbau ermöglicht die stationäre und transiente Untersuchung der katalytischen Partialoxidation flüssiger Kohlenwasserstoffe unter definierten Reaktionsbedingungen. Die Mischung der Edukte erfolgt gasförmig unterhalb der Schwellentemperaturen homogener Gasphasenreaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Kombination verschiedener Messmethoden (FT-IR, Sektorfeld-MS, paramagnetische Gasanalyse, GC-MS) in kurzer Messzeit die Erforschung komplexer Produktströme unterschiedlicher Kraftstoffkomponenten und komplexer Mischungen möglich ist. Dies ist für die Auflösung sich überlagernder physikalischer und chemischer Prozesse in CPOX-Reaktoren sowie für die Entwicklung und Validierung reaktionskinetischer Modelle von zentraler Bedeutung. Ferner ist das vorgeschlagene Analysekonzept in der Lage, die Entwicklung kommerzieller Reformer durch die schnelle Erfassung einer Vielzahl von Betriebszuständen in Abhängigkeit unterschiedlicher Kenngrößen zu unterstützen. Dies erlaubt unter anderem die Evaluierung des Einflusses wichtiger Reaktionsparameter wie beispielsweise das Verhältnis von Brennstoff und Sauerstoff, der Kontaktzeit am Katalysator oder dem Einfluss bestimmter Inhaltstoffe logistischer Kraftstoffe auf den Umsatz der Edukte im Verlauf der katalytischen Partialoxidation.

Ausgehend von der Untersuchung von i-Oktan als Referenzkraftstoff eines Ottomotors wurden die Einflüsse der Eduktzusammensetzung, der Kontaktzeit und der Reaktionstemperatur der katalytischen Partialoxidation in stationären und transienten Versuchen untersucht. Dabei wurden seriennahe Modelkatalysatoren eingesetzt, auf denen Rhodium homogen mit hoher Dispersion auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Washcoat eines monolithischen Wabenkörpers aufgebracht wurde. Das Produktgemisch befindet sich unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen nahezu im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Kraftstoffüberschuss resultiert aus dem vollständigen Verbrauch von Sauerstoff und den sinkenden Reaktionstemperaturen eine kinetische Limitierung des Reaktionsgeschehens. Als Zersetzungsprodukte von i-Oktan konnten im Wesentlichen kurzkettige α -Olefine identifiziert werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass der Wasserdampfreformierung von intermediär gebildetem Wasser und Brennstoff um den Punkt der stöchiometrischen Produktzusammensetzung eine hohe Bedeutung zukommt.

In einer Serie von Experimenten wurde der Einfluss der chemischen Struktur höherer Kohlenwasserstoffe auf die katalytische Partialoxidation untersucht. Im Fokus stand die Aufklärung der Bedeutung der Bindungsverhältnisse, der Kettenlänge sowie der Anwesenheit von Seitenketten. Es konnte gezeigt werden, dass unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen, bei denen die heterogen katalysierte Oxidation des Kraftstoffs im Vordergrund steht, die Anwesenheit einer Doppelbindung oder eines aromatischen Systems einen hohen Einfluss auf die erzielte Ausbeute der Partialoxidationsprodukte ausübt. Die Entstehung unterschiedlicher Rußvorläufer unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen im Rahmen der katalytischen Partialoxidation konnte dem thermischen Zerfall des Kraftstoffes zugeordnet werden. Dabei werden die Art und die Menge der gebildeten thermischen Zersetzungsprodukte von der chemischen Struktur des eingesetzten Brennstoffs bestimmt. Die Bildung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über die spezifischen Zerfallswege verzweigter und unverzweigter Alkane, Cycloalkane, Alkene und Aromaten bei hohen Temperaturen unter Ausschluss von Sauerstoff. Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass sich das Verhalten der chemischen Komponenten kommerzieller Kraftstoffe prinzipiell durch wenige charakteristische Modellspezies abbilden lässt. Für eine Modellbildung kann empfohlen werden, einfache Ersatzgemische mit wenigen Komponenten einzusetzen. Dies ermöglicht die Arbeit mit reproduzierbaren und vergleichbaren Gemischen sowie die Zuordnung von Effekten auf den Einfluss bestimmter Inhaltsstoffe kommerzieller Gemische höherer Kohlenwasserstoffe.

Basierend auf den Untersuchungen der Einzelkomponenten kommerzieller Kraftstoffe wurden 2-Komponenten Surrogate eines Vergaserkraftstoffs untersucht. Die Versuche verdeutlichen, dass sich das Verhalten der Mischung nicht direkt als Summe der Einzelkomponenten n-Oktan und Toluol beschreiben lässt. Vielmehr beeinflussen sich die umgesetzten Kohlenwasserstoffe bei ihrem simultanen Umsatz im Reaktor. So führt die Anwesenheit eines aromatischen Kohlenwasserstoffs in der Reaktionsmischung neben der Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung der Wasserstoffausbeute. Durch die Analyse der thermischen Zerfallsprodukte konnte gezeigt werden, dass der reaktionslimitierende Sauerstoff nicht zu gleichen Teilen unter den Reaktionspartnern aufgeteilt wird, sondern bevorzugt durch die aromatische Komponente verbraucht wird. Dies wirkt sich um den Punkt der stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktanten aufgrund eines höheren Anteils der endothermen Wasserdampfreformierung in Form einer erhöhten Wasserstoffselektivität, sowie einer verringerten Rußbildung aus. Ein Vergleich der durchgeführten Experimente mit kommerziellem Ottokraftstoff verdeutlicht, dass das Zusammenspiel der einzelnen Kohlenwasserstoffe in der technischen Praxis durch Surrogate in guter Näherung wiedergegeben werden kann.

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen und dem thermischen Zerfall höherer Kohlenwasserstoffe unterliegt die katalytische Oberfläche während der katalytischen Partialoxidation einer hohen Beanspruchung durch Sinterung und Verkokung. Durch die Einhaltung definierter Randbedingungen konnte in Abhängigkeit von der Position im monolithischen Einzelkanal die Abscheidung dünner Kohlenstoffschichten auf den Rhodiumpartikeln nachgewiesen werden. Diese Schichten bilden mit zunehmend kraftstoffreicheren Reaktionsbedingungen eine tropfenartige Struktur aus, die die Katalysatorpartikel an deren Oberfläche einschließt. Die Bedeckung der Partikel mit Kohlenstoff stabilisiert deren Größe trotz der hohen Reaktionstemperaturen von über 1000 °C bei mittleren Durchmessern unterhalb von 35 nm. Rußabbrand, transiente Mager/Fett-Wechsel sowie Untersuchungen der Produktzusammensetzung lassen auf einen dynamischen Prozess des Anwachsens beziehungsweise des Abbaus der Kohlenstoffbedeckung des Katalysators während der CPOX schließen.

In dieser Arbeit wurde ein Konzept gewählt, das die schrittweise Erhöhung des Detailgrades der experimentellen Untersuchungen beinhaltet. Beginnend mit der Erforschung einfacher Modellsubstanzen wird die Komplexität hin zu dem technischen Prozess der katalytischen Partialoxidation in komplexen Reformern gesteigert. Dieser Ansatz bietet den Einblick in

wichtige Schlüsselschritte des komplexen Netzwerks chemischer und physikalischer Prozesse im Verlauf der CPOX. Dabei werden die Randbedingungen insbesondere durch den entwickelten Versuchsaufbau sowie die Wahl eines geeigneten, wohldefinierten Modellkatalysators unterstützt. Im Gegensatz zu der empirischen Parametrisierung des Reaktionsgeschehens in Abhängigkeit der Stoffzusammensetzung am Reaktoreingang, den charakteristischen Kennzahlen der reaktiven Strömung oder der Geometrie des Katalysatorsystems bietet eine systematische Erforschung der CPOX höherer Kohlenwasserstoffe die Möglichkeit zur Gewinnung neuer Erkenntnisse auf dem Gebiet der Hochtemperaturkatalyse. Dies erlaubt unter anderem die Optimierung der Reaktorkonfiguration und der Betriebsbedingungen kompakter CPOX-Reformer für deren serienmäßige Fertigung zur Versorgung mobiler Stromerzeuger.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Notwendigkeit von Experimenten mit definierten Randbedingungen und hoher Dosiergenauigkeit als Grundlage einer Modellierung des Reaktionsgeschehens im Rahmen der CPOX auf. Gegenwärtig werden detaillierte chemische Modelle für die numerische Simulationen des Reaktionsgeschehens entwickelt. In ihnen kann der Zerfall des Kraftstoffes zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen auf dem Katalysator zunächst global und deren weiterer Umsetzung zu den Produktspezies anhand bereits verifizierter Mechanismen ($C \leq 3$) elementarkinetisch betrachtet werden. Motivation solcher Arbeiten ist es, ein ähnlich umfassendes Verständnis über die durch Edelmetalle katalysierte Partialoxidation von höheren Alkanen zu erzielen, wie es für die CPOX niederer Alkane in den vergangenen zehn Jahren bereits gelungen ist. Neben der Entwicklung chemischer Modelle bedarf es aber hier auch der Bereitstellung numerischer Simulationswerkzeuge, die die simultane Lösung von Hunderten Speziesgleichungen in zumindest zweidimensionalen Strömungsfeldern gestatten. Erste erfolgreiche Ansätze diesbezüglich stellen modifizierte Algorithmen dar, die zur Lösung tausender gekoppelter differential-algebraischer Gleichungen in der Lage sind. Diese werden momentan zur Simulation der CPOX flüssiger Alkane angewandt und zur Interpretation der hier vorgelegten experimentellen Ergebnisse verwendet.

Die vorliegende Arbeit hat die hohe Bedeutung sich überlagernder chemischer Prozesse im Rahmen der katalytischen Partialoxidation aufgezeigt. Beispielhaft seien Wasserdampf-reformierung, Wassergas-Shift-Reaktion oder die Methanisierung von Kohlenmonoxid und Kohlenstoff genannt. In zukünftigen Untersuchungen werden deren genauer Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung mit Hilfe von Experimenten und numerischer Simulation

evaluiert. Erste Versuche knüpfen bei der Zugabe unterschiedlicher Spezies wie H_2O , CO_2 oder C_2H_4 in das Reaktionsgemisch zur Ermittlung deren Beteiligung in den genannten chemischen Prozessen an. Weiterhin stellen instationäre Mager-Fett-Wechsel, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, eine Möglichkeit zur Untersuchungen der Reaktionskinetik der unterschiedlichen Prozesse dar. Auf Grundlage der in dieser Arbeit begonnenen Untersuchungen einfacher Gemische bietet sich ferner die Ausweitung der Experimente auf Referenzkraftstoffe mit mehreren charakteristischen Komponenten kommerzieller Kraftstoffe an. Auf Basis des Verständnisses des Reaktionsverhaltens der untersuchten Referenzkohlenwasserstoffe ist unter anderem der simultane Umsatz von Kohlenwasserstoffen evaluierbar. Von hohem Interesse ist dabei insbesondere die Konkurrenz von Kohlenwasserstoffen unterschiedlichen chemischen Aufbaus um den reaktionslimitierenden Sauerstoff.

A Literaturverzeichnis

- [1] Krummenacher, J. J., West, K. N. & Schmidt, L. D. Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel. *Journal of Catalysis* **215**, 332-343 (2003).
- [2] F. Brown, L. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* **26**, 381-397 (2001).
- [3] Krumpelt, M., Krause, T. R., Carter, J. D., Kopasz, J. P. & Ahmed, S. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catalysis Today* **77**, 3-16 (2002).
- [4] Krummrich, S., Tuinstra, B., Kraaij, G., Roes, J. & Olgun, H. Diesel fuel processing for fuel cells--DESIRE. *Journal of Power Sources* **160**, 500-504 (2006).
- [5] Srinivasan, S., Mosdale, R., Stevens, P. & Yang, C. Fuel cells: Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century. *Annual Review of Energy and the Environment* **24**, 281-328 (1999).
- [6] Kolb, G. *Fuel Processing for Fuel Cells*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [7] Baerns, M. Oxidative coupling of methane for utilization of natural gas. *Chemical reactor technology for environmental reactors and products*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 283-316 (1993).
- [8] Adesina, A. A., Trimm, D. L. & Cant, N. W. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. *Chemical Engineering Journal* **99**, 131 - 136 (2004).
- [9] Perreault, D., Caliskan, V. Automotive Power Generation and Control. *Transactions on Power Electronics* **19**, 618-630 (2004).
- [10] Theisen, T. Natural Gas for Power Conversion and the Automotive Market in *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, (2003).

-
- [11] United States Department of Energy (DOE). On-Board Fuel Processing Go/No-Go Decision. *Report* (2004).
- [12] Rajashekara, K., Grieve, J. & Daggett, D. Hybrid fuel cell power in aircraft. *Ieee Industry Applications Magazine* **14**, 54-60 (2008).
- [13] Schott, F. J. P., Balle, P., Adler, J. & Kureti, S. Reduction of NO_x by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in oxygen-rich exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* **87**, 18-29 (2009).
- [14] Williams, M. C., Strakey, J. P. & Surdoval, W. A. The U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel Cell Program. *Journal of Power Sources* **143**, 191-196 (2005).
- [15] Vaillant Deutschland GmbH & Co. KG. The future: Fuel Cells, Fuel Cell Heating Appliances. www.vaillant.com (2007).
- [16] van Basshuysen R., Schäfer, F. Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2007).
- [17] Perry, M. L. & Fuller, T. F. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, S59-S67 (2002).
- [18] Howaldswerke Deutsche Werft (HDW). Fuel cell submarine "U 33" launched at HDW. *Pressemitteilung* 2004-09-13 (2004).
- [19] Jain, S., Chen, H.-Y. & Schwank, J. Techno-economic analysis of fuel cell auxiliary power units as alternative to idling. *Journal of Power Sources* **160**, 474-484 (2006).
- [20] Ogden, J. M. Alternative fuels and prospects in *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, (2003).
- [21] Chorkendorf, I. & Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [22] AIR LIQUIDE Deutschland GmbH. Produktkatalog. Düsseldorf (2009).
- [22] Kendall, K. Hydrocarbon fuels - Hopes for a flame-free future. *Nature* **404**, 233-224 (2000).
- [23] Mogensen, M. & Kammer, K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annual Review of Materials Research* **33**, 321-331 (2003).
- [24] Janardhanan, V. M., Heuveline, V. & Deutschmann, O. Performance analysis of a SOFC under direct internal reforming conditions. *Journal of Power Sources* **172**, 296-307 (2007).

- [25] Janardhanan, V. M. A Detailed Approach to Model Transport, Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in a SOFC. *Dissertation*, Universität Karlsruhe (2006).
- [26] Cheekatamarla, P. K. & Lane, A. M. Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells: I. Activity tests and sulfur poisoning. *Journal of Power Sources* **152**, 256-263 (2005).
- [27] Peters, R. Fuel Processors in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [28] Hughey, C. A., Rodgers, R. P. & Marshall, A. G. Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Analytical Chemistry* **74**, 4145-4149 (2002).
- [29] Elvers, B. (Herausg.). Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation. Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [30] Mandil, C. World Energy Outlook 2008. World Energy Agency, Paris (2008).
- [31] Otto, N. Gasmotor. *Gasmotoren-Fabrik Deutz*, DE 532 (1876).
- [32] Daimler, G. Fahrzeug mit Gas- bzw. Petroleum Kraftmaschine. *Daimler-Motoren-Gesellschaft*, DE 36423 (1885).
- [33] Diesel, R. Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg (MAN), DE 67207 (1892).
- [34] Battin-Leclerc, F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science* **34**, 440-498 (2008).
- [35] Dagaut, P. & Cathonnet, M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science* **32**, 48-92 (2006).
- [36] Westbrook, C. K. A. Chemical Kinetics - Modeling of Surrogate Hydrocarbon Fuels in *Kolloquium Karlsruher Chemische Gesellschaft* (2008).
- [37] Gould, B. D., Tadd, A. R. & Schwank, J. W. Nickel-catalyzed autothermal reforming of jet fuel surrogates: n-dodecane, tetralin, and their mixture. *Journal of Power Sources* **164**, 344-350 (2007).
- [38] Belgued, M., Amariglio, H., Pareja, P., Ameriglio, A. & Saint-Just. J. Low temperature catalytic homologation of methane on platinum, ruthenium and cobalt. *Catalysis Today* **13**, 337-445 (1992).

-
- [39] Wanninger, K., Speyer, T. & Matsuhisa, T. in *International Conference on Catalytic Combustion* (Lake Zürich, 2008).
- [40] Liander, H. The utilisation of natural gases for the ammonia process. *Transactions of the Faraday Society* **25**, 462-472 (1929)
- [41] Padovani, C. & Franchetti, P. Incomplete oxidation of methane with oxygen and air. *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata* **15**, 429 (1933).
- [42] Prettre, M., Eichner, C. & Perrin, M. The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen. *Transactions of the Faraday Society* **42**, 335-340 (1946).
- [43] Hickman, D. A. & Schmidt, L. D. Production of Syngas by Direct Catalytic-Oxidation of Methane. *Science* **259**, 343-346 (1993).
- [44] Hickman, D. A. & Schmidt, L. D. Synthesis Gas-Formation by Direct Oxidation of Methane over Pt Monoliths. *Journal of Catalysis* **138**, 267-282 (1992).
- [45] Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Ford, J. S., Green, M.L.H. Murell, E. J. & Vernon P. D. F. Selective Oxidation of Methane to Synthesis Gas-Using Transition-Metal Catalysts. *Nature* **344**, 319-321 (1990).
- [46] Appel, C, Mantzaras, J., Schaeren R., Bombach, R., Inauen A., Tylli, N., Wolf, M. Griffin, T., Winkler D. & Carroni R. Partial catalytic oxidation of methane to synthesis gas over rhodium: in situ Raman experiments and detailed simulations. *Proceedings Combustion Institute* **30**, 2509-2517 (2004).
- [47] Reinke, M., Mantzaras, J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A. & Schenker S. High-pressure catalytic combustion of methane over platinum: In situ experiments and detailed numerical predictions. *Combustion and Flame* **136**, 217-240 (2004).
- [48] Schwiedernoch, R., Tischer, S., Correa, C. & Deutschmann, O. Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic, monolith. *Chemical Engineering Science* **58**, 633-642 (2003).
- [49] Deutschmann, O. Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors. *Habilitationsschrift*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2001).
- [50] Horn, R., Degenstein, N. J., Williams, K. A. & Schmidt, L. D. Spatial and temporal profiles in millisecond partial oxidation processes. *Catalysis Letters* **110**, 169-178 (2006).
- [51] Horn, R. Williams, K. A., Degenstein, N. J., Bitsch-Larsen, A., Dalle Nogare D., Tupy S. A. & Schmidt L. D. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and

- reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *Journal of Catalysis* **249**, 380-393 (2007).
- [52] Enger, B. C., Lodeng, R. & Holmen, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis a-General* **346**, 1-27 (2008).
- [53] Au, C. T., Hu, Y. H. & Wan, H. L. Pulse Studies of CH₄ Interaction with NiO/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Letters* **27**, 199-206 (1994).
- [54] York, A.P.E., Xiao, T. & Green, M.L.H. Methane oxyforming for synthesis gas production. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **49**, 511-560 (2007).
- [55] Van der Laan, G. P. & Beenackers, A. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **41**, 255-318 (1999).
- [56] Tijm, P. J. A., Waller, F. J. & Brown, D. M. Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis a-General* **221**, 275-282 (2001).
- [57] O'Connor, R. P., Klein, E. J. & Schmidt, L. D. High yields of synthesis gas by millisecond partial oxidation of higher hydrocarbons. *Catalysis Letters* **70**, 99-107 (2000).
- [58] O'Connor, R. P. & Schmidt, L. D. Catalytic partial oxidation of cyclohexane in a single-gauze reactor. *Journal of Catalysis* **191**, 245-256 (2000).
- [59] Trimm, D. L., Adesina, A. A., Praharsa & Cant, N. W. The conversion of gasoline to hydrogen for on-board vehicle applications. *Catalysis Today* **93-95**, 17-23 (2004).
- [60] Krummenacher, J. J. & Schmidt, L. D. High yields of olefins and hydrogen from decane in short contact time reactors: rhodium versus platinum. *Journal of Catalysis* **222**, 429-438 (2004).
- [61] Tadd, A. R., Gould, B. D. & Schwank, J. W. Packed bed versus microreactor performance in autothermal reforming of isooctane. *Catalysis Today* **110**, 68-75 (2005).
- [62] Degenstein, N. J., Subramanian, R. & Schmidt, L. D. Partial oxidation of n-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoat loading and catalyst morphology. *Applied Catalysis a-General* **305**, 146-159 (2006).
- [63] Panuccio, G. J., Williams, K. A. & Schmidt, L. D. Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams. *Chemical Engineering Science* **61**, 4207-4219 (2006).

-
- [64] Williams, K. A. & Schmidt, L. D. Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams. *Applied Catalysis a-General* **299**, 30-45 (2006).
- [65] Pengpanich, S., Meeyoo, V., Rirksomboon, T. & Schwank, J. Hydrogen production from partial oxidation of iso-octane over Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Ni/beta "-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis a-General* **302**, 133-139 (2006).
- [66] Nikolla, E., Schwank, J. & Linic, S. Promotion of the long-term stability of reforming Ni catalysts by surface alloying. *Journal of Catalysis* **250**, 85-93 (2007).
- [67] Chen, X. Y., Tadd, A. R. & Schwank, J. W. Carbon deposited on Ni/Ce-Zr-O isooctane autothermal reforming catalysts. *Journal of Catalysis* **251**, 374-387 (2007).
- [68] Gould, B. D., Chen, X. Y. & Schwank, J. W. Dodecane reforming over nickel-based monolith catalysts. *Journal of Catalysis* **250**, 209-221 (2007).
- [69] Bobrova, L., Zolotarsky I., Sadykov, V., Pavlova, S., Snegurenko, O., Tikhov, S., Korotkich V., Sobyenin, V. & Parmon, V. Syngas formation by selective catalytic oxidation of liquid hydrocarbons in a short contact time adiabatic reactor. *Chemical Engineering Journal* **107**, 171-179 (2005).
- [70] Bobrova, L., Zolotarsky, I., Sadykov, V. & Sobyenin, V. Hydrogen-rich gas production from gasoline in a short contact time catalytic reactor. *International Journal of Hydrogen* **32**, 3698-3704 (2007).
- [71] Bobrova, L., Korotkich, V., Sadykov, V. & Parmon, V. Syngas formation from gasoline in adiabatic reactor: Thermodynamic approach and experimental observations. *Chemical Engineering Journal* **134**, 145-152 (2007).
- [72] Kolb, G. & Hessel, V. Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal* **98**, 1-38 (2004).
- [73] Cominos, V., Hessel, V., Hofmann, C., Kolb, G., Zapf, R., Ziogas, A., Delsman, E. R. & Schouten J. C. Selective oxidation of carbon monoxide in a hydrogen-rich fuel cell feed using a catalyst coated microstructured reactor. *Catalysis Today* **110**, 140-153 (2005).
- [74] Kolb, G., Cominos, V., Hofmann, C., Pennemann, H., Schürer J., Tiemann D., Wichert, M., Zapf, R., Hessel, V. & Löwe H. Integrated microstructured fuel processors for fuel cell applications. *Chemical Engineering Research & Design* **83**, 626-633 (2005).
- [75] Pfeifer, P., Bohn, L., Gorke, O., Haas-Santo, K. & Schubert, K. Microstructured components for hydrogen production from various hydrocarbons. *Chemical Engineering & Technology* **28**, 474-476 (2005).

-
- [76] Thormann, J., Pfeifer, P., Schubert, K. & Kunz, U. Reforming of diesel fuel in a micro reactor for APU systems. *Chemical Engineering Journal* **135**, S74-S81 (2008).
- [77] Thormann, J. Diesel-Dampfreformierung in Mikrostruktureaktoren. *Dissertation*, Technische Universität Claustal (2008).
- [78] Liu, D. J. & Krumpelt, M. Activity and structure of perovskites as diesel-reforming catalysts for solid oxide fuel cell. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2**, 301-307 (2005).
- [79] Haynes, D. J., Berry, D. A., Shekhawat, D. & Spivey, J. J. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution. *Catalysis Today* **136**, 206-213 (2008).
- [80] Dreyer, B. J., Lee, I. C., Krummenacher, J. J. & Schmidt L. D. Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: n-decane, n-hexadecane and JP-8. *Applied Catalysis A: General* **307**, 184-194 (2006).
- [81] Jones, G., Jakobsen, J. G., Shim, S. S., Kleis, J., Andersson, M. P., Rossmesl, J., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Helveg, S., Hinnemann, B., Rostrup-Nielsen, J. R., Chorkendorff, I., Sehested, J., Nørskov, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis* **259**, 147-160 (2008).
- [82] Inderwildi, O. R., Jenkins, S. J. & King, D. A. Mechanistic studies of hydrocarbon combustion and synthesis on noble metals. *Angewandte Chemie – International Edition* **47**, 5253-5255 (2008).
- [83] Inderwildi, O. R., Lebiez, D., Deutschmann, O. & Warnatz, J. Coverage dependence of oxygen decomposition and surface diffusion on rhodium (111): A DFT study. *Journal of Chemical Physics* **122** (2005).
- [84] Hafner, J. Adsorption and reaction of organic molecules on solid surfaces - ab-initio density functional investigations. *Monatshefte Für Chemie* **139**, 373-387 (2008).
- [85] Germán, E., López-Corral, I., Juan, A. & Brizuela, G. A bonding study of cyclopentene (C_5H_8) adsorption on Ni(1 1 1) surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **290**, 23-29 (2008).
- [86] Yang, M. & Somorjai, G. A. Adsorption and reactions of C-6 hydrocarbons at high pressures on Pt(111) single-crystal surfaces studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy: Mechanisms of isomerization and dehydrocyclization of n-hexane. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 7698-7708 (2004).
- [87] Singh, P. & George, R. A. Cover and startup gas supply system for solid oxide fuel cell generator. *Siemens Westinghouse Power Corporation, USA*, WO 9927598 (1999).
- [88] Hammer, T., Kappes, T. & Schiene, W. Method and apparatus for reforming of fuels. *Siemens Aktiengesellschaft, DE*, WO 2003051767 (2003).

-
- [89] Wang, R. L., Pappas, P. G., Anumakonda, A., Proszowski, M. & Yamanis, J. Production of syngas for fuel cells using multiple catalyst configuration. *General Electric Company*, USA, US 20050089464 (2005).
- [90] Kulkarni, P., Bourgeois, R., Liu, K., Sathya V., Ravi K., & Zamansky, V. Hydrogen production by water electrolysis and catalytic partial oxidation. *General Electric Company*, USA, US 20070122339 (2007).
- [91] Liu, K., Kulkarni, P. P. & Deluga, G. A. System and method for hydrogen production by reforming hydrocarbon fuels. *General Electric Company*, USA, US 20070000176 (2007).
- [92] Vipplerla, R. S., Kulkarni, P. P. & Zamansky, V. System and method for co-production of hydrogen and electrical energy. *General Electric Co.*, USA, US 20070130831 (2007).
- [93] O'Brien, J. F. & Oddi, F. V. Integrated fuel reformer and heat exchanger. *Delphi Technologies, Inc.*, US, EP 1462159 (2004).
- [94] Weissman, J. G., Kirwan, J. E., Seino, M. J. & Salemi, M., R. Method of operating a reformer and a vehicle. *Delphi Technologies, Inc.*, USA, US 20040146458 (2004).
- [95] Thomas, S. M., Simpkins, H., Nowlen, D. E., Ciosek, J. M. & Lecea, O. A. Fuel reformer for reforming a hydrocarbon fuel. *Delphi Technologies, Inc.*, US, EP 1787949 (2005).
- [96] Haltiner, K. J. & Grieve, M. J. Method and apparatus for vaporizing fuel for a catalytic hydrocarbon fuel reformer. *Delphi Technologies, Inc.*, US, WO 2008054569 (2008).
- [97] Aasberg-Petersen, K., Dybkjter, I., Christensen, P. S., Rostrup-Nielsen, T., Erikstrup, N. & Hansen, J. B. Process for the production of synthesis gas by the steam reforming of a hydrocarbon feed. *Haldor Topsoe A/S*, Den, US 20040063797 (2004).
- [98] Christensen, P. S., Christensen, T. S., Primdahl, I. I. & Hansen, J. B. Process for autothermal reforming of a hydrocarbon feedstock. *Haldor Topsoe A/S*, Den, EP 982266 (2004).
- [99] Stampfl, S. Monitoring of the quality of a reformat gas supplied to fuel cells. *Siemens Building Technologies AG*, DE 10324315 (2003).
- [100] Hojlund N. & E., P. Stepwise purification of crude synthesis gas and fuel gases from gasification processes. *Haldor Topsoe A/S*, Den, DE 102006017680 (2006).
- [101] Severin, C., Pischinger, S. & Ogrzewalla, J. Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle APU. *Journal of Power Sources* **145**, 675-682 (2005).
- [102] Lawrence, J. & Boltze, M. Auxiliary power unit based on a solid oxide fuel cell and fuelled with diesel. *Journal of Power Sources* **154**, 479-488 (2006).

- [103] Lindermeir, A., Kah, S., Kavurucu, S. & Muhlner, M. On-board diesel fuel processing for an SOFC-APU - Technical challenges for catalysis and reactor design. *Applied Catalysis B-Environmental* **70**, 488-497 (2007).
- [104] Salge, J. R., Dreyer, B. J., Dauenhauer, P. J. & Schmidt, L. D. Renewable hydrogen from nonvolatile fuels by reactive flash volatilization. *Science* **314**, 801-804 (2006).
- [105] Deluga, G. A., Salge, J. R., Schmidt, L. D. & Verykios, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science* **303**, 993-997 (2004).
- [106] Subramanian, R. & Schmidt, L. D. Renewable olefins from biodiesel by autothermal reforming. *Angewandte Chemie-International Edition* **44**, 302-305 (2005).
- [107] Fatsikostas, A. N. & Verykios, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis* **225**, 439-452 (2004).
- [108] Dumesic, J.A., Huber, G. W., Boudart & M. Principles of Heterogeneous Chemistry in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [109] Deutschmann, O. Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors. *Habilitationsschrift*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2001).
- [110] Deutschmann, O. Modellierung und Simulation chemischer Reaktoren. *Vorlesungsunterlagen*. Universität Karlsruhe (TH), (2004).
- [111] Tischer, S. Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport. *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2004).
- [112] Deutschmann, O. Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [113] Kissel-Osterrieder, R., Behrendt, F. & Warnatz, J. Dynamic Monte Carlo Simulations of Catalytic Surface Reactions. *Proceedings of the Combustion Institute* **28**, 1323-1330 (2002).
- [114] Libuda, J. & Freund H.-J. Molecular beam experiments on model catalysts. *Surface Science Reports* **57**, 157-298 (2005).
- [115] Kunz, L. W. H. Entwicklung eines Computerprogramms zur kinetischen Monte Carlo Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln. *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe (2006).
- [116] Kee, R. J. & Coltrin, M. E. Chemically Reacting Flow: Theory and Practice.

-
- [117] Ertl, G. Reactions at surfaces: From atoms to complexity (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition* **47**, 3524-3535 (2008).
- [118] Hartmann, M., Maier, L., Minh, H. D. & Deutschmann, O. Experimental and Numerical Studies of Catalytic Partial Oxidation of Higher Hydrocarbons over Rhodium. *14th International Conference on Catalysis* (Seoul, South Korea, 2008).
- [119] Hartmann, M., Lichtenberg, S., Hebben, N. & Deutschmann, O. Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen. *Chemie Ingenieur Technik*, **81**, 909 – 919 (2009).
- [120] Hartmann, M., Maier, L., Minh, H. D. & Deutschmann, O. Catalytic Partial Oxidation of higher hydrocarbon fuels over rhodium catalysts: An Experimental and Numerical Study. *20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering* (Kyoto, Japan, 2008).
- [121] Warnatz, J., Maas, U. & W., D. R. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer-Verlag, Berlin (2005).
- [122] Farrauto, R. J. & Heck, R. M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today* **51**, 351-360 (1999).
- [123] Heck, R. M., Farrauto, R. J. & Gulati S. T. Catalytic Air Pollution Control. Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
- [124] Veser, G. Short Contact-Time Reactors in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [125] Hartmann, M. Untersuchung der Ceroxid-Speicherkomponente von NO_x-Speicherkatalysatoren. *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe TH (2006).
- [126] Brinkmeier, C., Opferkuch, F. & Eigenberger, G. Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* **9**, 1333 - 1355 (2005).
- [127] Hagelüken, Ch. Abgaskatalysatoren. (Expert-Verlag, 2001).
- [128] Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F. & Moulijn, J. A. Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **43**, 345-380 (2001).
- [129] Nolte, P., Stierle, A. Jin-Phillipp N. Y., Kasper, N. Schulli, T. U. & Dosch, H. Shape changes of supported Rh nanoparticles during oxidation and reduction cycles. *Science* **321**, 1654-1658 (2008).
- [130] Montini, T., Condò, A. M., Hickey, N., Lovey, F. C., De Rogatis, L., Fornasiero, P. & Graziani, M. Embedded Rh (1 wt.%)@Al₂O₃: Effects of high temperature and prolonged aging under methane partial oxidation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **73**, 84-97 (2007).

- [131] Beretta, A., Bruno, T., Groppi, G., Tavazzi, I. & Forzatti, P. Conditioning of Rh/[alpha]-Al₂O₃ catalysts for H₂ production via CH₄ partial oxidation at high space velocity. *Applied Catalysis B: Environmental* **70**, 515-524 (2007).
- [132] Giroux, T., Hwang, S., Liu, Y., Ruettinger, W. & Shore, L. Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental* **56**, 95-110 (2005).
- [133] McQuarrie, D. A. & Simon, J. D. Physical Chemistry: A Molecular Approach. University Science Books, Oxford (1997).
- [134] Günzler, A. & Gremlich, H.-U. IR Spectroscopy. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [135] Kettle, S. F. A. Symmetrie und Struktur. Teubner Verlag, Wiesbaden (1994).
- [136] Hoffmann, J. Taschenbuch der Messtechnik. Fachbuchverlag Leipzig (1997).
- [137] Wedler, G. Physikalische Chemie. Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [138] Schädel, B. T. Wasserdampfpreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung. *Dissertation*, Universität Karlsruhe (2008).
- [139] Schomberg, G. Gaschromatographie. Wiley-VCH, Weinheim (1987).
- [140] Schwedt, G. Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden Praxis. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [141] Smart, L. Festkörperchemie. Springer-Verlag, Berlin (1997).
- [142] Glaude, P. A., Conraud, V., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Come, G. M., Scacchi, G., Dagaut, P. & Cathonnet, M. Modeling the oxidation of mixtures of primary reference automobile fuels. *Energy & Fuels* **16**, 1186-1195 (2002).
- [143] Mehl, M., Faravelli, T., Giavazzi, F., Ranzi, E., Scorletti, P., Tardani, A. & Terna, D. Detailed chemistry promotes understanding of octane numbers and gasoline sensitivity. *Energy & Fuels* **20**, 2391-2398 (2006).
- [144] Ra, Y. & Reitz, R. D. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels. *Combustion and Flame* **155**, 713-738 (2008).
- [145] Norm DIN EN ISO 5164. Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen - Research-Verfahren. *Deutsches Institut für Normung* (2005).
- [146] Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J. & Westbrook, C. K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame* **129**, 253-280 (2002).

-
- [147] Ranzi, E., Faravelli, T., Gaffuri, P., Sogaro, A., Danna, A. & Ciajolo, A. A wide-range modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame* **108**, 24-42 (1997).
- [148] Dagaut, P., Reuillon, M. & Cathonnet, M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso-Octane. *Combustion Science and Technology* **95**, 233-260 (1994).
- [149] Tümen, E. Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan unter kraftstoffreichen Eduktzusammensetzungen. *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe (2009).
- [150] Ranzi, E. A wide-range kinetic modeling study of oxidation and combustion of transportation fuels and surrogate mixtures. *Energy & Fuels* **20**, 1024-1032 (2006).
- [151] Dagaut, P. On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 2079-2094 (2002).
- [152] Ranzi, E., Frassoldati, A., Granata, S. & Faravelli, T. Wide-range kinetic modeling study of the pyrolysis, partial oxidation, and combustion of heavy n-alkanes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 5170-5183 (2005).
- [153] Deutschmann, O., Tischer, S., Kleditzsch, S., Janardhanan, V.M., Correa, C., Chatterjee, D., Mladenov, N. & Minh, H.D. *DETCHEM Software Package*, 2.1 ed (2008).
- [154] Minh, H. D., Bock, H. G., Tischer, S. & Deutschmann, O. Optimization of two-dimensional flows with homogeneous and heterogeneously catalyzed gas-phase reactions. *AIChE Journal* **54**, 2432 – 2440 (2008).
- [155] Hartmann, M. Maier, M., Minh, H. D. & Deutschmann. Catalytic Partial Oxidation of Iso-Octane over Rhodium Catalysts: An Experimental, Modeling, and Simulation Study. *Combustion and Flame*, submitted.
- [156] Baldea, G., Maier, L., Hartmann, M., Riedel, U. & Deutschmann, O. Automated Mechanism Generation and Kinetic Modeling for Partial Oxidation of Iso-Octane. *Proceedings of the European Combustion Meeting 2009* (Vienna, Austria, 2009).
- [157] Sommer, M., Lamm, A., Docter, A. & Agar, D. Modelling and dynamic simulation of a fuel cell system with an autothermal gasoline reformer. *Journal of Power Sources* **127**, 313-318 (2004).
- [158] Hartmann, M., Kaltschmitt T. & Deutschmann, O. Catalytic Partial Oxidation of Higher Hydrocarbon Fuel Components on Rh/Al₂O₃ coated honeycomb monoliths. *Catalysis Today*, accepted (2009).
- [159] Silke, E. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K. & Ribaucour, M. Detailed Chemical Kinetic Modeling of Cyclohexane Oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 3761-3775 (2007).

-
- [160] Orme, J. P., Curran H. J., & Simmi M. Experimental and Modeling Study of Methyl-Cyclohexane Pyrolysis and Oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 114-13 (2006).
- [161] Gray, M. & McCaffrey, W.C. Role of Chain Reactions and Olefin Formation in Cracking, Hydroconversion, and Coking of Petroleum and Bitumen Fractions. *Energy & Fuels* **16**, 756-766 (2002).
- [162] Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Glaude, P. A., Judenherc, B., Warth, V., Come, G. M., Scacchi, G., Ristori, A., Pengloan, G., Dagaut, P. & Cathonnet, M. The Gas-Phase Oxidation of n-Hexadecane. *International Journal of chemical Kinetics* **33**, 574-586 (2001).
- [163] Yahyaoui, M., Djebaili-Chaumeix, N., Dagaut, P., Paillard, C.-E. & Gail, S. Kinetics of 1-hexene oxidation in a JSR and a shock tube: Experimental and modelling study. *Combustion and Flame* **147**, 67-78 (2006).
- [164] Pannuccio, G. J., Dreyer, B. J. & Schmidt, L. D. Comparison of the Catalytic Partial Oxidation of C₁ to C₁₆ Normal Paraffins. *AIChE Journal* **53**, 187 – 195 (2007).
- [165] Geske, M., Pelzer, K., Horn, R., Jentoft F. C. & Schögel, R. In-situ investigation of gas phase radical chemistry in the catalytic partial oxidation of methane on Pt. *Catalysis Today* **142**, 61-69 (2009).
- [166] Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **212**, 17-60 (2001).
- [167] Moulijn, J. A., van Diepen, A. E. & Kapteijn F. Deactivation and Regeneration in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [168] Zhao, S., Zhang, J., Weng, D. & Wu, X. A method to form well-adhered γ -Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports. *Surface and Coatings Technology* **167**, 97-105 (2003).
- [169] An, T. F., Guan, H. R., Sun, X. F. & Hu, Z. Q. Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation in scales on the oxidation behavior of a nickel-base superalloy with an aluminide diffusion coating. *Oxidation of Metals* **54**, 301-316 (2000).
- [170] Trueba, M. & Trasatti, S. P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry* **17**, 3393-3402 (2005).
- [171] Rostrup-Nielson. Steam Reforming in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [172] Holleman, A.F., Wiberg, E. & Wiberg, A. F. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter Verlag, Berlin (2007).

-
- [173] Bockhorn, H. Soot formation in Combustion. Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [174] van Setten, B.A.L., Makee, M. & Moulijn, J. A. Science and Technology of Catalytic Diesel Particulate Filters. *Catalysis Reviews* **43**, 489-564 (2001).
- [175] Bengaard, H.S, Norskov, J.K., Sehested, J., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M. & Rostrup-Nielsen, J.R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis* **209**, 365-384 (2002).
- [176] Jarrah, N. A., van Ommen, J. G. & Lefferts L. Growing a carbon nano-fiber layer on a monolith support, effect of nickel loading and growth conditions. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 1590 – 1597 (2004).
- [177] Hardiman, K. M., Cooper, C. G., Adesina, A. & Lange, R. Post-mortem characterization of coke-induced deactivated alumina supported Co-Ni catalyst. *Journal Chemical Engineering Science* **61**, 2565 - 2573 (2006).
- [178] Beretta, A., Donazzi, A., Groppi, G. Forzatti, P., Santo, V. D., Sordelli, L., De Grandi, V., & Psaro, R. Testing in annular micro-reactor and characterization of supported Rh nanoparticles for the catalytic partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* **83**, 96 - 109 (2008).
- [179] Enger, B. C., Walmsley, J., Bjørgum, E., Lødeng, R., Pfeifer, P., Schubert, K., Holmen, A. & Venvik, H. J. Performance and SEM characterization of Rh impregnated microchannelreactors in the catalytic partial oxidation of methane and propane. *Chemical Engineering Journal* **144**, 489 – 501 (2008).

B Nomenklatur

B.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	mol m s
C	Wärmekapazität	J K^{-1}
c_k	Konzentration der Spezies k	mol m^{-3}
E_a	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
$F_{\text{cat/geo}}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
g	Vektor der Fallbeschleunigung	m s^{-2}
H	Enthalpie	J
h_k	spezifische Enthalpie der Spezies k	J mol
j_{sk}	Diffusionsstrom der Spezies k in Richtung s	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	(variabel)
K_g	Anzahl der Gasphasenspezies	1
K_s	Anzahl der Oberflächenspezies	1
k	Geschwindigkeitskonstante	(variabel)
N_k	Anzahl der Moleküle der Spezies k	1
n_k	Stoffmenge der Spezies k	mol

Symbol	Beschreibung	Einheit
p	Druck	Pa
q_i	Wärmestromdichte	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r	radiale Koordinate	m
R_k	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies k	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\dot{s}_k$	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit der Spezies k	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
S_k^0	Haftkoeffizient der Spezies k auf leerer Oberfläche	1
S	Entropie	J K^{-1}
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_i	Zündtemperatur (<i>ignition</i>)	K
u	axiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
v_k	Geschwindigkeitsvektor der Spezies k	m s^{-1}
X	Umsatz	1
X_k	Molenbruch der Spezies k	1
x_k	Ortsvektor der Spezies k	M
Y_k	Massenbruch der Spezies k	1
Z	axiale Koordinate	m
Z	Stoßfrequenz	s^{-1}
ε	Modellierungsparameter zur Bedeckungsabhängigkeit der katalytischen Oberfläche	1
η	laminarer Viskositätskoeffizient	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
η_k	Effektivitätskoeffizient der Transportlimitierung der Spezies k	1
θ_k	Bedeckungsgrad der Spezies k	1

Symbol	Beschreibung	Einheit
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
λ	Wellenlänge	m
μ	Modellierungsparameter zur Bedeckungsabhängigkeit der katalytischen Oberfläche	1
ν_k	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies k	1
Γ	Oberflächenplatzdichte	mol m^{-2}
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ	Reibungstensor	Pa
$\dot{\omega}$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
σ_k	Koordinationszahl der Spezies k	1
χ_k	Elementsymbol der chemische Spezies k	Symbol

B.2 Abkürzungen

APU	Hilfsaggregat zur Stromerzeugung (auxiliary power unit)
ATR	Autotherme Reformierung
C/O	Kraftstoff/Sauerstoffverhältnis; basierend auf dem Verhältnis der molaren Mengen Kohlenstoff im Kraftstoff und verwendetem Sauerstoff
CFD	numerische Simulation der Strömungsmechanik (computational fluid dynamics)
CPOX	katalytische Partialoxidation (catalytic partial oxidation)
CPSI	Zelldichte eines monolithischen Trägerkatalysators (channels per square inch)
FT-IR	Fourriertransformations-Infrarotspektrometer
GC-MS	Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer
GHSV	Raumgeschwindigkeit (gas hour space velocity)
MFC	Masseflussregler
MCFC	Carbonat-Elektrolyt-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
MS	Massenspektrometer
PPI	Porendichte eines monolithischen Schwammkatalysators (pores per linear inch)
PEM FC	Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (polymer-electrolyte fuel cell)
SOFC	Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SR	Wasserdampfreformierung (steam reforming)
XRD	Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marco Hartmann
Geburtsdaten	1. Dezember 1980 in Karlsruhe
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung / Wehrdienst

08/1987 – 06/1991	Grundschule Jockgrim
08/1991 – 06/1997	Realschule Kandel
08/1997 – 06/2000	Technisches Gymnasium Karlsruhe
09/2000 – 06/2001	Hilfsausbilder, Luftwaffenausbildungsregiment 3, Germersheim

Studium

10/2001 – 08/2006	Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) Vertiefungsrichtung: Anorganische Chemie, Festkörperchemie Diplomarbeit: Technische Chemie, Abgasnachbehandlung
-------------------	--

Berufliche Tätigkeit

seit 10/2006	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (TH)
04/2007	Gastwissenschaftler am Department for Chemical Engineering and Material Science, University of Minnesota

Auszeichnungen

08/2008	Young Scientist Award, International Congress of Catalysis, Seoul 2008
---------	--

Publikationen

Veröffentlichungen

- [1] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh & O. Deutschmann. *Comb. Flame*. (2009), submitted.
- [2] M. Hartmann, T. Kaltschmitt & O. Deutschmann. *Catal. Today* (2009), accepted.
- [3] M. Hartmann, M. Lichtenberg, N. Hebben, D. Zhang & O. Deutschmann. *Chem. Ing. Tech.* **81**, 909 – 919 (2009).
- [4] T. Finke, M. Gernsbeck, C. Eisele, M. Hartmann, S. Kureti & H. Bockhorn. *Thermochim. Acta* **473**, 32-39 (2008).

Tagungsvorträge

- [1] M. Hartmann, T. Kaltschmitt & O. Deutschmann, *3rd int. Conference on structured catalysts and reactors*, Ischia, Italy (2009).
- [2] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh & O. Deutschmann. *20th Int. Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Kyoto, Japan (2008).
- [3] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh & O. Deutschmann, *14th Int. Congress on Catalysis*, Seoul, Korea (2008).

Posterbeiträge (Auswahl)

- [1] M.Hartmann, L. Maier & O. Deutschmann, *5th International Congress on Environmental Catalysis*, Belfast, Northern Ireland (2008).
- [2] G. Baldea, L. Maier, M. Hartmann, U. Riedel & O. Deutschmann, *32nd International Symposium on Combustion*, Montreal, Canada (2008).
- [3] M.Hartmann, L. Maier & O. Deutschmann, *7th International Workshop on Catalytic Combustion*, Seedamm, Switzerland (2008).
- [4] J. Koop, M. Hartmann & O. Deutschmann. *Europa Cat VIII*, Turku, Finland (2007).

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit hilfreich begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit auf diesem interessanten Gebiet. Insbesondere danke ich ihm für die große Freiheit und das Vertrauen beim Aufbau der Versuchsanlage sowie der Durchführung und der Präsentation der wissenschaftlichen Arbeiten.

Prof. Dr. Henning Bockhorn für die Übernahme des Korreferats und das Interesse an dieser Arbeit.

Dr. Luba Maier und Dr. Steffen Tischer für die anregenden Diskussionen im Bereich der Modellierung und Simulation der katalytischen Partialoxidation.

allen Kolleginnen und Kollegen in den Arbeitsgruppen um Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Dr. habil. Sven Kureti für das angenehme Arbeitsklima und die großartige wissenschaftliche Atmosphäre. Dr. Boris Reznik danke ich für die Unterstützung hinsichtlich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Mein Dank für das intensive Korrekturlesen der Arbeit gilt cand. Dipl.-Chem. Claudia Diehm.

den Firmen Umicore AG & Co. KG und Delphi Corporation AG für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, insbesondere für die Bereitstellung der verwendeten Modellkatalysatoren.

Dr. Raimund Horn (Fritz-Haber-Institut Berlin) für wertvolle Hinweise und lebhaftes Diskussionen über die Natur der katalytischen Partialoxidation. Unvergessen bleibt die lehr- und erlebnisreiche Zeit in Minnesota und Berlin.

Dr. Thomas Finke, Dr. Jan Koop, Dipl.-Chem. Torsten Kaltschmitt und Elektrotechniker Sven Lichtenberg für die Kameradschaft und Freundschaft bei den vielen gemeinsam gemeisterten Herausforderungen und Erfolgserlebnissen während der Doktorandenzeit.

Ausdrücklich möchte ich Claudia und meiner Familie für die von ihnen entgegengebrachte liebevolle Unterstützung in der zurückliegenden Zeit danken. Erst durch ihr großes Verständnis war die Durchführung der Arbeit in dieser Form möglich.

