

**Bericht zum Chemisch–Technischen  
Vertieferpraktikum**

**Einfluss des Zusatzes von Wasser bzw.  
Kohlendioxid auf CPOX–Reformer  
– Eine experimentelle Studie**

Claudia Diehm

17. August 2009

Universität Karlsruhe (TH)

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Arbeitsgruppe Prof. Dr. O. Deutschmann

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Theoretische Grundlagen.....	6
3. Messmethode .....	10
4. Experimenteller Teil .....	15
4.1. Versuchsanlage.....	15
4.2. Versuchsdurchführung .....	18
5. Ergebnisse.....	21
6. Diskussion.....	28
6.1. Diskussion der Ergebnisse für zugesetztes Wasser.....	28
6.2. Diskussion der Ergebnisse für zugesetztes Kohlendioxid.....	33
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	37
8. Literaturverzeichnis .....	39

# 1. Einleitung

Die Herstellung von Synthesegas aus fossilen Brennstoffen und Erdgas ist ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet in der Wissenschaft und Industrie. Auch Biomasse wird als Ausgangsstoff für Synthesegas untersucht.

Es existieren verschiedene Methoden zur Herstellung von Synthesegas.<sup>1</sup> Der am weitesten verbreitete großtechnische Prozess ist die Wasserdampfreformierung, d.h. die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs mit Wasser an einem Katalysator. Dabei handelt es sich allerdings um ein Verfahren, bei dem der Reformer von außen beheizt werden muss, weil die Wasserdampfreformierung endotherm verläuft. Als Ausgangsstoffe werden meist Erdgas oder Leichtbenzin verwendet.

Ein weiterer großtechnisch genutzter Prozess ist die partielle Oxidation von Kohle oder Schweröl mit Wasser und Sauerstoff zu Synthesegas, wobei meist kein Katalysator verwendet wird.

Die Trockenreformierung von Kohlenwasserstoffen mit Kohlendioxid an einem Katalysator spielt großtechnisch keine Rolle, da sie sehr energieintensiv ist und bei der Reaktion eine starke Verkokung des Katalysators stattfindet.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Synthesegas ist die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff an einem Katalysator, die so genannte katalytische partielle Oxidation (CPOX). CPOX-Reformer können nach der Zündung der Reaktion autotherm betrieben werden, und haben somit einen großen Vorteil gegenüber der endothermen Wasserdampfreformierung. Allerdings ist die Wasserstoffausbeute pro Kohlenwasserstoffäquivalent geringer.<sup>2</sup>

Synthesegas wird für eine große Zahl an großtechnischen Prozessen als Ausgangsmaterial verwendet. Beispiele sind die Ammoniaksynthese, die Synthese von Methanol, die Fischer-Tropsch-Synthese und die Oxosynthese.<sup>1</sup>

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Erzeugung von Synthesegas als Brennstoff für Brennstoffzellen in mobilen Stromerzeugern. Die mobilen Stromerzeuger können unter anderem in Kraftfahrzeugen als APUs (*Auxiliary Power Unit*) verwendet werden. Diese APUs sind aus einer Brennstoffzelle und einem vorgeschalteten Reformer, der den Brennstoff für die Brennstoffzelle liefert, aufgebaut. Die Verwendung von APUs in Kraftfahrzeugen ist sinnvoll, da in heutzutage üblichen Personenkraftfahrzeugen etwa 1 l Treibstoff pro 100 km nur für Elektronik und Klimaanlage verbraucht werden.<sup>3</sup> Für Lastkraftwagen ist der Verbrauch deutlich höher, denn hier wird zusätzlicher Strom für Haushaltstätigkeiten und

Freizeitaktivitäten gebraucht, die während den Pausen mit dem Motor im Leerlauf stattfinden.<sup>2</sup> Auch wird für Kühltransporter zusätzlicher Strom für die Kühlung der Nutzlast benötigt. Allerdings ist die herkömmliche Art der Stromerzeugung über die „Lichtmaschine“ sehr ineffizient. Deswegen sollen APUs den benötigten Strom erzeugen, mit denen ein deutlich höherer Wirkungsgrad erreichbar ist.

Dabei steht die on-board Reformierung von Benzin und Diesel im Mittelpunkt der aktuellen Forschung.<sup>3,4,5</sup> Die on-board Reformierung hat die Vorteile, dass kein zusätzlicher Brennstoff für die Brennstoffzelle mitgeführt werden muss und dass das für Benzin und Diesel bestehende Versorgungsnetz genutzt werden kann.

Für die on-board Reformierung sind vor allem CPOX-Reformer geplant. Durch deren autotherme Betriebsweise erübrigt sich die Bereitstellung zusätzlicher Energie für endotherme Reaktionen im Reformier. Als Brennstoffzellen können entweder PEMFCs (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) oder SOFCs (*Solid Oxid Fuel Cell*) verwendet werden. Aufgrund der Vergiftung der PEMFC mit Kohlenmonoxid<sup>4</sup> muss zwischen Reformier und Brennstoffzelle eine CO-Konvertierungseinheit vorhanden sein.

Im Gegensatz dazu können bei einer SOFC sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid als Brennstoff verwendet werden, so dass das gebildete Kohlenmonoxid nicht vor dem Einleiten des Gemisches in die Brennstoffzelle entfernt werden muss.<sup>6</sup> Als Abgas wird ein Gemisch erhalten, das hauptsächlich aus Wasser und Kohlendioxid besteht.

Um die Effektivität der Brennstoffzelle zu erhöhen, gibt es Überlegungen, einen Teil des Abgases der Brennstoffzelle in den Reformier zurückzuführen.

In dieser Arbeit soll deshalb der Einfluss von Wasser bzw. Kohlendioxid auf einen CPOX-Reformier untersucht werden. Dabei werden Wasser und Kohlendioxid einzeln zugefügt, um den Einfluss jeder Komponente für sich sichtbar machen zu können. Ziel dieser Arbeit ist es Untersuchungen durchzuführen, mit denen ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Messungen ohne und der Ergebnisse der Messungen mit der Zugabe von Wasser bzw. Kohlendioxid möglich ist. Auf diese Weise kann der Einfluss von Wasser bzw. Kohlendioxid auf die Produktverteilung nachvollzogen werden.

Für die katalytische Partialoxidation von Methan wurden experimentelle Studien sowie Modellierungen durchgeführt, bei denen Wasser oder Kohlendioxid<sup>7,8,9,10</sup> oder auch beide Komponenten gleichzeitig<sup>9</sup> zugesetzt wurden. Auch für höhere Kohlenwasserstoffe existieren experimentelle Studien, bei denen Wasser zugesetzt wird.<sup>11,12</sup> Bei den vorhandenen experimentellen Studien sind alle Messungen einer Messreihe mit Zusatz von Wasser bzw. Kohlendioxid durchgeführt worden. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit den

Ergebnissen vorhergehender Messreihen, bei denen kein Wasser bzw. Kohlendioxid zugesetzt wurde, verglichen.

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen so durchgeführt, dass in einer Messreihe auf eine Messung mit Zugabe von Wasser bzw. Kohlendioxid eine Messung ohne Zugabe folgt. Für die Messungen mit und ohne Zugabe werden jeweils die gleichen Randbedingungen gewählt. Anschließend werden die Randbedingungen variiert und wieder Messungen mit und ohne Zugabe durchgeführt. Auf diese Weise soll die größtmögliche Vergleichbarkeit erreicht werden.

Eine Messreihe deckt den Bereich von sauerstoffreichen ( $C/O = 0,8$ ) Bedingungen bis zu kraftstoffreichen ( $C/O = 2,0$ ) Bedingungen ab.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die katalytische Partialoxidation (CPOX) ist die teilweise Verbrennung von einem Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff bzw. Luft in Gegenwart eines Katalysators, wobei Synthesegas, d.h. ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, gebildet wird. Gleichung (2.1) zeigt die katalytische Partialoxidation von 2,2,4-Trimethylpentan (i-Oktan).

### CPOX:

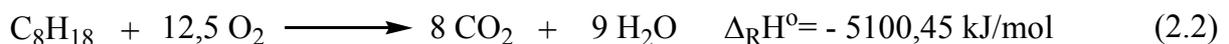


Als Katalysatoren sind Metalle der VIII. Nebengruppe verwendbar.<sup>2</sup> Dabei können die katalytisch aktiven Metalle auf Trägermaterialien aufgebracht werden oder als metallische Drähte oder Netze verwendet werden. Häufig wird Rhodium verwendet, welches als aktive Komponente auf diverse Trägermaterialien aufgebracht wird.<sup>13,14</sup> Auch Nickel wird als katalytisch aktives Material verwendet<sup>15</sup>, da es für die industrielle Anwendung aufgrund des niedrigeren Preises attraktiver ist. Allerdings hat Nickel entscheidende Nachteile, vor allem die im Vergleich zu Rhodium deutlich höhere Verkokung des Katalysators und die schnell sinkende katalytische Aktivität.

Die Partialoxidation kann auch ohne Katalysator durchgeführt werden.<sup>1</sup> Dieses Verfahren wird für die Herstellung von Synthesegas aus Kohle, Rückständen aus der Erdölverarbeitung und Schweröl angewendet. Hier wird kein Katalysator eingesetzt, da die Edukte häufig einen hohen Schwefelgehalt besitzen oder andere Verunreinigung vorhanden sind, die einen Katalysator vergiften würden. Allerdings ist ohne Katalysator eine sehr hohe Temperatur für die Umsetzung nötig.

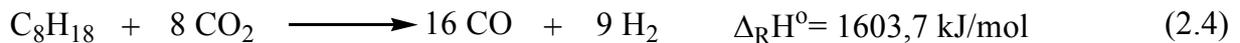
In einem CPOX-Reformer können neben der katalytischen Partialoxidation (Gl. (2.1)) viele verschiedene Reaktionen ablaufen, z.B.:

### Totaloxidation:



### Wasserdampfreformierung:



**Trockenreformierung:****Wassergas-Shift-Reaktion:****Kohlenstoffvergasung:**

Die thermodynamischen Daten zur Berechnung der Reaktionsenthalpien wurden aus [16] entnommen.

Diese Reaktionen laufen größtenteils an der katalytischen Oberfläche ab. Allgemein lässt sich der Katalysator in zwei Reaktionszonen<sup>17</sup> aufteilen. Die Aufteilung des Katalysators in zwei Reaktionszonen wurde auch schon für die katalytische Partialoxidation von Methan formuliert.<sup>18</sup> Im vorderen Bereich des Katalysators, der so genannten Oxidationszone, laufen Partial- und Totaloxidation (Gl. (2.2)) unter Bildung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Wasser und Kohlendioxid ab. Partial- und Totaloxidation laufen auf den ersten Millimetern<sup>11</sup> des Katalysators ab, bis der gesamte Sauerstoff verbraucht ist. Das i-Oktan wird in der Oxidationszone an der Katalysatoroberfläche zu Fragmenten zersetzt. Der genaue Mechanismus ist noch unbekannt, möglicherweise zerfallen die Fragmente auf der Katalysatoroberfläche komplett zu  $\text{C}_{\text{ad}}$  und  $\text{H}_{\text{ad}}$  und  $\text{C}_{\text{ad}}$  reagiert mit adsorbiertem Sauerstoff ( $\text{O}_{\text{ad}}$ ) zu  $\text{CO}_{\text{ad}}$ <sup>18</sup>. Ein anderer möglicher Reaktionsweg der vorgeschlagen wurde, beruht darauf, dass Methylidin (CH) direkt mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  reagiert, unter Bildung einer adsorbierten Aldehyd-Spezies, die zu  $\text{CO}_{\text{ad}}$  und  $\text{H}_{\text{ad}}$  zerfällt<sup>19</sup>. Das adsorbierte Kohlenmonoxid  $\text{CO}_{\text{ad}}$  kann desorbieren oder mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  zu Kohlendioxid weiterreagieren. Die adsorbierten Wasserstoff-Atome reagieren mit sich selbst unter Bildung von Wasserstoff oder mit adsorbiertem Sauerstoff unter Bildung von Wasser über die Bildung von  $\text{OH}_{\text{ad}}$ . Es besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Wasserstoffs auch im hinteren Bereich des Katalysators, der Reformierungszone, durch Wasserdampfreformierung (Gl. (2.3)) gebildet wird. Studien zum Mechanismus der Partialoxidation von Methan an Rhodium<sup>20</sup> unterstützen die Annahme, dass Wasserstoff zum Teil direkt in der vorderen Zone und zum Teil indirekt in der hinteren Zone

des Katalysators über Wasserdampfreformierung gebildet wird. Neben der Wasserdampfreformierung kann in der Reformierungszone auch die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. (2.5)) ablaufen.<sup>11</sup> In welchem Maße die Trockenreformierung mit Kohlendioxid (Gl. (2.4)) abläuft ist noch ungeklärt. Die Vergasung von abgeschiedenem Kohlenstoff mit Wasser läuft wahrscheinlich nur bei Zusatz von Wasser zum Reaktantenstrom ab.<sup>11</sup>

Das Reaktionsgeschehen in einem CPOX-Reformer ist allerdings sehr komplex, so dass genaue Reaktionsmechanismen mit dem momentanen Wissensstand nicht exakt formuliert werden können.

Im hinteren Bereich des Katalysators, wenn aller Sauerstoff verbraucht ist, erfolgt in der Gasphase die thermische Zersetzung von i-Oktan bei hoher Temperatur. Bei der thermischen Zersetzung werden kurzkettige  $\alpha$ -Olefine gebildet, wie Ethen, Propen und i-Buten. Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft die Zersetzung von i-Oktan zu i-Buten. Dabei läuft zuerst eine CH-Bindungsspaltung ab unter Bildung eines i-Oktylradikals, gefolgt von einer  $\beta$ -Spaltung, die zu i-Buten und einem i-Butylradikal führt. Das i-Butylradikal kann unter H-Abspaltung zu i-Buten weiterreagieren. Es sind noch viele andere Zersetzungsreaktionen möglich, so kann z.B. i-Oktan zu zwei Alkylradikalen zerfallen unter CC-Bindungsspaltung oder das i-Butylradikal kann zu Propen und einem Methylradikal zerfallen. Weitere Nebenprodukte aus Gasphasenreaktionen sind Acetylen, Acetaldehyd und Formaldehyd.

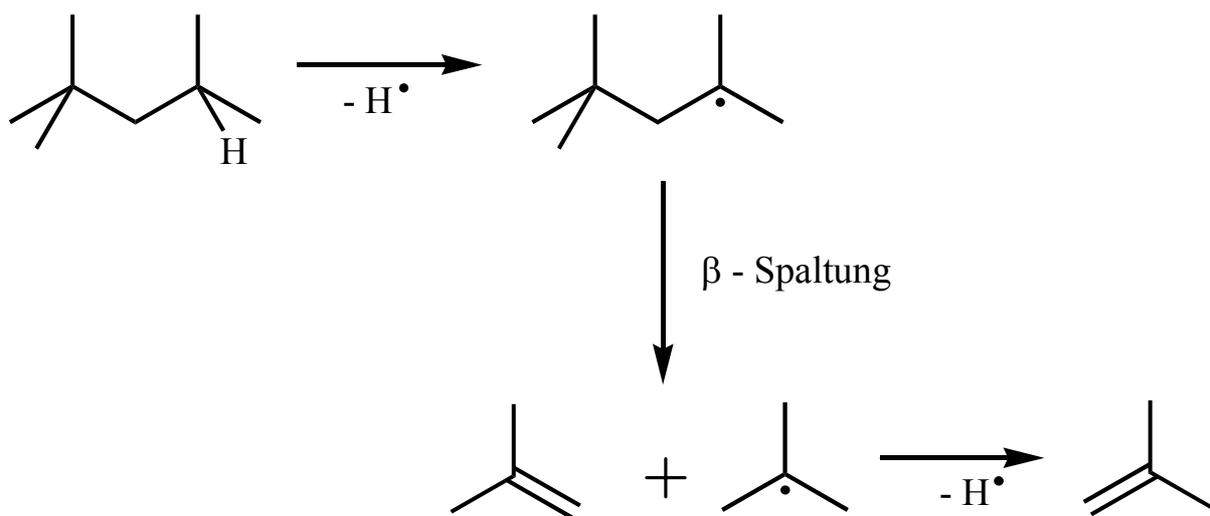


Abbildung 2.1: Zersetzung von i-Oktan zu i-Buten<sup>21</sup>

Das Produktspektrum ist von den Betriebsbedingungen des Reformers abhängig. Unter sauerstoffreichen Bedingungen, das entspricht einem C/O-Verhältnis kleiner 1,0, sind thermische Zersetzungsprodukte und andere Nebenprodukte aus Gasphasenreaktionen nicht nachzuweisen. Nur Methan kann in geringen Mengen detektiert werden. Die Hauptprodukte sind Wasserstoff und Kohlendioxid. Wasser und Kohlendioxid sind Nebenprodukte mit einem Anteil von jeweils maximal 12 % im Produktstrom.

Unter kraftstoffreichen Bedingungen, d.h. bei einem C/O-Verhältnis größer 1,0, sind auch thermische Zersetzungsprodukte, andere Nebenprodukte und nicht umgesetztes i-Oktan im Produktstrom vorhanden.

### 3. Messmethode

In dieser Arbeit soll die katalytische Partialoxidation von i-Oktan an einem mit Rhodium beschichteten Katalysator im Hinblick auf den Einfluss von zugesetztem Wasser bzw. zugesetztem Kohlendioxid untersucht werden.

Um den Einfluss von Wasser bzw. Kohlendioxid auf einen CPOX-Reformer sichtbar zu machen, sollen die Messungen mit Zusatz von Wasser bzw. Kohlendioxid und die Messungen ohne Zusatz direkt vergleichbar sein. Sie werden deshalb in einer Messreihe durchgeführt. Allerdings waren vor dieser Arbeit nur Messreihen mit Zusatz oder ohne Zusatz bekannt<sup>8,9,10,12,11</sup> und nicht das Umschalten von Messungen mit Zusatz für ein definiertes C/O-Verhältnis auf Messungen ohne Zusatz für das gleiche C/O-Verhältnis.

Das C/O-Verhältnis ist definiert als:

$$\frac{C}{O} = \frac{8 n(C_8H_{18})}{2 n(O_2)} \quad (3.1)$$

Für eine Messreihe sollte ein konstantes S/C-Verhältnis (S = Steam) bzw. CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis beibehalten werden.

Die Definition des S/C- und des CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisses ist:

$$\frac{S}{C} = \frac{n(H_2O)}{8 n(C_8H_{18})} \quad \frac{CO_2}{C} = \frac{n(CO_2)}{8 n(C_8H_{18})} \quad (3.2)$$

Allerdings ist, wie aus Gleichung (3.1) und Gleichung (3.2) zu erkennen, das S/C- bzw. CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis gekoppelt mit dem C/O-Verhältnis und deswegen steigt der prozentuale Anteil des Wassers bzw. Kohlendioxids mit steigendem C/O-Verhältnis. In Abbildung 3.1 ist die prozentuale Aufteilung des Gesamtstroms für S/C = 0,01 für den Anfang der Messreihe (C/O = 0,8) und das Ende der Messreihe (C/O = 2,0) als Kreisdiagramm dargestellt.

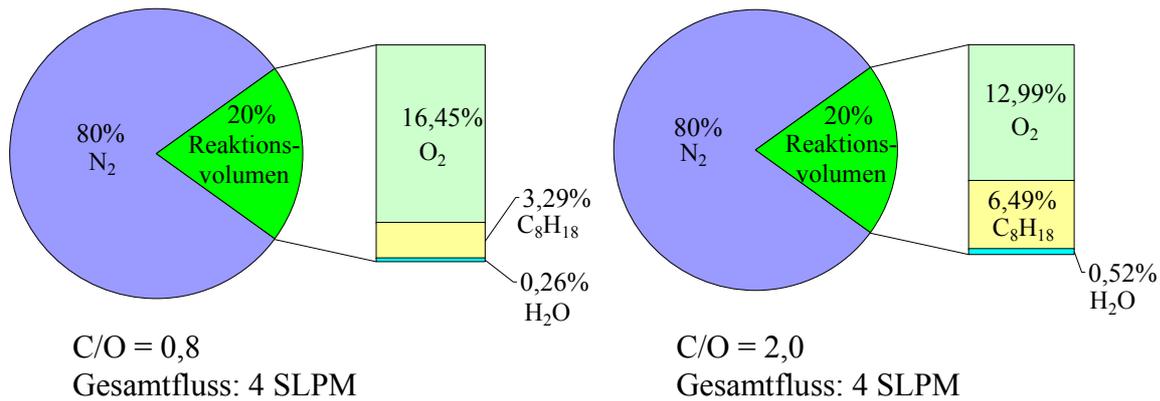


Abbildung 3.1: Prozentuale Aufteilung des Gesamtstroms für  $S/C = 0,01$ ; links:  $C/O = 0,8$  rechts:  $C/O = 2,0$

Die Problematik der experimentellen Untersuchungen lag in der Erstellung einer Messmethode, in der die Vergleichbarkeit der Messungen mit Zusatz von Wasser bzw. Kohlendioxid und der Messungen ohne Zusatz möglichst hoch ist.

Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Messmethoden in einer Probemessung für den Zusatz von Kohlendioxid getestet. Für die Probemessung wurde ein  $CO_2/C$ -Verhältnis von 0,3 verwendet und die  $C/O$ -Verhältnisse 1,0 und 1,6 angefahren. Bei jedem  $C/O$ -Verhältnis wurde die Messung mit Zusatz von Kohlendioxid durchgeführt, gefolgt von den drei verschiedenen Messmethoden, dargestellt in Tabelle 3.1. Die Messungen mit Zusatz wurden auf einen Gesamtfluss von 4 SLPM (*standard liters per minute*) berechnet.

Die Messmethode, die in Tabelle 3.1 mit „ohne  $CO_2$ “ bezeichnet wird, basiert darauf, dass nur die Zufuhr von Wasser bzw. Kohlendioxid gestoppt wird und alle anderen Stoffmengenströme beibehalten werden.

Ein Nachteil dieser Messmethode ist, dass, wie in Abbildung 3.2 im Vergleich zu Abbildung 3.1 zu sehen, die Verdünnung mit Stickstoff größer als 80 Vol.-% ist. Des Weiteren ist der Gesamtfluss kleiner als 4 SLPM und je größer das  $C/O$ -Verhältnis wird, desto kleiner wird der Gesamtfluss. Allerdings beträgt die Abweichung vom Gesamtfluss immer weniger als 10%. Mit dem kleineren Gesamtfluss ist eine Änderung der Verweilzeit im Reaktor verbunden. Durch die veränderte Verweilzeit können sich andere Produktverteilungen ergeben, denn bei einer größeren Verweilzeit hat das System mehr Zeit das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Dadurch werden sowohl die katalytische Partialoxidation, als auch die Nebenreaktionen beeinflusst.

C/O	Messart	N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		i-Oktan		CO <sub>2</sub>	
		Vol.-%	mmol/ min	Vol.-%	mmol/ min	Vol.-%	mmol/ min	Vol.-%	mmol/ min
1,0	mit CO <sub>2</sub>	80,00	130,8	10,81	17,7	2,70	4,4	6,49	10,6
	ohne CO <sub>2</sub>	85,55	130,8	11,56	17,7	2,89	4,4	–	–
	N <sub>2</sub> 80 Vol.-%	80,00	88,4	16,00	17,7	4,00	4,4	–	–
	4 SLPM	80,00	130,8	16,00	26,2	4,00	6,5	–	–
1,6	mit CO <sub>2</sub>	80,00	130,8	8,47	13,9	3,39	5,5	8,14	13,3
	ohne CO <sub>2</sub>	87,08	130,8	9,23	13,9	3,69	5,5	–	–
	N <sub>2</sub> 80 Vol.-%	80,00	88,4	14,29	13,9	5,71	5,5	–	–
	4 SLPM	80,00	130,8	14,29	23,4	5,71	9,3	–	–

Tabelle 3.1: Zur Probemessung verwendete Werte

Auch der Wärmeaustrag bleibt nicht konstant, Gründe sind der kleinere Gesamtfluss und die Änderung der Wärmekapazität des Stoffstroms. Die Wärmekapazität des Stoffstroms ändert sich aufgrund der Abwesenheit von Wasser bzw. Kohlendioxid. Der veränderte Wärmeaustrag aus dem Reaktor bewirkt möglicherweise, dass andere Reaktionen bevorzugt ablaufen, was wiederum Einfluss auf das Produktspektrum nehmen kann.

Der Vorteil dieser Messmethode ist, dass die Stoffmengenströme von Sauerstoff und i-Oktan gleich bleiben und so auch der Wert der Reaktionsenthalpie. Deswegen sind die Änderungen in der Produktverteilung größtenteils nur auf das Stoppen der Wasser- bzw. Kohlendioxidzufuhr zurückzuführen.

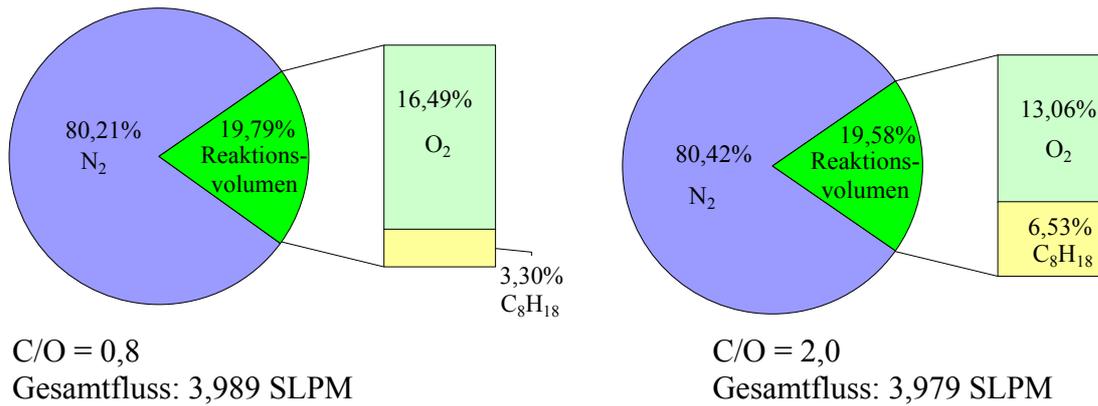


Abbildung 3.2: Prozentuale Aufteilung des Gesamtstroms für  $S/C = 0,01$  nachdem die Wasserzufuhr gestoppt wurde; Links:  $C/O = 0,8$  Rechts:  $C/O = 2,0$

In Tabelle 3.2 ist, für das kleinste und das größte in einer Messreihe verwendete  $S/C$ -Verhältnis, die Verdünnung und die prozentuale Abweichung des Gesamtflusses von 4 SLPM für die Messungen ohne Zusatz von Wasser dargestellt.

Für kleine  $S/C$ - bzw.  $CO_2/C$ -Verhältnisse sind die Abweichungen der Verdünnung und des Gesamtflusses so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Allerdings müssen für große  $S/C$ - bzw.  $CO_2/C$ -Verhältnisse die Abweichungen der Verdünnung und des Gesamtflusses bei der Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Abweichungen für kleine  $S/C$ -Verhältnisse vernachlässigt werden können, wurde diese Messmethode für die durchgeführten Messreihen verwendet. Die Nachteile dieser Methode wurden als geringer eingeschätzt als die Nachteile der anderen Methoden. Im Folgenden werden die anderen Methoden erklärt und ihre Vor- und Nachteile dargelegt.

$S/C$	$C/O$	Verdünnung [Vol.-%]	Prozentuale Abweichung von 4 SLPM
0,01	0,8	80.21	0.27%
	2,0	80.42	0.52%
0,2	0,8	83.52	4.21%
	2,0	85.98	6.96%

Tabelle 3.2: Verdünnung und prozentuale Abweichung des Gesamtflusses von 4 SLPM für die Messungen ohne Zusatz von Wasser

Bei der Messmethode, die in der Tabelle mit „N<sub>2</sub> 80 Vol.-%“ bezeichnet wird, werden ebenfalls die Stoffmengenströme von Sauerstoff und i-Oktan beibehalten. Im Unterschied zur vorherigen Messmethode wird aber der Stoffmengenstrom des Stickstoffs abgesenkt, bis wieder eine Verdünnung von 80 Vol.-% erreicht wird. Das hat den Vorteil, dass die Verdünnung für die Messungen ohne Zusatz und mit Zusatz gleich groß ist, aber der Gesamtfluss ist deutlich geringer als 4 SLPM. Während bei der vorherigen Messmethode die Abweichung von 4 SLPM kleiner als 10% ist, ist bei dieser Messmethode die Abweichung größer als 30%. Aufgrund der großen Abweichung von 4 SLPM wurde diese Methode für die Messreihen nicht verwendet.

Als dritte Möglichkeit wurde die Messmethode getestet, die in der Tabelle als „4 SLPM“ bezeichnet wird. Für diese Methode werden die Stoffmengenströme von Sauerstoff und i-Oktan so weit erhöht, dass wieder ein Gesamtfluss von 4 SLPM erreicht wird. Dabei wird wieder eine Verdünnung von 80 Vol.-% erreicht und ein Reaktionsvolumenfluss von 20 Vol.-%. Die Stoffmengenströme von Sauerstoff und i-Oktan werden so erhöht, dass das C/O-Verhältnis von der Messung mit Zusatz erhalten bleibt. Bei dieser Methode treten die nachteiligen Effekte einer größeren Verdünnung, einer Veränderung der Verweilzeit und eines kleineren Gesamtflusses nicht auf. Allerdings kann immer noch eine Änderung des Wärmeaustauschs auftreten. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Reaktanten. Der entscheidende Nachteil ist allerdings die schlechte Vergleichbarkeit bei dieser Messmethode. Die Produktverteilung wird wie bei allen Messmethoden durch die Abwesenheit von zugesetztem Wasser bzw. Kohlendioxid beeinflusst. Die Produktverteilung wird aber auch durch die Vergrößerung der Stoffmengenströme von Sauerstoff und i-Oktan beeinflusst. Mit höheren Stoffmengenströmen geht z.B. eine höhere Wasserstoffkonzentration im Produktstrom einher. Somit sind mehrere Ursachen für die Änderung der Produktverteilung vorhanden, die höheren Stoffmengenströme und das Abschalten der Wasser- bzw. Kohlendioxidzufuhr. Durch die Analyse des Produktstroms kann aber die Ursache der Änderung der Produktverteilung nicht verifiziert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Änderung der Produktverteilung aufgrund der höheren Stoffmengenströme die Änderung aufgrund des Abschaltens der Wasser- bzw. Kohlendioxidzufuhr überdeckt. Deswegen wurde auch diese Messmethode nicht gewählt.

# Experimenteller Teil

## 4.1. Versuchsanlage<sup>17</sup>

Die für alle Experimente verwendete Versuchsanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Als Reaktor wurde ein Rohr aus Quarzglas verwendet (Außendurchmesser = 21,5 mm; Innendurchmesser = 19,5 mm; Länge = 500 mm). Um das Reaktionsrohr herum befand sich ein Klapprohrofen (L = 350 mm, HAST 12/200/E301, Fa. Carbolite). Dieser wurde für das Vorheizen des Katalysators beim Anfahren des Reaktors, zur thermischen Isolierung und zum kontrollierten Rußabbrand verwendet. Als Katalysator wurde ein mit Rhodium beschichteter Wabenkörper aus Cordierit mit einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid Washcoat verwendet. Der Katalysator hatte eine Zelldichte von 600 cpsi (*channels per square inch*), eine Länge von 10 mm und einen Durchmesser von 19 mm. Vor dem Katalysator befand sich ein unbeschichteter Schwamm ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Porendichte = 85 ppi (*pores per inch*), L = 10 mm, D = 19 mm) zur Laminarisierung der Strömung und als Hitzeschild. Hinter dem Katalysator befand sich ein unbeschichteter Wabenkörper (Cordierit, 600 cpsi, L = 10 mm, D = 19 mm) als hinterer Hitzeschild.

Die Temperatur wurde am Katalysatoreinlass mit einem Thermoelement des Typs K und am Katalysatorauslass mit einem Thermoelement des Typs N gemessen.

Die Konzeption des Reaktoreinlasses als konzentrisches Röhrensystem gewährleistete ein schnelles Vermischen der Edukte und ein homogenes Strömungs- und Temperaturprofil über den gesamten Katalysator.

Zur Dosierung aller Reaktanten wurden thermische Masseflussregler verwendet. Das i-Oktan wurde nach der Dosierung mit Stickstoff vermischt, über einen Verdampfer (CEM W303, Fa. Bronkhorst) vollständig verdampft und über eine temperierte Rohrleitung dem Reaktor zugeführt. Für die Messungen mit Wasser als zusätzliches Edukt wurde das Wasser zuerst über einen Masseflussregler dosiert und über einen Direktverdampfer (Universität Stuttgart) in den gasförmigen Zustand gebracht.

Stickstoff, Sauerstoff und gegebenenfalls Wasserdampf bzw. Kohlendioxid wurden, nach der Dosierung mit Masseflussreglern, in einem Rohrwärmeaustauscher vermischt, temperiert und dem Reaktor zugeführt.

Der Produktstrom wurde nach dem Austritt aus dem Reaktor aufgeteilt. Ein Teil wurde abgebrannt, der andere Teil mit verschiedenen Messgeräten analysiert. Nach der Bestimmung der Konzentrationen der IR-aktiven Komponenten in einem Prozess-FT-IR (Multigas 2030,

Fa. MKS) erfolgte eine Abkühlung des Produktstroms auf 5°C und Abscheidung des Kondensats. Bei den IR-aktiven Komponenten handelt es sich um Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Methan, Ethen, Propen, Ethin, Formaldehyd und Acetaldehyd. Nach weiterer Trocknung über Blaugel (Fa. VWR International) konnten die Konzentrationen der IR-inaktiven Spezies Wasserstoff (Sektorfeld-Massenspektrometer: H-Sense, Fa. MS 4) und Sauerstoff (Magnos 206, Fa. ABB) bestimmt werden. Nach der Analyse wurde auch dieser Teil des Produktstroms verbrannt.

Die Analytik war so ausgelegt, dass eine zeitliche Verfolgung der Konzentrationsverläufe quantitativ möglich war.

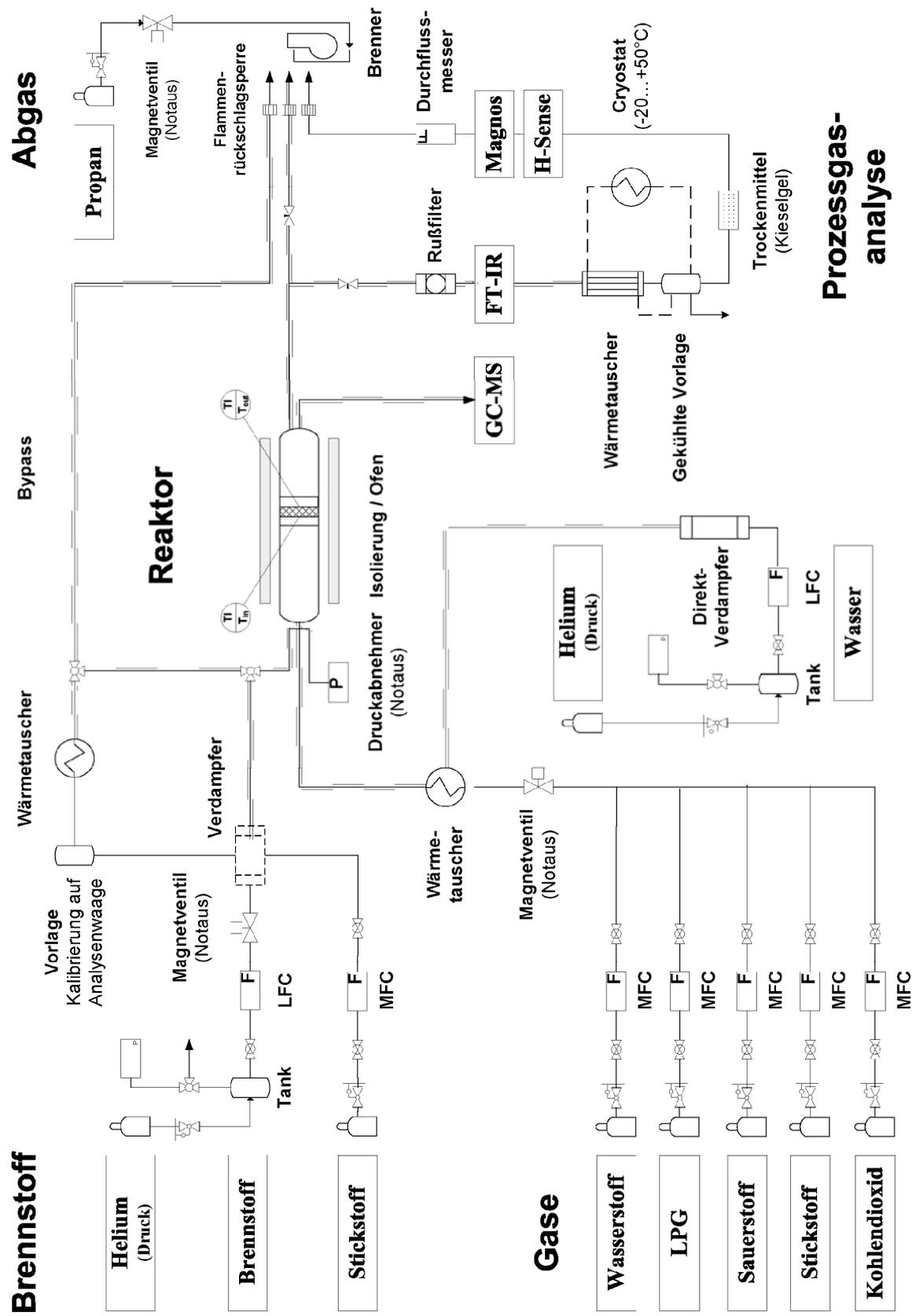


Abbildung 4.1: Fließschema der experimentellen Versuchsanlage<sup>17</sup>

## **4.2. Versuchsdurchführung**

### **4.2.1. Zündung der Reaktion**

Zum Zünden der Reaktion wurde der Ofen auf 250°C eingestellt und der Katalysator zusätzlich vorgeheizt durch die Zugabe von 2,2 Vol.-% Wasserstoff und 4,4 Vol.-% Sauerstoff in 3,2 SLPM Stickstoff. Nachdem am Katalysator eine Temperatur von über 350°C erreicht wurde, wurde der Kraftstoff zugegeben, der Sauerstoff auf den Wert für den ersten Messpunkt eingestellt und die Wasserstoffzufuhr gestoppt.

### **4.2.2. Durchführung der Experimente**

In einer Messreihe wurden die C/O-Verhältnisse zwischen 0,8 und 2,0 angefahren. Als Schritte zwischen den Messpunkten wurden  $\Delta C/O = 0,1 - 0,3$  verwendet.

Zuerst wurde ein C/O-Verhältnis mit Zusatz angefahren. Anschließend wurde die Zufuhr des Zusatzes gestoppt, die Einstellungen für Stickstoff, Sauerstoff und i-Oktan beibehalten und so das gleiche C/O-Verhältnis ohne Zusatz vermessen.

Der Reaktionsvolumenfluss wurde für eine Messreihe für jedes C/O-Verhältnis für einen konstanten S/C- bzw. CO<sub>2</sub>/C-Wert berechnet. Die verwendeten S/C- bzw. CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse waren: 0,01; 0,05; 0,1 und 0,2.

Jeder Messpunkt wurde 10 – 15 Minuten vermessen, um die Einstellung des stationären Zustandes zu gewährleisten. Der erste Messpunkt, der nach dem Anfahren des Reaktors vermessen wurde, wurde 15 – 20 Minuten beibehalten, da die Einstellung des stationären Zustandes direkt nach dem Anfahren länger dauert.

### **4.2.3. Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms**

Der Gesamtfluss des Produktstroms musste bestimmt werden, damit aus den Messdaten der Stoffmengenstrom berechnet werden konnte.

Zur Bestimmung des Gesamtflusses wurde der gesamte Produktstrom durch die Analytik geleitet. Der Gesamtfluss wurde für jeden Messpunkt gemessen, nachdem der stationäre Zustand erreicht wurde. Der Gesamtfluss wurde mit Hilfe eines internen Standards<sup>17</sup> ermittelt, siehe auch Abbildung 4.2. Als interner Standard diente ein definierter Volumenstrom ( $\dot{V}(H_2) = 0,25$  SLPM) von Wasserstoff, der direkt vor dem Massenspektrometer (H-Sense) zum Produktstrom hinzu gegeben wurde. Als sich mit dem zusätzlichen Wasserstoffstrom ein konstanter Wert für die Wasserstoffkonzentration eingestellt hatte, wurde die Zufuhr des Wasserstoffs gestoppt und gewartet, bis sich wieder ein konstanter Wert eingestellt hatte.

Danach erfolgten noch einmal das Zugeben von Wasserstoff und das Stoppen der Wasserstoffzufuhr um eine Mittelung zu ermöglichen. Diese Messung wurde auch für den reinen Stickstoffstrom, für den der Gesamtstrom (3,2 SLPM) bekannt ist, durchgeführt. Für alle Messungen wurde die Wasserstoffkonzentration bei Zugabe des internen Standards mit der Wasserstoffkonzentration ohne internen Standard verglichen. Aus der Differenz der relativen Wasserstoffkonzentrationen ( $\Delta c(\text{H}_2)$ ) kann der Gesamtstrom mit internem Standard bestimmt werden.

$$\dot{V}_{\text{ges}} + \dot{V}(\text{H}_2) = \frac{\dot{V}(\text{H}_2)}{\Delta c(\text{H}_2)}$$

Über den Stickstoffstrom mit internem Standard und den bekannten Stickstoffstrom ohne internen Standard ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 3,2 \text{ SLPM}$ ) kann ein Korrekturfaktor bestimmt werden, mit dem der Gesamtstrom mit internem Standard in den Gesamtstrom der Produkte ohne internen Standard umgerechnet werden kann. Der Stickstoffstrom mit und ohne Wasserstoff wurde mit einem Durchflussmesser bestimmt.

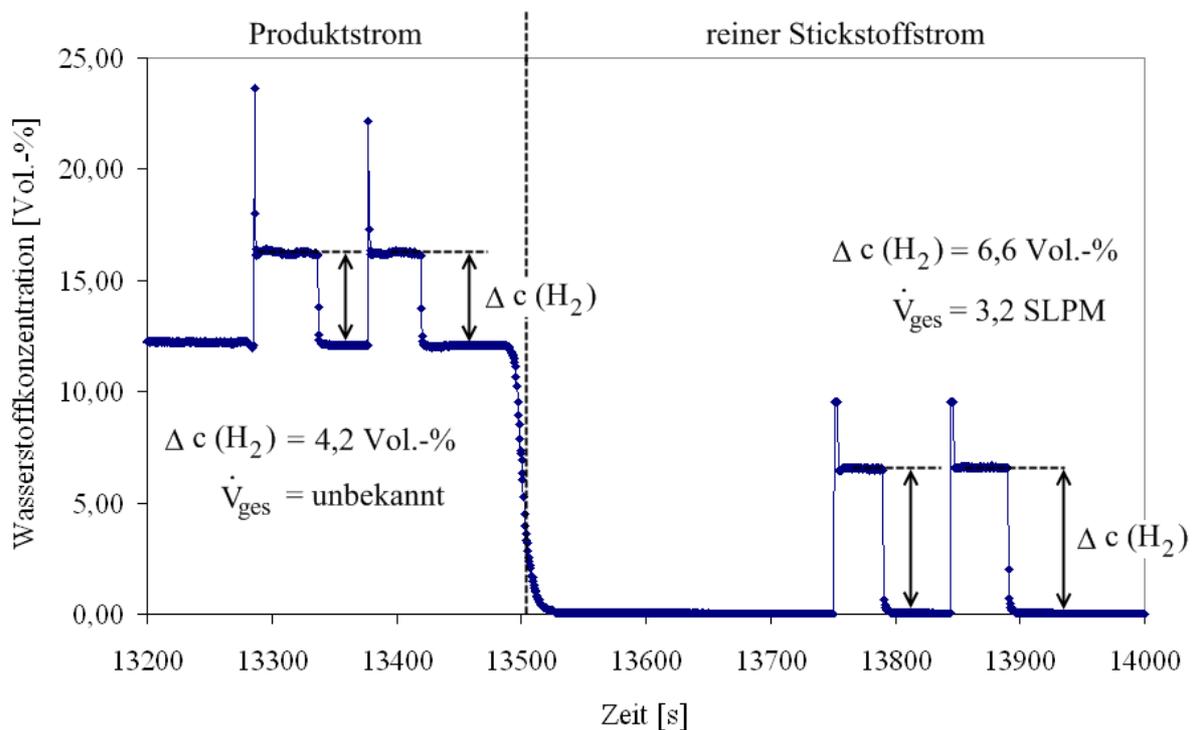


Abbildung 4.2: Bestimmung des Gesamtflusses des Produktstroms<sup>17</sup>

#### **4.2.4. Rußabbrand**

Nach jeder Messreihe wurde ein kontrollierter Rußabbrand durchgeführt, um für die nächste Messreihe definierte Anfangsbedingungen zu gewährleisten. Dafür wurde der Ofen von 250°C auf 700°C mit 10 K/min erhitzt, die Temperatur 2 Minuten bei 700°C gehalten, danach wurde der Ofen abgeschaltet. Durch das Reaktionsrohr wurden 25 Vol.-% Sauerstoff und 75 Vol.-% Stickstoff bei einem Gesamtfluss von 1 SLPM geleitet. Der Abbrand diente zum einen dazu den abgeschiedenen Ruß zu entfernen und so den Katalysator zu säubern. Zum anderen konnte über die so erhaltenen Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen die Kohlenstoffbilanz für die vorangegangene Messreihe vervollständigt werden.

## 5. Ergebnisse

In dieser Arbeit wird der Einfluss von zugesetztem Wasser bzw. Kohlendioxid auf die Hauptprodukte Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Wasser und Kohlendioxid untersucht und diskutiert.

Die Ergebnisse für die Messungen mit Wasser und für die Messungen mit Kohlendioxid werden zusammen behandelt, damit ein direkter Vergleich der Einflüsse möglich ist.

Aus den Messdaten wurde für jeden Messpunkt ein Mittelwert für jede Spezies berechnet. Der Mittelwert wurde mit dem Gesamtstrom über Gleichung (5.1) in den Stoffmengenstrom umgerechnet und dieser gegen das C/O–Verhältnis aufgetragen.

$$\dot{n}(X) = \dot{V}_{\text{ges}} \cdot c_{\text{rel,mittel}}(X) \quad (5.1)$$

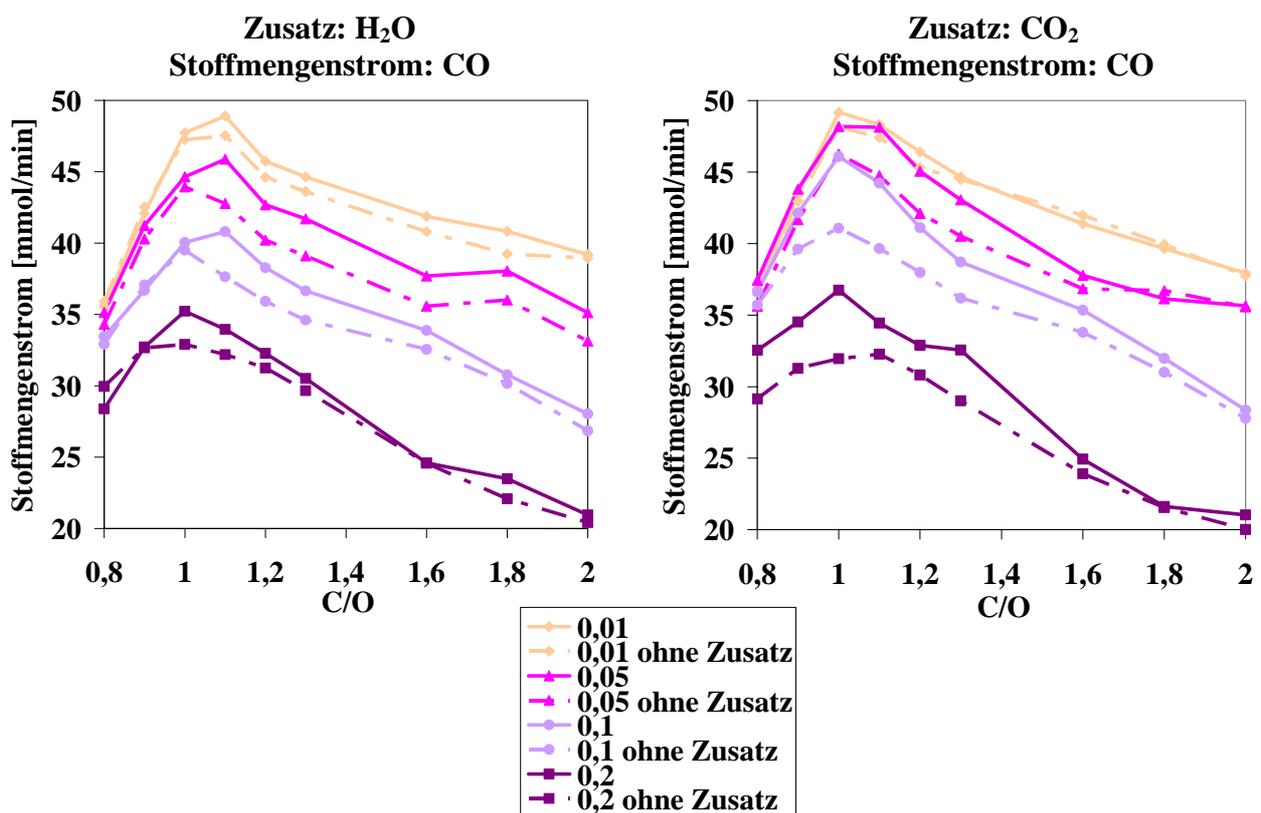


Abbildung 5.1: Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid bei Zusatz von Wasser (links) bzw. bei Zusatz von Kohlendioxid (rechts) für verschiedene S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse

In Abbildung 5.1 ist der Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid für verschiedene S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse dargestellt. Für jede Messreihe ist der Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid mit Zusatz als durchgezogene Kurve dargestellt und der Stoffmengenstrom

von Kohlenmonoxid ohne Zusatz als gestrichelte Kurve. Generell ist bei Zugabe von Wasser zu erkennen, dass die gebildete Menge an Kohlenmonoxid größer ist als ohne Zusatz. Allerdings ist im Bereich von kleinen C/O–Verhältnissen bis ungefähr  $C/O = 0,9$  eine geringere Menge an Kohlenmonoxid zu beobachten, wenn Wasser zugegeben wird. Möglicherweise beeinflusst Wasser zwei verschiedene Reaktionen, von denen eine Kohlenmonoxid verbraucht und die andere Kohlenmonoxid bildet. Bei der Zugabe von Kohlendioxid ist die Menge an gebildetem Kohlenmonoxid bei kleinen  $CO_2/C$ –Verhältnissen nahezu gleich für die Messungen mit und ohne Kohlendioxid. Für größere  $CO_2/C$ –Verhältnisse ist deutlich zu erkennen, dass mehr Kohlenmonoxid produziert wird, wenn Kohlendioxid zugesetzt wird. Allerdings ist für höhere  $CO_2/C$ –Verhältnisse auch die Abweichung der Verdünnung und des Gesamtflusses und damit auch der Verweilzeit und des Wärmeausstrags größer, was die Ergebnisse beeinflussen kann. Deswegen ist für große  $CO_2/C$ –Verhältnisse der höhere Stoffmengenstrom möglicherweise nicht nur auf die Zugabe von Kohlendioxid und die daraus resultierende Beeinflussung einer Reaktion, in der Kohlenmonoxid gebildet wird, zurückzuführen.

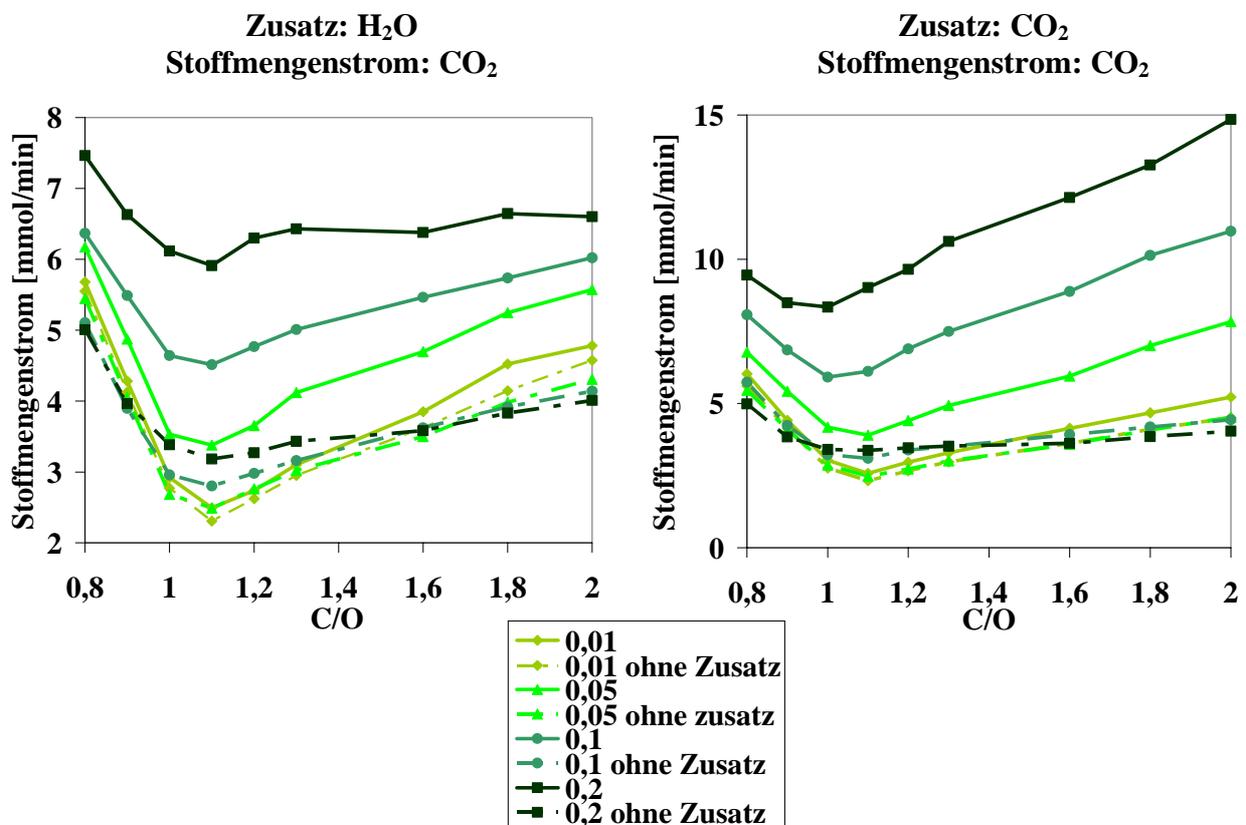


Abbildung 5.2: Stoffmengenstrom von Kohlendioxid bei Zusatz von Wasser (links) bzw. bei Zusatz von Kohlendioxid (rechts) für verschiedene S/C– bzw.  $CO_2/C$ –Verhältnisse

Der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid bei Zusatz von Wasser (Abbildung 5.2) ist größer bei den Messungen mit Wasser. Der Unterschied zwischen den Stoffmengenströmen aus den Messungen mit Wasser und den Messungen ohne Wasser ist umso größer, je größer das S/C-Verhältnis ist. Auch hier ist, wie beim Stoffmengenstrom für Kohlenmonoxid bei Zugabe von Kohlendioxid beschrieben, die Ursache dafür wahrscheinlich nicht nur die Zugabe von Wasser, sondern auch die Änderung der Verweilzeit und des Wärmeaustrags. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass Wasser an einer Reaktion beteiligt ist, in der Kohlendioxid gebildet wird.

Wird der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid bei Zugabe von Kohlendioxid betrachtet (Abbildung 5.2), muss davon ausgegangen werden, dass der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid höher ist durch Anwesenheit von nicht umgesetztem Kohlendioxid im Produktstrom. Dafür spricht auch, dass bei gleichem  $\text{CO}_2/\text{C}$ -Verhältnis die Differenz zwischen den Stoffmengenströmen für steigende C/O-Verhältnisse größer wird. Das ist bei nicht umgesetztem Kohlendioxid zu erwarten, denn für höhere C/O-Verhältnisse ist auch die zugesetzte Stoffmenge von Kohlendioxid größer.

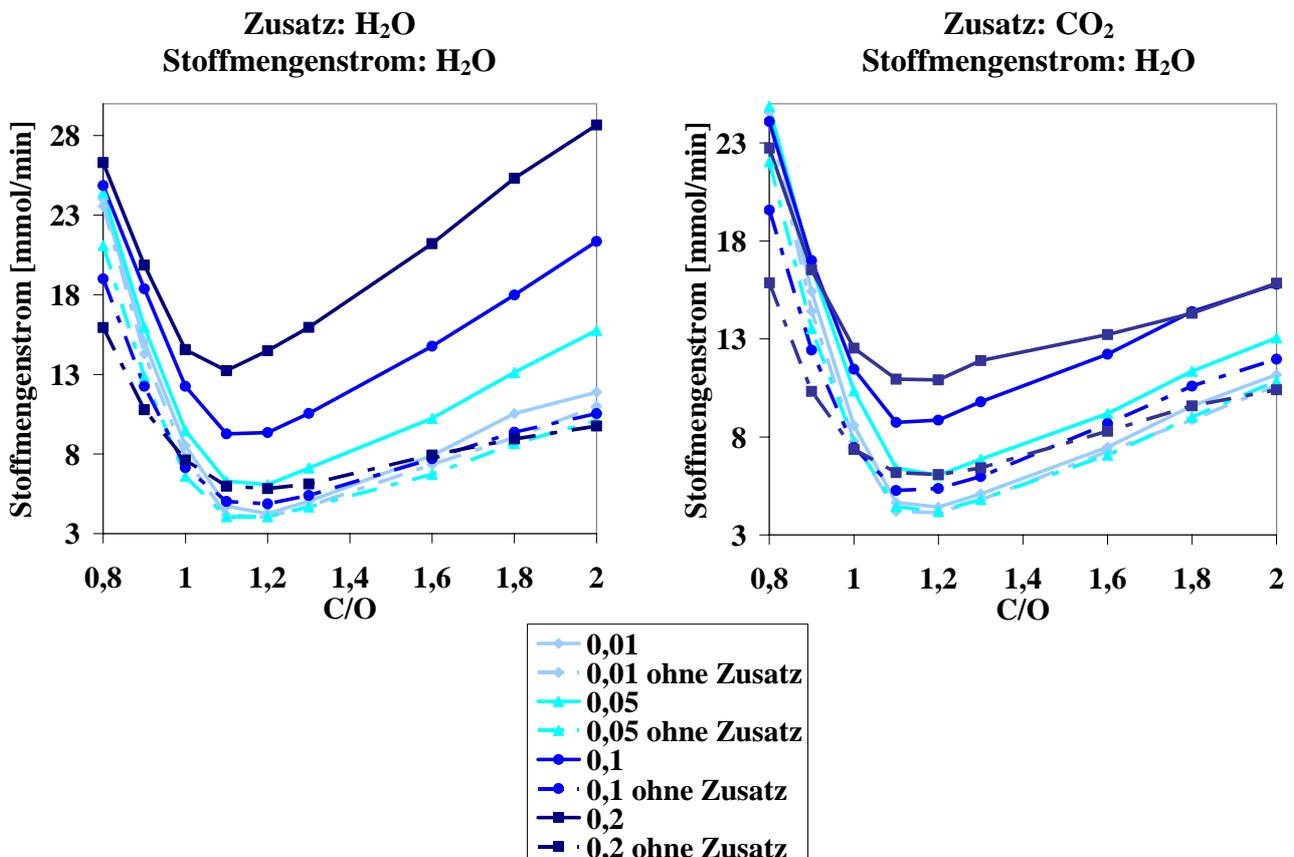


Abbildung 5.3: : Stoffmengenstrom von Wasser bei Zusatz von Wasser (links) bzw. bei Zusatz von Kohlendioxid (rechts) für verschiedene S/C- bzw.  $\text{CO}_2/\text{C}$ -Verhältnisse

Auch für den Stoffmengenstrom von Wasser bei Zugabe von Wasser (Abbildung 5.3), muss das nicht umgesetzte Wasser in Betracht gezogen werden als eine Ursache für den höheren Stoffmengenstrom von Wasser bei Messungen mit zugesetztem Wasser.

Für die Messreihen, bei denen Kohlendioxid als Zusatz verwendet wurde, ist aus Abbildung 5.3 ersichtlich, dass der Stoffmengenstrom von Wasser größer ist für die Messungen mit Kohlendioxid. Wahrscheinlich wird ein Teil des Kohlendioxids in einer Reaktion umgesetzt, in der Wasser gebildet wird.

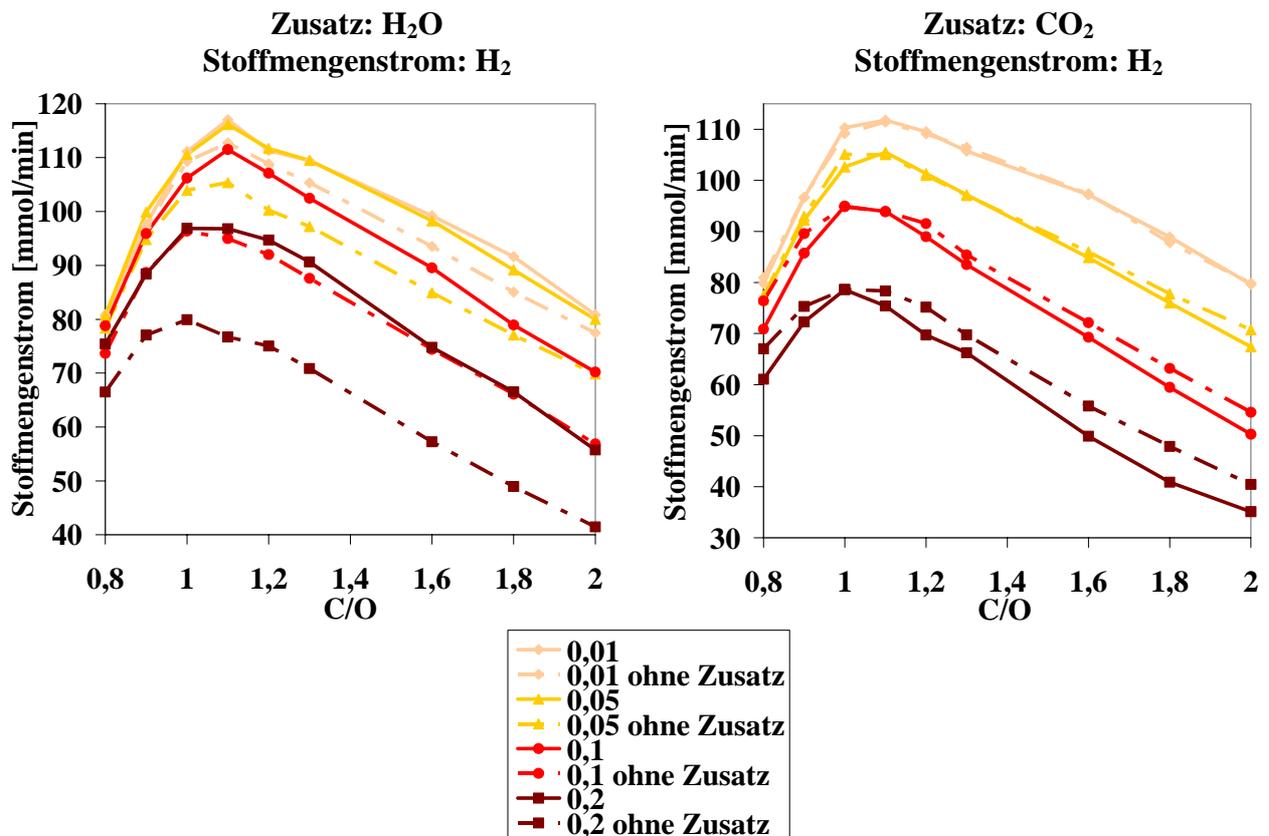


Abbildung 5.4: Stoffmengenstrom von Wasserstoff bei Zusatz von Wasser (links) bzw. bei Zusatz von Kohlendioxid (rechts) für verschiedene S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse

Der in Abbildung 5.4 zu sehende Stoffmengenstrom von Wasserstoff bei Zusatz von Wasser zeigt, dass die Menge an gebildetem Wasserstoff deutlich größer ist für die Messungen mit Wasser. Ein Teil des Wassers scheint an einer Reaktion teilzunehmen, in der Wasserstoff gebildet wird. Damit hat der Zusatz von Wasser einen positiven Einfluss auf den CPOX–Reformer. Im Gegensatz dazu steht der Stoffmengenstrom von Wasserstoff bei Zusatz von Kohlendioxid. Die Menge an gebildetem Wasserstoff ist höchstens genauso groß

für Messungen mit Kohlendioxid wie für Messungen ohne Kohlendioxid. In den meisten Fällen ist die gebildete Stoffmenge von Wasserstoff sogar geringer. Kohlendioxid scheint also eine Reaktion zu beeinflussen, die Wasserstoff verbraucht. Damit hat Kohlendioxid einen negativen Einfluss auf den CPOX–Reformer.

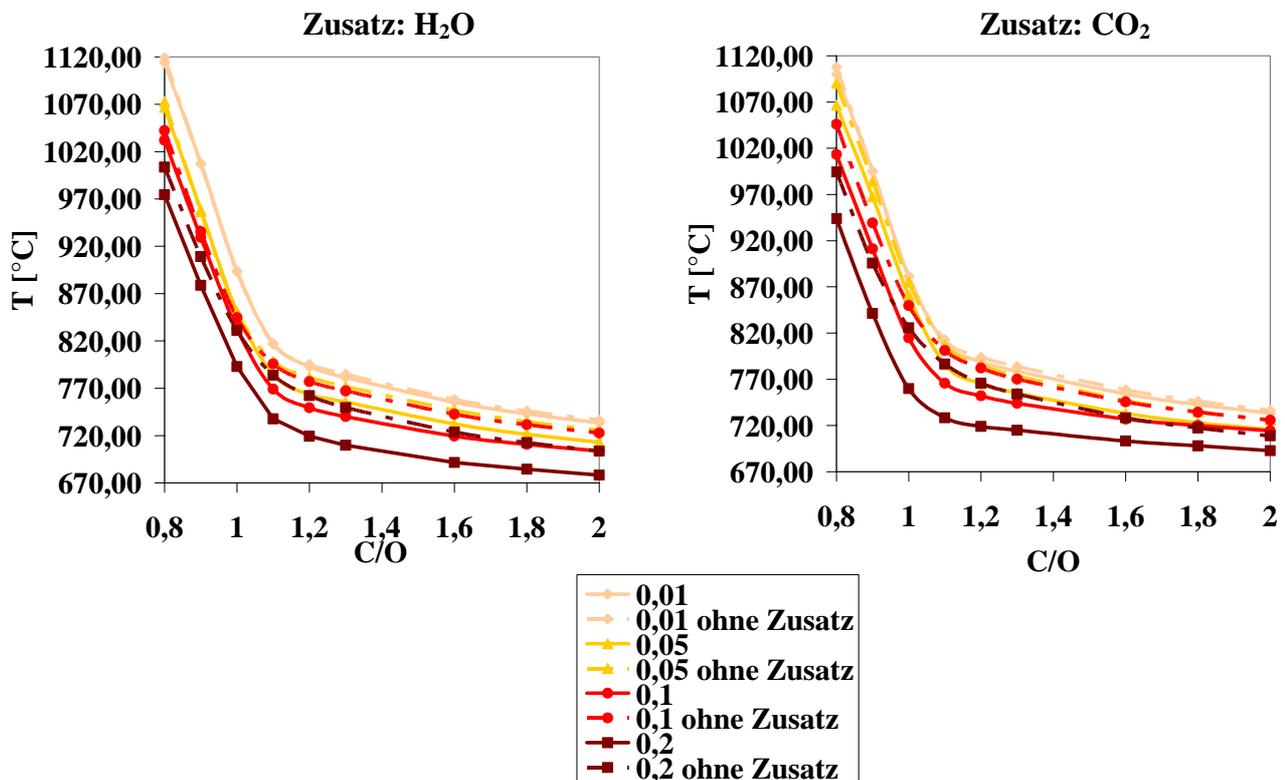


Abbildung 5.5: Temperaturverlauf am Katalysatorausgang für den Zusatz von Wasser (links) bzw. den Zusatz von Kohlendioxid (rechts) für verschiedene S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse

Nach der Betrachtung der Hauptprodukte folgt nun die Betrachtung des Temperaturverlaufs. Dabei wird die Temperatur am Katalysatorausgang herangezogen, weil die Abweichung der an dieser Stelle gemessenen Temperatur von der Katalysatortemperatur relativ gering ist. Die ebenfalls gemessene Temperatur am Katalysatoreinlass ändert sich nur in geringem Maße, weil sie nur durch Hitzestrahlung von der Katalysatoroberfläche beeinflusst wird.

Generell fällt in einer Messreihe die Temperatur mit steigendem C/O–Verhältnis, da der prozentuale Sauerstoffanteil bei größeren C/O–Verhältnissen kleiner ist und somit die stark exotherme Totaloxidation nur in geringerem Maße ablaufen kann. Außerdem findet aufgrund des Sauerstoffmangels vermehrt die thermische Zersetzung statt.

In Abbildung 5.5 ist der Temperaturverlauf einer Messreihe gegen das C/O–Verhältnis jeweils für die Messungen mit Zusatz als durchgezogene Kurve und für die Messungen ohne

Zusatz als gestrichelte Kurve dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass für kleine S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse die Differenz zwischen den Temperaturverläufen sehr gering ist, aber mit steigendem S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnis zunimmt. Im Allgemeinen ist die Temperatur niedriger für die Messungen mit Zusatz als für die Messungen ohne Zusatz. Das ist wahrscheinlich größtenteils bedingt durch den größeren Gesamtfluss bei den Messungen mit Zusatz. Der Wärmeaustrag ist größer für einen größeren Gesamtfluss. Ebenso ist die Wärmekapazität von Wasser bzw. Kohlendioxid eine zusätzliche Ursache für eine niedrigere Temperatur.

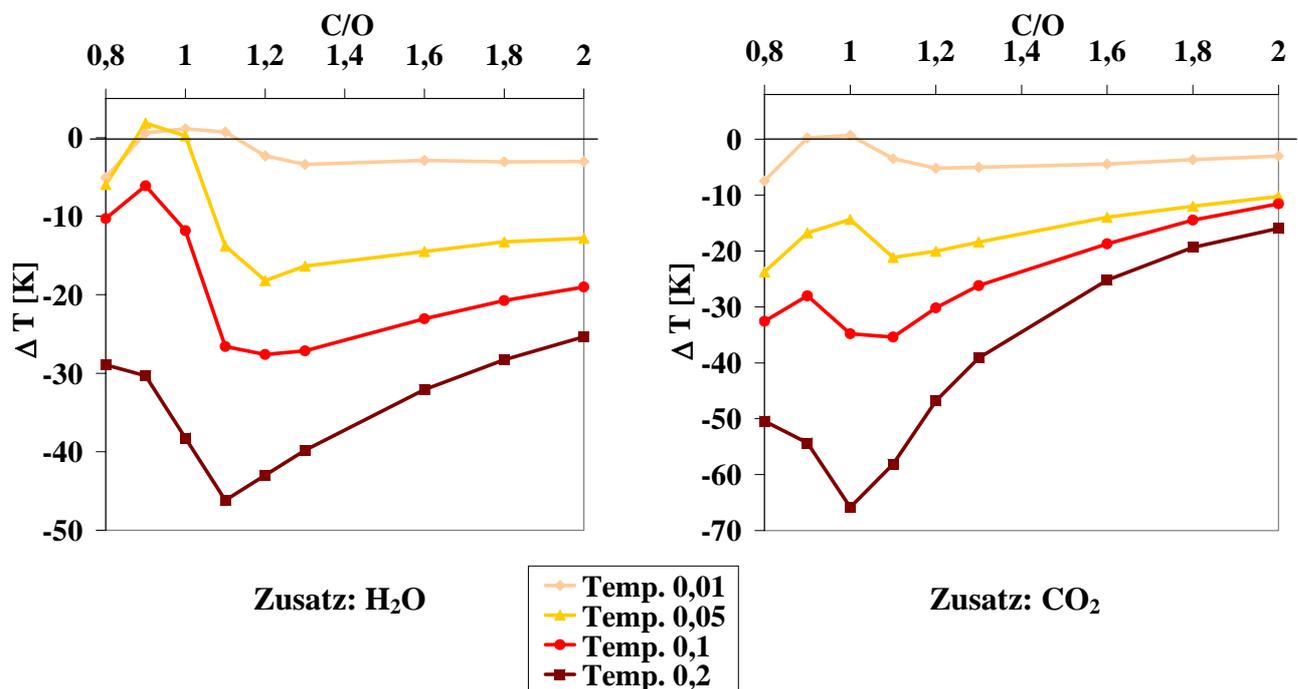


Abbildung 5.6:  $\Delta T$  für verschiedene S/C– bzw. CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse; Links: Zusatz von Wasser, Rechts: Zusatz von Kohlendioxid

Zur genaueren Betrachtung des Temperaturverlaufs wurde  $\Delta T$  berechnet und gegen C/O aufgetragen (Abbildung 5.6).  $\Delta T$  ist dabei die Differenz zwischen der Temperatur der Messung mit Zusatz und der Temperatur der Messung ohne Zusatz einer Messreihe für das gleiche C/O–Verhältnis.

Am Verlauf der Kurven ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen den Temperaturen für Messungen mit und ohne Zusatz nicht mit steigendem C/O–Verhältnis, also mit steigendem Wasser- bzw. Kohlendioxidanteil, zunimmt. Dieses Verhalten wäre zu erwarten, wenn davon ausgegangen wird, dass die Temperaturdifferenz nur durch den Unterschied zwischen den Gesamtflüssen der Messungen mit und ohne Zusatz verursacht wird. Deswegen müssen noch

andere Effekte als der größere Gesamtfluss auftreten, die die Temperatur beeinflussen, wie z.B. Reaktionen, die verstärkt ablaufen aufgrund der Anwesenheit des Zusatzes.

Wird der Verlauf von  $\Delta T$  für die Messreihen mit Wasser betrachtet, ist generell für kleine C/O-Verhältnisse ein Anstieg von  $\Delta T$  zu beobachten, also eine Verringerung der Differenz zwischen den Temperaturen. Es scheint also für kleine C/O-Verhältnisse bei der Anwesenheit von Wasser eine exotherme Reaktion abzulaufen. Für kleine S/C-Verhältnisse ist sogar ein Ansteigen von  $\Delta T$  über null zu erkennen. Die exotherme Reaktion scheint bei kleinen S/C-Verhältnissen genug Wärme zu produzieren, um die Temperaturniedrigung, die durch den höheren Gesamtfluss verursacht wird, auszugleichen bzw. überzukompensieren. Der Anstieg von  $\Delta T$  endet für kleine S/C-Verhältnisse bei  $C/O \approx 1,1$  und für größere S/C-Verhältnisse bei  $C/O \approx 0,9$ . Der darauf folgende Abfall von  $\Delta T$ , also der Anstieg der Differenz zwischen den Temperaturen, ist möglicherweise verursacht durch eine endotherme Reaktion, die verstärkt abläuft aufgrund des zugesetzten Wassers. Die endotherme Reaktion scheint für größere S/C-Verhältnisse schon bei kleineren C/O-Verhältnissen an Bedeutung zu gewinnen.

$\Delta T$  durchläuft ein Minimum, das für größere S/C-Verhältnisse zu kleineren C/O-Verhältnissen verschoben ist, und steigt langsam wieder an, wobei der Anstieg umso größer ist, je größer das S/C-Verhältnis ist. Möglicherweise wird dieser langsame Anstieg durch die abnehmende Bedeutung der endothermen Reaktion verursacht. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, ist für große C/O-Verhältnisse die Temperatur deutlich geringer, was dazu führt, dass eine endotherme Reaktion weniger begünstigt ist.

Für die Messreihen mit Zusatz von Kohlendioxid ist ein ähnlicher Verlauf von  $\Delta T$  zu beobachten. Allerdings ist der Anstieg von  $\Delta T$  für kleine C/O-Verhältnisse nicht so stark ausgeprägt wie bei den Messreihen mit Wasser. Der Anstieg endet für kleine  $CO_2/C$ -Verhältnisse bei  $C/O \approx 1,0$  und für große  $CO_2/C$ -Verhältnisse bei  $C/O \approx 0,8 - 0,9$ . Auch bei Kohlendioxid scheint in diesem Bereich eine endotherme Reaktion an Bedeutung zu gewinnen und, ähnlich wie bei Wasser, für größere  $CO_2/C$ -Verhältnisse bei kleineren C/O-Verhältnissen. Für große C/O-Verhältnisse ist ein langsamer Anstieg von  $\Delta T$  zu beobachten, was möglicherweise auch auf die niedrigeren Temperaturen bei großen C/O-Verhältnissen zurückzuführen ist, denn die endotherme Reaktion ist weniger begünstigt.

## 6. Diskussion

### 6.1. Diskussion der Ergebnisse für zugesetztes Wasser

Aus der Betrachtung des Temperaturverlaufs und des Verlaufs von  $\Delta T$  wird vermutet, dass ein Teil des zugesetzten Wassers in Reaktionen umgesetzt wird. Um diese Vermutung zu bestätigen, muss der Umsatz des Wassers betrachtet werden. Da aber in einem CPOX-Reformer immer Wasser entsteht, v. a. durch die Totaloxidation, wird die Differenz aus dem Stoffmengenstrom von Wasser am Rektorausgang ( $\dot{n}_{\text{out}}$ ) für die Messungen mit Wasser und für die Messungen ohne Wasser gebildet. Diese Differenz wird in dieser Arbeit als  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  bezeichnet:

$$\Delta \dot{n}_{\text{out}} = \dot{n}_{\text{out}}(\text{mit Wasser}) - \dot{n}_{\text{out}}(\text{ohne Wasser}) \quad (6.1)$$

Werden  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  und der Stoffmengenstrom des zugesetzten Wassers ( $\dot{n}_{\text{in}}$ ) für das jeweilige S/C-Verhältnis miteinander verglichen (Abbildung 6.1), ist sichtbar, dass  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  in den meisten Fällen kleiner ist als  $\dot{n}_{\text{in}}$ . Nur für S/C = 0,01 haben  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  und  $\dot{n}_{\text{in}}$  bei C/O = 0,9 und C/O = 1,8 sehr ähnliche Werte. Würde im CPOX-Reformer kein Wasser umgesetzt werden, sollten die Werte von  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  und  $\dot{n}_{\text{in}}$  gleich sein oder zumindest sehr nah beieinander liegen. Das in Abbildung 6.1 zu sehende Ergebnis spricht dafür, dass Wasser im CPOX-Reformer umgesetzt wird.

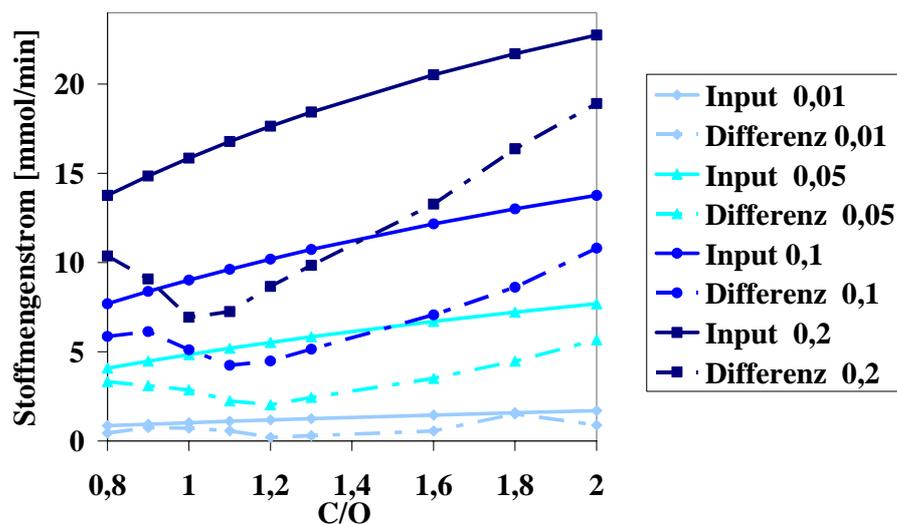


Abbildung 6.1: Vergleich von  $\dot{n}_{\text{in}}$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  von Wasser für verschiedene S/C-Verhältnisse

Um das Ausmaß der Umsetzung von Wasser auf bestimmte C/O–Verhältnisse beziehen zu können, wird die Differenz  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  gebildet und gegen C/O aufgetragen (Abbildung 6.2).

$$\Delta \dot{n}_{\text{diff}} = \Delta \dot{n}_{\text{out}} - \dot{n}_{\text{in}} \quad (6.2)$$

$\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  nimmt mit steigendem C/O–Verhältnis ab, durchläuft ein Minimum und steigt für größere C/O–Verhältnisse wieder an. Das Minimum von  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$ , das dem Maximum des Verbrauchs von Wasser entspricht, liegt für kleine S/C–Verhältnisse bei  $C/O \approx 1,2$  und für große S/C–Verhältnisse bei  $C/O \approx 1,1$ . Die Reaktion, die diesen Verbrauch an Wasser verursacht, scheint für größere S/C–Verhältnisse bei kleineren C/O–Verhältnissen an Bedeutung zu gewinnen. Ein ähnlicher Trend für  $1,1 \leq C/O \leq 1,2$  war auch schon bei der Betrachtung von  $\Delta T$  (Abbildung 5.6) zu erkennen gewesen. Also scheint eine endotherme Reaktion den größten Verbrauch von Wasser zu verursachen.

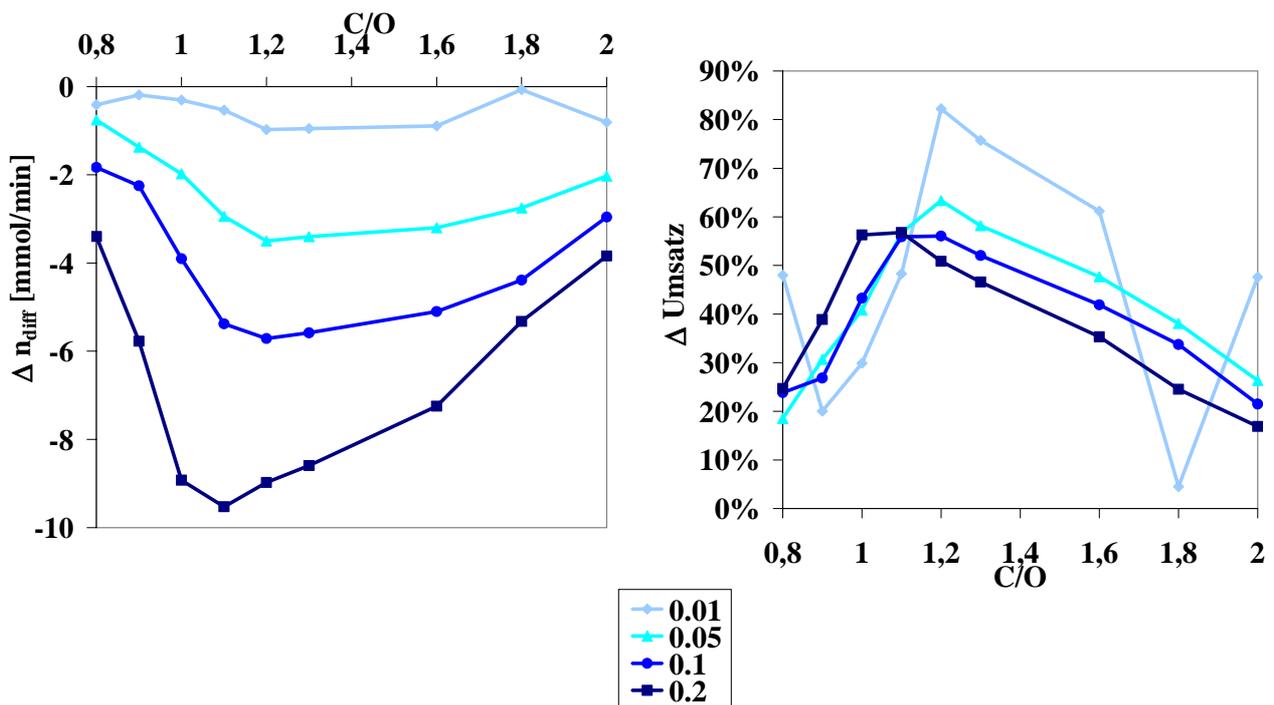


Abbildung 6.2: Links:  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  für verschiedene S/C - Verhältnisse; Rechts:  $\Delta$ Umsatz für verschiedene S/C - Verhältnisse

Da von einem Verbrauch von Wasser ausgegangen werden kann, wird der Umsatz berechnet. Allerdings kann auch für die Umsatzberechnung nicht  $\dot{n}_{\text{out}}$  für die Messungen mit Wasser

verwendet werden, weil durch die Totaloxidation im Reformier Wasser gebildet wird. Aus diesem Grund wird  $\Delta$ Umsatz berechnet.

$$\Delta \text{ Umsatz} = 1 - \left( \frac{\Delta \dot{n}_{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{in}}} \right) \quad (6.3)$$

Der Verlauf von  $\Delta$ Umsatz ist in Abbildung 6.2 rechts zu sehen.  $\Delta$ Umsatz ist für alle C/O-Verhältnisse bei allen S/C-Verhältnissen über null, so dass immer ein Umsatz von Wasser stattfindet, unabhängig von kraftstoffreichen oder kraftstoffarmen Bedingungen. Auch aus  $\Delta$ Umsatz ist die Verschiebung des maximalen Umsatzes zu kleineren C/O-Verhältnissen für größere S/C-Verhältnisse sichtbar. Der maximale Wert von  $\Delta$ Umsatz für alle S/C-Verhältnisse ist größer als 50%. Außerdem ist  $\Delta$ Umsatz für kleinere S/C-Verhältnisse, also für kleineren  $\dot{n}_{\text{in}}$ , größer.

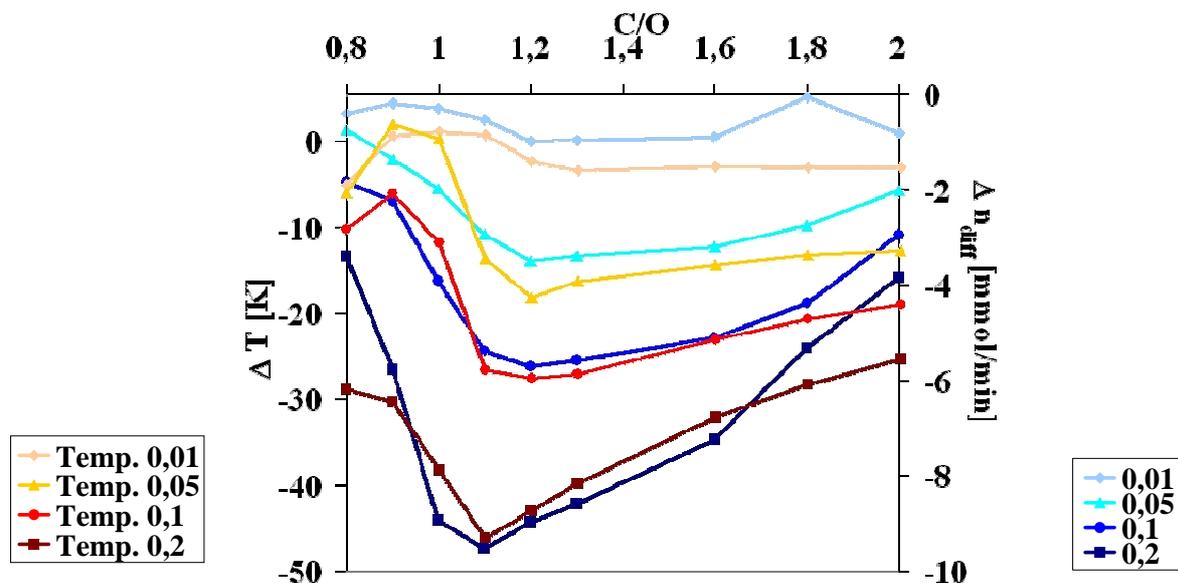
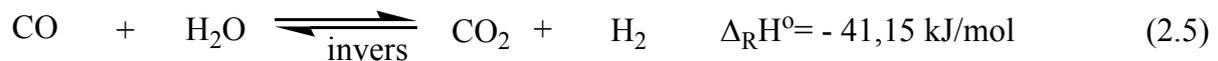


Abbildung 6.3: Vergleich von  $\Delta T$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  für verschiedene S/C-Verhältnisse

Der Vergleich von  $\Delta T$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  in Abbildung 6.3 zeigt, dass die Verläufe der Kurven für das gleiche S/C-Verhältnis sehr ähnlich sind. Das deutet darauf hin, dass die Temperatur durch die Umsetzung von Wasser beeinflusst wird. Für C/O-Verhältnisse zwischen 0,8 und 1,0 ist ein Anstieg von  $\Delta T$  zu beobachten, der mit einer Zunahme des Umsatzes verbunden ist. Wasser scheint an einer leicht exothermen Reaktion teilzunehmen.

Es handelt sich hierbei möglicherweise um die Wassergas–Shift–Reaktion (Gl 2.5):



Die Wassergas–Shift–Reaktion würde auch die höheren Stoffmengenströme von Kohlendioxid und Wasserstoff für die Messungen mit Wasser (Abbildung 5.2 und 5.4) erklären.

Zwischen  $C/O = 1,2$  und  $C/O = 1,1$  haben die Kurvenverläufe von  $\Delta T$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  ein Minimum. Eine endotherme Reaktion, die dieses Minimum verursachen könnte, ist die Wasserdampfreformierung (Gl. 2.3).



Die Wasserdampfreformierung hat erst für  $C/O$ –Verhältnisse über 0,9 einen entscheidenden Einfluss. Das liegt möglicherweise daran, dass der prozentuale Sauerstoffgehalt für diese Verhältnisse kleiner ist und so nicht alles i–Oktan mit Sauerstoff umgesetzt wird. Die Wasserdampfreformierung bildet Kohlenmonoxid und für  $C/O$ –Verhältnisse über 0,9 ist der Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid für Messungen mit Wasser höher, wie in Abbildung 5.1 zu erkennen ist. Der Verlauf des Stoffmengenstroms für kleinere  $C/O$ –Verhältnisse lässt sich möglicherweise durch die Wassergas–Shift–Reaktion erklären.

Der Stoffmengenstrom von Wasserstoff für die Messungen mit zugesetztem Wasser wird durch die Wasserdampfreformierung und die Wassergas–Shift–Reaktion erhöht.

Die stark endotherme Reaktionsenthalpie der Wasserdampfreformierung würde auch erklären, warum der Umsatz von Wasser für  $C/O$ –Verhältnisse größer 1,2 wieder abnimmt, denn die Temperatur sinkt, wie in Abbildung 5.5 zu sehen, mit steigendem  $C/O$ –Verhältnis.

Es ist wahrscheinlich, dass die Wassergas–Shift–Reaktion für größere  $C/O$ –Verhältnisse als 0,9 weiterhin abläuft, der Temperaturanstieg aber durch die Absenkung der Temperatur durch die Wasserdampfreformierung überkompensiert wird. Für den weiteren Ablauf der Wassergas–Shift–Reaktion spricht auch der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid, der für die Messungen mit Wasser für alle  $C/O$ –Verhältnisse größer ist.

Außerdem entspricht das Verhältnis aus der Stoffmenge von Wasserstoff und der Stoffmenge von Kohlenmonoxid nicht dem stöchiometrischen Verhältnis, wie es in Gleichung (2.3) zu sehen ist. Es muss noch mindestens eine weitere Reaktion ablaufen, in der Wasserstoff

gebildet wird, was ein Ablaufen der Wassergas–Shift–Reaktion wahrscheinlich macht. Es könnte auch zusätzlich noch die Kohlenstoffvergasung stattfinden.<sup>11</sup>



Der Kohlenstoff, der sich im hinteren Teil des Katalysators abgesetzt hat, wird durch die Reaktion mit Wasser vom Katalysator entfernt und so entsteht zusätzliches Synthesegas. Dadurch wird möglicherweise auch ein höherer Umsatz bei den Messreihen mit Wasser im Vergleich zu denen mit Kohlendioxid erreicht. Mit dem Zusatz von Wasser wird durch die Kohlenstoffvergasung der Verkokung des Katalysators entgegengewirkt,<sup>22</sup> was ein weiterer positiver Effekt des Zusatzes von Wasser ist.

Die von Dreyer et al [11] durchgeführte Untersuchung der Zugabe von Wasser zur katalytischen Partialoxidation von n–Dekan und n–Hexadekan zeigt eine ähnliche Auswirkung der Zugabe von Wasser auf die Produktverteilung wie sie in dieser Arbeit beobachtet wird. Auch für die katalytische Partialoxidation von Methan sind ähnliche Änderungen in der Produktverteilung durch die Zugabe von Wasser beobachtet worden.<sup>8,9</sup>

## 6.2. Diskussion der Ergebnisse für zugesetztes Kohlendioxid

Bei den Messungen mit zugesetztem Kohlendioxid scheint ebenfalls eine Umsetzung von Kohlendioxid stattzufinden. Analog zu den Messreihen mit Wasser wird  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  bestimmt, weil auch Kohlendioxid durch die Totaloxidation gebildet wird.

$$\Delta \dot{n}_{\text{out}} = \dot{n}_{\text{out}}(\text{mit CO}_2) - \dot{n}_{\text{out}}(\text{ohne CO}_2) \quad (6.4)$$

Wird die zugesetzte Stoffmenge an Kohlendioxid ( $\dot{n}_{\text{in}}$ ) mit  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  verglichen (Abbildung 6.4), ist eine Umsetzung von Kohlendioxid wahrscheinlich.  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  ist für alle C/O-Verhältnisse und alle CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse kleiner als  $\dot{n}_{\text{in}}$ .

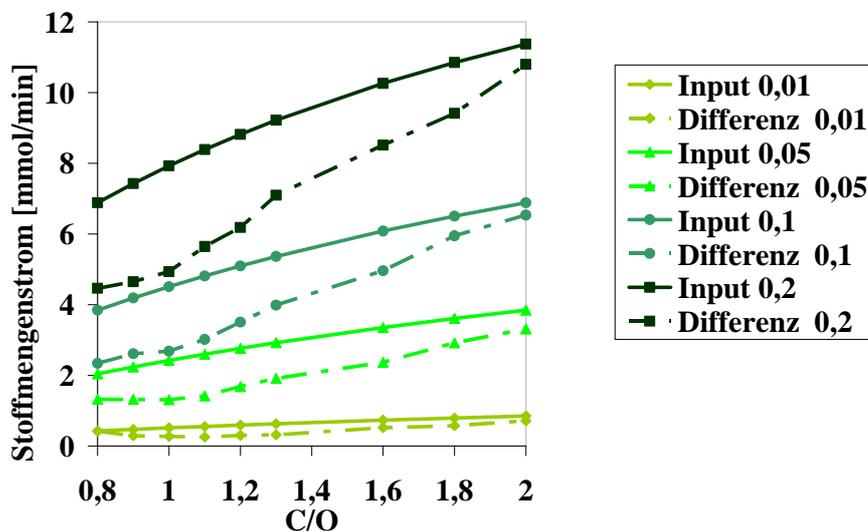


Abbildung 6.4: Vergleich von  $\dot{n}_{\text{in}}$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  von Kohlendioxid für verschiedene CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse

Damit der Verlauf des Unterschieds zwischen  $\dot{n}_{\text{in}}$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{out}}$  besser zu erkennen ist, wird auch für die Messreihen mit Kohlendioxid  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  gebildet.

$$\Delta \dot{n}_{\text{diff}} = \Delta \dot{n}_{\text{out}} - \dot{n}_{\text{in}} \quad (6.2)$$

Für das CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis 0,01 sinkt  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  bis C/O = 1,1, für  $1,1 \leq C/O < 1,6$  wird ein nahezu konstanter Wert erhalten und für  $C/O \geq 1,6$  ist ein langsamer Anstieg zu beobachten. Für die CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse, die größer sind als 0,01, wird im Bereich von  $C/O \approx 1,1$  kein konstanter Wert erreicht, sondern ein Minimum durchlaufen. Das Minimum verschiebt sich

von  $C/O = 1,1$  für  $CO_2/C = 0,05$  auf  $C/O = 1,0$  für  $CO_2/C = 0,2$ . Dieser Trend ist auch schon bei  $\Delta T$  (Abbildung 5.6) zu erkennen. Das Minimum, das dem größten Verbrauch an Kohlendioxid entspricht, tritt, im Vergleich zu den Messreihen mit Wasser, bei kleineren  $C/O$ -Verhältnissen auf. Außerdem ist  $\Delta \dot{n}_{diff}$  für Kohlendioxid generell kleiner als für die Messreihen mit Wasser.

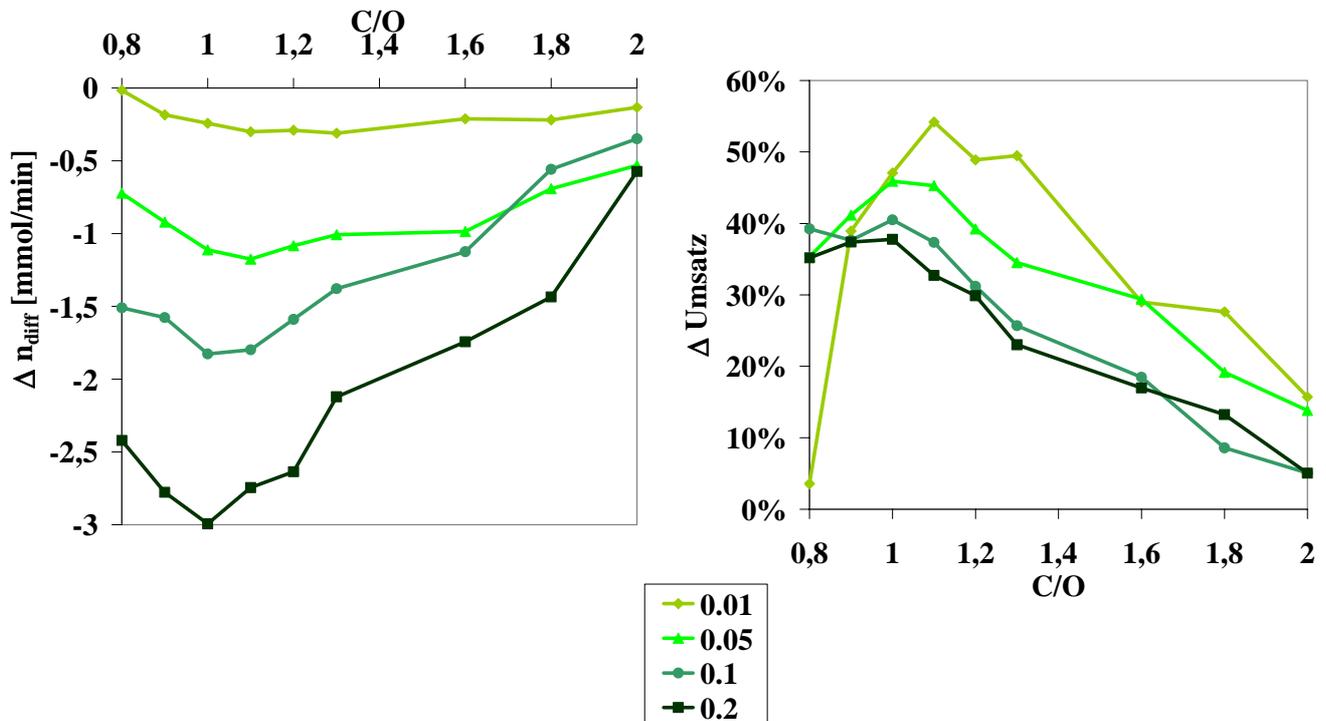


Abbildung 6.5: Links:  $\Delta \dot{n}_{diff}$  für verschiedene  $CO_2/C$ -Verhältnisse; Rechts:  $\Delta$ Umsatz für verschiedene  $CO_2/C$ -Verhältnisse

Für eine genauere Betrachtung des Verbrauchs von Kohlendioxid wird auch der Umsatz berechnet. Allerdings wird Kohlendioxid im CPOX-Reformer, z.B. über die Totaloxidation, gebildet und somit muss  $\Delta$ Umsatz berechnet werden.

$$\Delta \text{Umsatz} = 1 - \left( \frac{\Delta \dot{n}_{out}}{\dot{n}_{in}} \right) \quad (6.3)$$

$\Delta$ Umsatz ist für alle  $CO_2/C$ -Verhältnisse und alle  $C/O$ -Verhältnisse größer als null, so dass sowohl unter kraftstoffarmen als auch kraftstoffreichen Bedingungen Kohlendioxid umgesetzt wird. Auch bei  $\Delta$ Umsatz ist deutlich der Trend zu erkennen, dass das Maximum des Umsatzes von Kohlendioxid für größere  $CO_2/C$ -Verhältnisse bei kleineren

C/O-Verhältnissen liegt. Der Wert von  $\Delta$ Umsatz am Maximum ist für alle  $\text{CO}_2/\text{C}$ -Verhältnisse größer als 35% und damit kleiner als bei den Messreihen mit Wasser. Ähnlich wie bei den Messreihen mit Wasser ist zu erkennen, dass  $\Delta$ Umsatz größer ist für kleinere  $\text{CO}_2/\text{C}$ -Verhältnisse, also für kleinere zugesetzte Stoffmengenströme von Kohlendioxid ( $\dot{n}_{\text{in}}$ ).

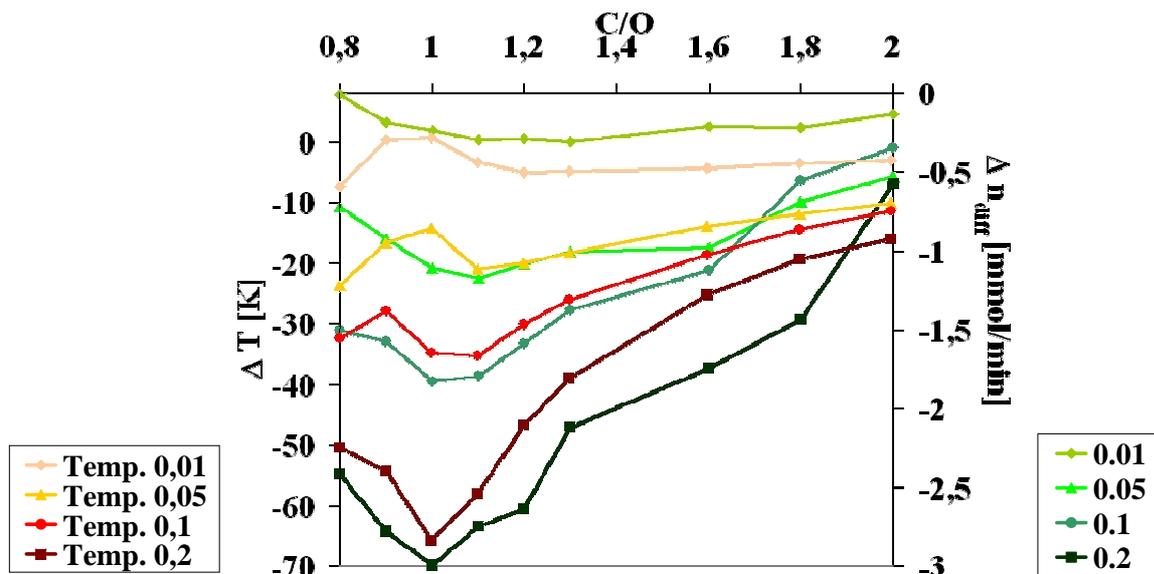
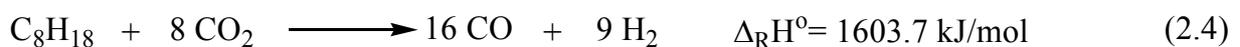


Abbildung 6.6: Vergleich von  $\Delta T$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  für verschiedene  $\text{CO}_2/\text{C}$ -Verhältnisse

Der direkte Vergleich von  $\Delta T$  und  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  in Abbildung 6.6 zeigt einen ähnlichen Verlauf der Kurven, allerdings mit größeren Abweichungen als bei den Messreihen mit Wasser (Abbildung 6.3). Die Entwicklung der Temperatur scheint nicht so stark wie bei den Messreihen mit Wasser vom Umsatz beeinflusst zu werden. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, dass das Minimum in  $\Delta \dot{n}_{\text{diff}}$  von einer endothermen Reaktion verursacht werden muss, da der maximale Verbrauch mit dem Maximum der Temperaturdifferenz zusammenfällt. Bei der endothermen Reaktion handelt es sich möglicherweise um Trockenreformierung von Kohlendioxid mit i-Oktan:



Bei der Trockenreformierung wird außerdem Kohlenmonoxid gebildet, was auch in den Messreihen anhand eines erhöhten Stoffmengenstroms von Kohlenmonoxid beobachtet wird. Allerdings ist der Stoffmengenstrom von Wasserstoff für die Messungen mit Kohlendioxid

entweder gleich mit dem Stoffmengenstrom für die Messungen ohne Kohlendioxid oder sogar geringer. Das führt zu der Annahme, dass noch eine weitere Reaktion verstärkt abläuft, in der Wasserstoff verbraucht wird. Eine Möglichkeit ist die inverse Wassergas–Shift–Reaktion.



Die inverse Wassergas–Shift–Reaktion ist schwach endotherm. Deswegen wird der Einfluss auf die Temperatur wahrscheinlich von der stark endothermen Trockenreformierung überdeckt. Für das Ablaufen der inversen Wassergas–Shift–Reaktion spricht auch, dass der Stoffmengenstrom von Wasser höher ist für die Messungen mit Kohlendioxid. Der höhere Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid scheint das Ergebnis aus der Trockenreformierung und der inversen Wassergas–Shift–Reaktion zu sein. Dies wurde auch für die katalytische Partialoxidation von Methan bei Zugabe von Kohlendioxid festgestellt.<sup>8,10</sup> Allerdings gibt es Untersuchungen der Partialoxidation von Methan, die davon ausgehen, dass bei der Zugabe von Kohlendioxid die inverse Wassergas–Shift–Reaktion und Wasserdampfreformierung ablaufen, und die Trockenreformierung nicht stattfindet.<sup>9</sup>

Die inverse Wassergas–Shift–Reaktion scheint bei der Zugabe von Kohlendioxid für alle C/O–Verhältnisse verstärkt abzulaufen. Der Stoffmengenstrom von Wasserstoff für die Messungen mit Kohlendioxid ist für größere CO<sub>2</sub>/C–Verhältnisse sogar kleiner als für die Messungen ohne Kohlendioxid.

Die Trockenreformierung läuft verstärkt im Bereich von C/O = 1,0 – 1,1 ab, danach nimmt der Verbrauch von Kohlendioxid und die Temperaturdifferenz ab. Ein Grund dafür ist möglicherweise, dass die Temperatur für ein steigendes C/O–Verhältnis sinkt und die stark endotherme Reaktion nicht mehr so begünstigt ist.

Die Reaktionsenthalpie von der Trockenreformierung ist um ca. 330 kJ/mol höher als die der Wasserdampfreformierung. Das ist einer der Gründe, warum der Umsatz von Kohlendioxid kleiner ist als der von Wasser. Ein anderer Grund könnte die Kohlenstoffvergasung (Gl. (2.6)) sein, die den Umsatz von Wasser anhebt im Vergleich zum Umsatz von Kohlendioxid.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auswirkung der Zugabe von Wasser bzw. Kohlendioxid zum Reaktantenstrom eines CPOX-Reformers auf die Stoffmengenströme der Hauptprodukte  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  untersucht. Dabei wurden in einer Messreihe Messungen von sauerstoff- zu kraftstoffreichen Bedingungen durchgeführt, bei denen jedes C/O-Verhältnis mit Zusatz von Wasser bzw. Kohlendioxid und ohne Zusatz gemessen wurde. Es wurde das S/C- bzw.  $CO_2/C$ -Verhältnis für eine Messreihe konstant gehalten und Messreihen mit den Verhältnissen 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 wurden jeweils für Wasser und Kohlendioxid durchgeführt. Die Messmethode wurde für diese Arbeit neu erstellt, da noch keine anderen Arbeiten bekannt waren, in denen Messungen mit und ohne Zusatz direkt aufeinander folgten.

Insgesamt ergab sich für die Messungen mit Zusatz eine niedrigere Temperatur, was wahrscheinlich auf den höheren Gesamtstrom und die Wärmekapazität des zugesetzten Stoffes zurückzuführen ist.

Für die Messungen mit Zugabe von Wasser wurde ein deutlich höherer Stoffmengenstrom von Wasserstoff erhalten im Vergleich zu analogen Messungen ohne Zugabe von Wasser. Dieser positive Effekt wird dadurch noch verstärkt, dass der Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid niedriger ist. Ist dem CPOX-Reformer eine PEMFC nachgeschaltet, muss somit weniger Kohlenmonoxid konvertiert werden, bevor das Produktgas des Reformers der Brennstoffzelle zugeführt werden kann. Die Messreihen ergaben außerdem, dass der Stoffmengenstrom von Kohlendioxid höher ist für die Messungen mit Wasser. Die Änderung der Stoffmengenströme lässt sich auf die Wasserdampfreformierung (Gl. (2.3)), die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. (2.5)) und die Kohlenstoffvergasung (Gl. (2.6)) zurückführen. Die Kohlenstoffvergasung, die durch die Zugabe von Wasser abläuft, hat außerdem den positiven Effekt, dass die Verkokung des Katalysators vermindert wird.

Im Gegensatz zu den Messreihen mit Wasser ergaben die Messreihen mit Kohlendioxid, dass der Stoffmengenstrom von Wasserstoff für die Messungen mit Kohlendioxid geringer ist. Außerdem ist der Stoffmengenstrom von Kohlenmonoxid höher, was wie oben schon erwähnt, ungünstig ist für nachgeschaltete PEMFCs. Der Stoffmengenstrom von Wasser ist höher für die Messungen mit Kohlendioxid. Die Reaktionen, die diese Änderungen der Stoffmengenströme bewirken, sind mit großer Wahrscheinlichkeit die Trockenreformierung (Gl. (2.4)) und die inverse Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. (2.5) nach links).

Allgemein ist der Umsatz von Wasser im CPOX-Reformer größer als der Umsatz von Kohlendioxid. Das liegt möglicherweise an der höheren Reaktionsenthalpie der

Trockenreformierung. Der Verbrauch von Wasser und Kohlendioxid nimmt mit steigendem Anteil an Kraftstoff im Reaktantenstrom ab. Ursache dafür ist möglicherweise das Abnehmen der Temperatur, das mit dem Anstieg des Kraftstoffanteils verbunden ist. Dadurch sind die endothermen Reaktionen weniger begünstigt.

Nach diesen Messreihen, die die Auswirkungen auf die Stoffmengenströme der Hauptprodukte für den einzelnen Zusatz von Kohlendioxid und Wasser gezeigt haben, konnten einige Reaktionen benannt werden, die durch die Zusätze beeinflusst werden. So konnte die Wirkungsweise der Zusätze einzeln erkannt werden. Als Ergänzung zu den Messreihen ist eine Modellierung sinnvoll.

Werden die Abgase einer Brennstoffzelle in den CPOX-Reformer zurückgeführt, sind beide Komponenten, Wasser und Kohlendioxid, im Abgas enthalten. Deswegen sind weitere Messreihen und ergänzende Modellierungen erforderlich, in denen die Auswirkungen des Zusatzes von Wasser und Kohlendioxid gleichzeitig untersucht werden. Voraussagen der Veränderung der Stoffmengenströme sind schwierig, da die Wassergas-Shift-Reaktion aufgrund von Wasser und gleichzeitig die inverse Wassergas-Shift-Reaktion aufgrund von Kohlendioxid verstärkt ablaufen sollten. Auf welcher Seite das Gleichgewicht bei der Wassergas-Shift-Reaktion für den gleichzeitigen Zusatz liegt, muss deshalb experimentell bestimmt werden. Erst aufgrund dieser Messreihen und Modellierungen können Aussagen darüber getroffen werden, ob und in welchem Ausmaß die Effektivität einer Brennstoffzelle, durch die teilweise Rückführung von Abgasen der Brennstoffzelle in einen CPOX-Reformer, verbessert werden kann.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley – VCH, Weinheim, **2006**, 552 ff.
- <sup>2</sup> M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, *Catal. Today* **2002**, *77*, 3-16
- <sup>3</sup> A. Lindermeir, S. Kah, S. Karuvucu, M. Mühlner, *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 488-497
- <sup>4</sup> C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J. Power Sources* **2005**, *145*, 675-682
- <sup>5</sup> J. Lawrence, M. Boltze, *J. Power Sources* **2006**, *154*, 479-488
- <sup>6</sup> J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2. Ausgabe, John Wiley & Sons, Chichester, **2003**, 207 ff.
- <sup>7</sup> A. De Groote, G.F. Froment, *Catal. Today* **1997**, *37*, 309-329
- <sup>8</sup> C. Cellier, D. LeClef, C. Mateos-Pedrero, P. Ruiz, *Catal. Today* **2005**, *106*, 47-51
- <sup>9</sup> B.C. Michael, A. Donazzi, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **2009**, *265*, 117-129
- <sup>10</sup> C. Cellier, B. Blangy, C. Mateos-Pedrero, P. Ruiz, *Catal. Today* **2006**, *112*, 112-116
- <sup>11</sup> B.J. Dreyer, J.C. Lee, J.J. Krummenacher, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **2006**, *307*, 184-194
- <sup>12</sup> J.P. Kopasz, D. Applegate, L. Miller, H.K. Liao, S. Ahmed, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 1243-1250
- <sup>13</sup> M. Hartmann, S. Lichtenberg, N. Hebben, D. Zhang, O. Deutschmann, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 909-918
- <sup>14</sup> N.J. Degenstein, R. Subramanian, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **2006**, *305*, 146-159
- <sup>15</sup> H.H. Ibrahim, R.O. Idem, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 878-891
- <sup>16</sup> <http://webbook.nist.gov>
- <sup>17</sup> M. Hartmann, Erzeugung von Wasserstoff mittels katalytischer Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an Rhodium, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2009**
- <sup>18</sup> R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **2006**, *242*, 92-102
- <sup>19</sup> O.R. Inderwildi, S.J. Jenkins, D.A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1751-1759
- <sup>20</sup> R. Horn, K. A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 1298-1307
- <sup>21</sup> R.P. O'Connor, E.J. Klein, L.D. Schmidt, *Catal. Lett.* **2000**, *70*, 99-107
- <sup>22</sup> R. Peters in *Handbook of Heterogenous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüh, J. Weitkamp (Eds.), 2. Ausgabe, Wiley – VCH, Weinheim, **2008**, 3050