

# Ermittlung kinetischer Parameter und Auslegung eines Reaktors zur selektiven Oxidation vom Kohlenmonoxid

Betina Schönbrod<sup>1,2</sup>, Hubert Beyer<sup>1</sup>, Jens Mathiak<sup>1</sup>, Angelika Heinzel<sup>1</sup>, Fernando Mariño<sup>2</sup>, Miguel Laborde<sup>2</sup>



<sup>1</sup>Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT gGmbH,  
Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg, Deutschland

<sup>2</sup>Laboratorio de Procesos Catalíticos, Universidad de Buenos Aires,  
Pabellón de Industrias, (1428) Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina  
b.schoenbrod@zbt-duisburg.de www.zbt-duisburg.de



## Einleitung

Die Niedertemperatur Polymer - Elektrolyt - Membran Brennstoffzelle (PEM-FC) eignet sich besonders gut zur Anwendung in mobilen Systemen und auch zur dezentralen Hausenergieversorgung. Die Membran dieser Zelle wird aber durch zu hohe Kohlenmonoxidkonzentrationen im zugeführten Wasserstoffgasgemisch deaktiviert; dieses Gemisch darf nicht über 20 ppm CO enthalten. Wenn der Wasserstoff aus Dampfreformierung, autothermer Reformierung oder partieller Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen erzeugt wird, entstehen nebenbei Moleküle die Kohlenstoff enthalten, darunter auch CO. Normalerweise wird nach der Reformierung eine Water Gas Shift (WGS) Stufe geschaltet, welche die Kohlenmonoxidkonzentration auf ungefähr 1% verringert. Für die Gasreinigung wird häufig die selektive Oxidation des Kohlenmonoxids (SelOx) eingesetzt.

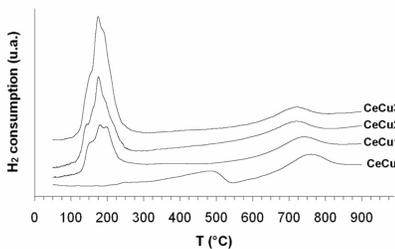
Am Laboratorio de Procesos Catalíticos (Buenos Aires, Argentinien) wurde eine Reihe Katalysatoren aus Kupfer und Cer entwickelt, die hohe Aktivität, Stabilität und Selektivität zu der untersuchten Reaktion zeigen. Die kinetischen Parameter des Katalysatorsystems wurden am Zentrum für Brennstoffzellentechnik ermittelt. Mit den Ergebnissen wurde eine Simulation aufgebaut, die eine Auslegung von Reaktoren ermöglicht.

## Der CuO - CeO<sub>2</sub> Katalysator

**Herstellung:** Durch homogene Fällung von Ce(III) und Cu(II) Salzen, mit Harnstoff als pH-Regulator

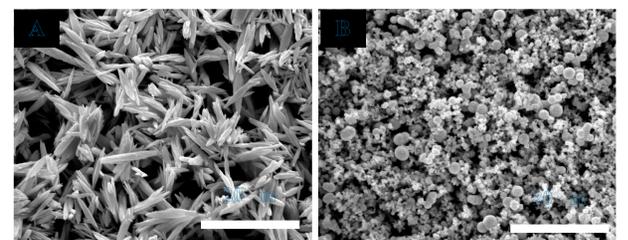
### Charakterisierung:

- BET Oberfläche: 25-30 m<sup>2</sup>/g
- DRX Spektren: CeO<sub>2</sub> wurde detektiert. Spuren von CuO nur im Feststoff mit 60% Kupfer



- Temperature Programmed Reduction (TPR): verschiedene Kupfer Spezies:
  - einzelne Cu<sup>2+</sup>-Ione,
  - amorphe Cluster an der Oberfläche
  - kleine CuO Kristalle.

- REM-Aufnahmen: (A) CeO<sub>2</sub> (B) CuO - CeO<sub>2</sub>



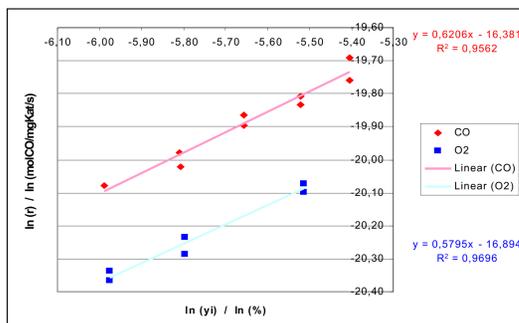
## Kinetische Experimente

- ➔ isothermer Differenzialreaktor
- ➔ Einsatz eines synthetischen Wasserstoffgasgemisches, welches das Produkt von der WGS simuliert

### Versuchsbedingungen

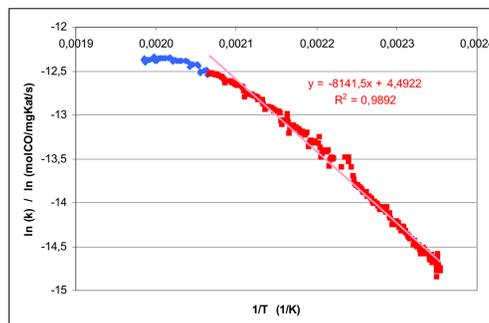
M <sub>Kat</sub>	mg	150
F <sub>Gesamt</sub>	ml/min	2000
T <sub>Reaktor</sub>	C	190
		Arrhenius: 150 .. 220
Eintritts-Konzentrationen (vol-%)	CO	0,25
	O <sub>2</sub>	0,45
	CO <sub>2</sub>	13,9
	H <sub>2</sub> O	11,5
	H <sub>2</sub>	55,3
	CH <sub>4</sub>	0,9
	N <sub>2</sub>	bal

### Reaktionsordnung für den CO und den O<sub>2</sub>



✓ Potenzansatz ergibt die beste Näherung.

### Aktivierungsenergie



✓ Temperaturabhängigkeit bei T= 150..210 °C durch Arrheniusansatz beschrieben

### Einfluss der Komponenten

Komponente	Konz. spanne (%)	Max. Einfluss auf r
CO <sub>2</sub>	5 .. 15	2,6 %
H <sub>2</sub>	50 .. 65	8,2 %
H <sub>2</sub> O	10 .. 15	1,7 %
CH <sub>4</sub>	0 .. 1,2	2,0 %

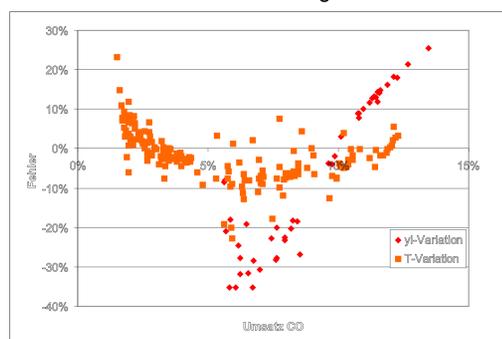
✓ Einfluss der Konzentration der oben genannten Komponenten in der Spanne, die im Produkt der WGS vorkommen kann, ist vernachlässigbar

### Kinetikansatz

$$r = 89,3 \text{ mol}_{CO} \text{ mg}_{Kat}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp \left( \frac{67,66 \text{ kJ/mol}}{R T} \right) y_{CO}^{0,62} y_{O_2}^{0,58}$$

$R$  kJ/mol K ;  $T$  K ;  $y_i$  %

### Fehlerrechnung



## Simulation

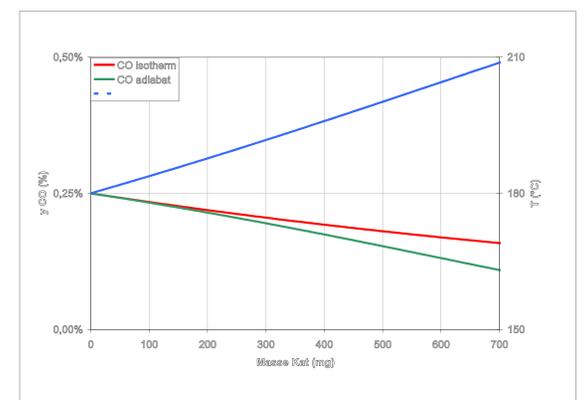
### Modell:

- ➔ eindimensional
- ➔ keine Diffusion oder Wärmetransport
- ➔ Vergleich isothermer und adiabater Fahrweise

### Eintrittsbedingungen:

F <sub>Gesamt</sub>	ml/min	2000
T <sub>Reaktor</sub>	C	180
Eintritts-Konzentrationen (vol-%)	CO	0,25
	O <sub>2</sub>	0,45
	CO <sub>2</sub>	13,9
	H <sub>2</sub> O	11,5
	H <sub>2</sub>	55,3
	CH <sub>4</sub>	0,9
	N <sub>2</sub>	bal

✓ Gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen



## Zusammenfassung

- ✓ Es wurde ein Katalysator für die SelOx hergestellt, der aktiv, selektiv und stabil ist.
- ✓ Die Experimente im differentiellen Reaktor haben es ermöglicht, die kinetischen Parameter des Systems zu ermitteln. Die Daten wurden durch das Potenzgesetz und den Arrheniusansatz angepasst.
- ✓ Die Simulation des Systems durch ein einfaches Modell unter Nutzung der ermittelten kinetischen Daten ermöglicht die Auslegung eines SelOx-Reaktors.

### Ausblick:

- ➔ Das Katalysatorsystem wird auf Konkurrenzreaktionen getestet (Oxidation des H<sub>2</sub>, Reverse WGS)
- ➔ Der ausgelegte Reaktor wird optimiert, konstruiert und getestet, um die Ergebnisse der Simulation mit den Experimenten abzugleichen.