

Kinetische Experimente an Water-Gas-Shift-Katalysatoren in realistischen Gasgemischen für Brennstoffzellensysteme

M. Dokupil, J. Mathiak, A. Heinzl
 Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT gGmbH
 Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg, Germany
 m.dokupil@zbt-duisburg.de www.zbt-duisburg.de



Einleitung und Zielsetzung

An die Katalysatorsysteme von Wasserstoffherzeugern für Brennstoffzellen-APUs werden hohe Anforderungen hinsichtlich Leistungsdichte, Beständigkeit gegen Temperaturwechsel und Kondensation, mechanischer Festigkeit sowie Kosten gestellt. Nach dem Reformierungsprozess wird für eine weitere Erhöhung der Wasserstoffausbeute bei gleichzeitiger Reduzierung des Kohlenmonoxidgehalts die **Water-Gas-Shift Reaktion** genutzt. Häufig stellt diese Prozessstufe den größten Reaktor dar, so dass zur weiteren Optimierung eine detaillierte Reaktorentwicklung notwendig ist.

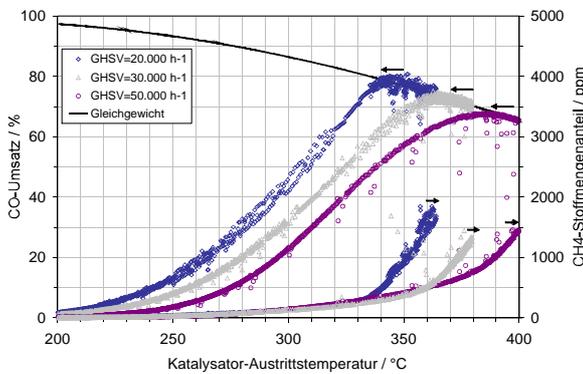
Als anwendungsbezogene Untersuchungen werden Katalysatoren im **adiabaten Integralreaktor** mit realistischen Gasgemischen bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten charakterisiert, um einen geeigneten Katalysator zu bestimmen. Zur Ermittlung von kinetischen Daten für die Reaktorauslegung wird das ausgewählte Katalysatorsystem als Monolithscheibe im **isothermen Differentialreaktor** untersucht. Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgt nach der klassischen Methode mit Potenzgesetz und Arrhenius-Abhängigkeit als **Kinetikansatz**. Zusätzlich wird eine Fehlerbetrachtung und das zeitliche Aktivitätsverhalten aufgezeigt. Zur Bewertung der Übertragbarkeit der kinetischen Daten wird das Screening-Experiment mit einem einfachen Modell des Reaktionssystems und dem Kinetikansatz simuliert und die Ergebnisse verglichen.

Daten zu Experimenten

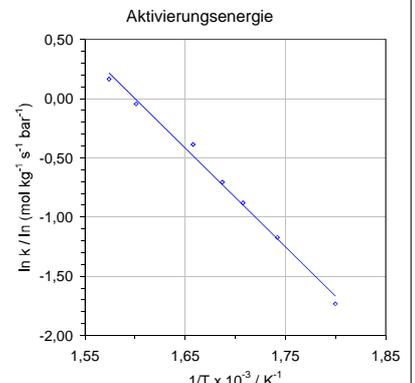
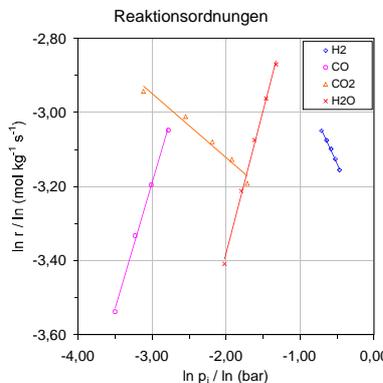
Katalysatorsystem	Screening-Experimente	Kinetische Experimente
Katalysator	Edelmetall MTS (Mitteltemperatur-Shift)	Edelmetall MTS
Katalysatorsubstrat	Cordierit-Monolith	Cordierit-Monolith
Geometrie	20 x 40 mm (d x L), 600 cpsi	20 x 4 mm, 600 cpsi
Experimente		
Reaktor	Integralreaktor (PFR)	Differentialreaktor (PFR)
Temperaturverhalten	Adiabat	Isotherm
Temperaturbereich / °C	200 - 400	280 - 360
Gesamtdruck / bar _a	1	1
GHSV / h ⁻¹	20.000 - 50.000	80.000 - 450.000
Eintrittskonzentration / vol-%	H ₂ 56,19; CO 9,20; CO ₂ 7,63; H ₂ O 26,98	H ₂ 48,40-62,10; CO 3,42-6,85; CO ₂ 3,65-17,35; H ₂ O 13,70-27,40; N ₂ zum Ausgleich
Gasanalyse	NDIR: CO / %, CH ₄ / ppm	NDIR: CO / %

Experimente

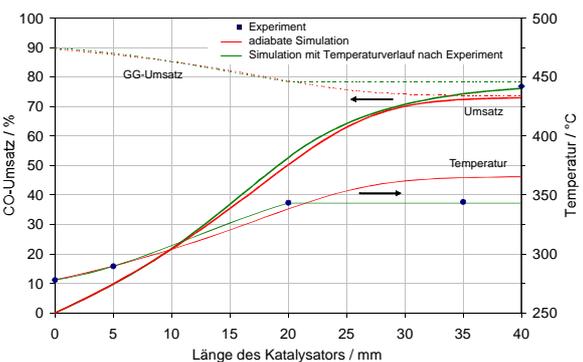
Screening des MTS-Katalysators



Kinetische Experimente

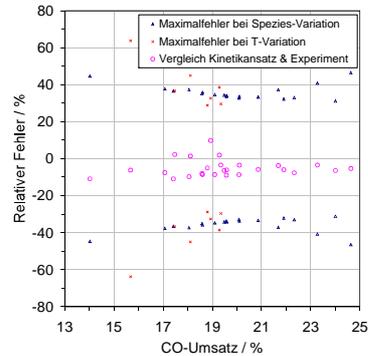


Simulation des Screening-Experiments mit Kinetikdaten

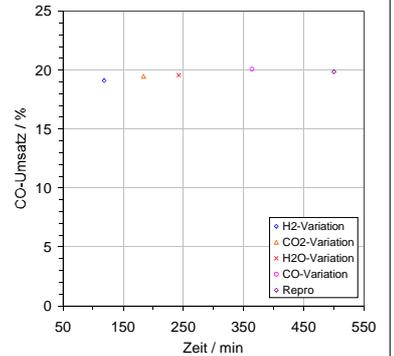


- Modell:
- eindimensional
 - Implementierung des ermittelten Kinetikdaten
 - keine Diffusion und Wärmetransport

Fehlerrechnung



Aktivitätsverhalten



$$\rightarrow r = 6,44 \cdot 10^5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{69,51 \text{ kJ mol}^{-1}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{\text{H}_2,0}^{0,77} \cdot p_{\text{CO}}^{0,68} \cdot p_{\text{CO}_2}^{-0,17} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{-0,43}$$

$T / K; p / \text{bar}; R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Zusammenfassung

Katalysator-Screening:

- Auswahl geeigneter Katalysatoren möglich
- MTS-Katalysator zeigt hohen CO-Umsatz bei hohen Raumgeschwindigkeiten und Neigung zur Methanisierung als Nebenreaktion bei erhöhter Temperatur

Kinetische Experimente:

- Ermittlung der kinetischen Parameter an der Monolithscheibe als reales System möglich
- Kinetik des MTS-Katalysators wird durch Potenzgesetz und Arrhenius-Abhängigkeit mit hoher Genauigkeit wiedergegeben
- kein zeitlicher Aktivitätsverlust des Katalysatormonolithen erkennbar (im Gegensatz zum häufig auftretenden schnellen Aktivitätsverlust von Katalysatorpulver)

Simulation des Screening-Experiments:

- durch einfaches Modell unter Nutzung der ermittelten Kinetikdaten wird Screening-Ergebnis gut wiedergegeben
- Screening-Experiment weiss kein vollständig adiabates Verhalten auf

Ausblick:

- basierend auf dem an der Monolithscheibe ermittelten Kinetikansatz ist eine präzise Reaktorauslegung und -optimierung möglich

Danksagung

Dieses Projekt wurde unterstützt durch den europäischen Fonds für Regionale Entwicklung und das Land Nordrhein-Westfalen.

