

# Kinetische Untersuchung eines neuartigen Kupfer-Cer-Mischoxid-Katalysators zur selektiven Oxidation von Kohlenmonoxid

B. Schönbrod<sup>1,2</sup>, H. Beyer<sup>1</sup>, M. Steffen<sup>1</sup>, A. Heinzel<sup>1</sup>, F. Mariño<sup>2</sup>, M. 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

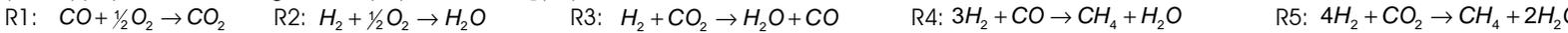


Z  
B  
T

## Einleitung

Die Niedertemperatur Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM-FC) eignet sich besonders gut zur Stromerzeugung in portablen, mobilen und Applikationen. Die Membraneinheit dieses Brennstoffzellentyps wird aber durch zu hohe Kohlenmonoxidanteile im zugeführten Wasserstoffgasgemisch deaktiviert. Dieses Gemisch nicht mehr als 20 ppm CO enthalten darf. Wenn der Wasserstoff aus Dampfreformierung, autothermer Reformierung oder partieller Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen erzeugt wird, entstehen Moleküle die Kohlenstoff enthalten, darunter auch CO. Zur Reduzierung des CO-Anteils bis unter dem Stand der Technik eine Water-Gas-Shift-Stufe (WGS) eingesetzt. Für die folgende Gasfeinreinigung wird die selektive Oxidation (SelOx) des Kohlenmonoxids als Verfahren angewendet.

Dem Eduktgasgemisch wird Luft zugeführt und mittels eines geeigneten Katalysators CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert (R1). Der eingesetzte Katalysator muss eine hohe Aktivität bezüglich dieser Reaktion haben und die Konkurrenzreaktion (R2) weitgehend verhindern. Zusätzlich können folgende Nebenreaktionen auftreten: Reverse-Water-Gas-Shift (RWGS) (R3), Methanisierung von CO (R4) und von CO<sub>2</sub> (R5).



Am Laboratorio de Procesos Catalíticos (Buenos Aires, Argentinien) wurde eine Reihe neuartiger Katalysatoren entwickelt, die aus Kupfer- und Cer-Oxiden in unterschiedlichen Verhältnissen bestehen. Die Herstellung dieser Feststoffe erfolgt durch homogene Fällung von Cu(II)- und Ce(III)-Salzen mit Harnstoff als präzipitanz. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Katalysatoren eine hohe Aktivität, Stabilität und Selektivität hinsichtlich der selektiven Oxidation von CO aufweisen. Am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) wurde die experimentelle Untersuchung des Katalysators mit 20% Cu-Anteil durchgeführt.

## Experimentelles

### Ermittlung kinetischer Parameter

Versuchsbedingungen:

Größe	Einheit	Basispunkt	Spanne
M <sub>kat</sub>	mg	200	
F <sub>gesamt</sub>	ml/min	5000	
T <sub>reaktor</sub>	°C	150; 130; 110	100...160
Eintrittskonzentrationen	CO	0,10	0,05...0,30
	O <sub>2</sub>	0,06	0,04...0,12
	H <sub>2</sub>	(1,2)	(0,4...4,8)
	N <sub>2</sub>	balance	

Berechnungen:

$$r_M = \frac{N_{CO} - N_{CO_0}}{M_{Kat}}$$

$$[r_M] = \frac{mol_{CO}}{mg_{Kat} \cdot s}$$

Kinetischer Ansatz

**Potenzgesetz**

$$r_M = k \cdot c_{CO}^a \cdot c_{O_2}^b$$

$$\ln(r_M) = \ln(k) + a \cdot \ln(c_{CO}) + b \cdot \ln(c_{O_2})$$

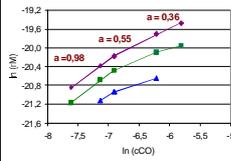
**Mars-van-Krevelen**

$$r_M = \frac{K_{CO} K_{O_2} c_{CO} c_{O_2}}{0,5 \cdot K_{CO} c_{CO} + K_{O_2} c_{O_2}}$$

$$\frac{1}{r_M} = \frac{1}{K_{CO} c_{CO}} + \frac{1}{2 \cdot K_{O_2} c_{O_2}}$$

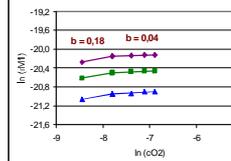
Einfluss der CO-Konzentration

Reaktionsordnung a



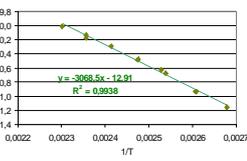
Einfluss der O<sub>2</sub>-Konzentration

Reaktionsordnung b

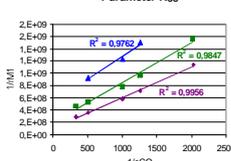


Einfluss der Temperatur

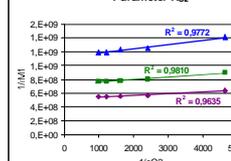
Aktivierungsenergie



Parameter K<sub>CO</sub>



Parameter K<sub>O2</sub>



- ✓ Potenzgesetz ergibt in eingeschränktem Konzentrationsbereich die beste Näherung. Die Reaktionsordnungen weichen ab voneinander ab
- ✓ Anpassung durch Ansatz von Mars-van-Krevelen<sup>[3]</sup> ergibt die beste Näherung im gesamten untersuchten Bereich

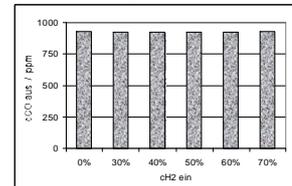
### Einfluss der Spezies

Versuchsbedingungen:

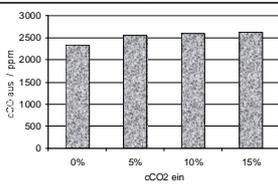
Größe	Einheit	Einfluss H <sub>2</sub>	Einfluss CO <sub>2</sub>	Einfluss CH <sub>4</sub>	Einfluss H <sub>2</sub> O
M <sub>kat</sub>	mg	200		200	
F <sub>gesamt</sub>	ml/min	6000		2000	
T <sub>reaktor</sub>	°C	130		160	
Eintrittskonzentrationen	CO	0,10		0,30	
	O <sub>2</sub>	0,06		0,15	
	H <sub>2</sub>	(1,2)		(1,0)	
	CO <sub>2</sub>	0...70	0	0	0
	CH <sub>4</sub>	0	0...15	0	0
	H <sub>2</sub> O	0	0	0...2	0
N <sub>2</sub>	balance			0...15	

- ✓ H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> haben wenig Einfluss auf die Reaktion
- ✓ CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O: Anwesenheit und Konzentration verringern den CO-Umsatz

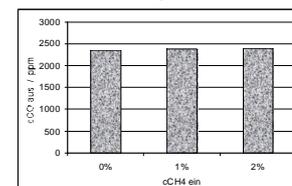
Einfluss der H<sub>2</sub>-Konzentration



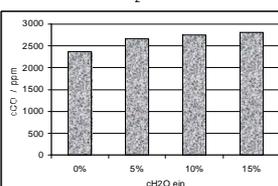
Einfluss der CO<sub>2</sub>-Konzentration



Einfluss der CH<sub>4</sub>-Konzentration



Einfluss der H<sub>2</sub>O-Konzentration



### Nebenreaktionen

Methanisierung des CO (R4)

Versuchsbedingungen

Größe	Einheit	Wert
M <sub>kat</sub>	mg	400
F <sub>gesamt</sub>	ml/min	7000
T <sub>reaktor</sub>	°C	106...208
Eintrittskonzentrationen	CO	0,10
	H <sub>2</sub>	50
	CO <sub>2</sub>	0
	H <sub>2</sub> O	0
	N <sub>2</sub>	balance

Ergebnisse

T (°C)	Edukt	106	121	142	164	186	208
CO (Vol.-%)		987	985	984	985	985	985
CH <sub>4</sub> (Vol.-%)		48,74	48,75	48,76	48,77	48,76	48,75

- Es gibt keinen Umsatz von CO oder H<sub>2</sub>
- ✓ Die Methanisierung des CO findet nicht statt

RWGS und Methanisierung (R3 und R5)

Versuchsbedingungen

Größe	Einheit	Wert
M <sub>kat</sub>	mg	
F <sub>gesamt</sub>	ml/min	
T <sub>reaktor</sub>	°C	
Eintrittskonzentrationen	CO	
	H <sub>2</sub>	
	CO <sub>2</sub>	
	N <sub>2</sub>	

Ergebnisse

T (°C)	Edukt	106	121	142	164	186	208
CO <sub>2</sub> (Vol.-%)		9,19	9,20	9,20	9,20	9,20	9,20
H <sub>2</sub> (Vol.-%)		48,48	48,5	48,5	48,5	48,5	48,5

- Es gibt keinen Umsatz von CO oder H<sub>2</sub>
- ✓ Weder die RWGS noch die Methanisierung des CO<sub>2</sub> findet statt

## Zusammenfassung

- ✓ Es wurde ein Katalysator für die SelOx hergestellt, der aktiv, selektiv und stabil ist.
- ✓ Die Experimente im differentiellen Reaktor ermöglichen, die Reaktionskinetik des Systems zu beschreiben.
- ✓ Die Anpassung der ermittelten Daten durch das Potenzgesetz ergibt in eingeschränktem Konzentrationsbereich die beste Näherung, aber die Reaktion wird durch den Einfluss von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O beeinflusst. Diese Erkenntnis zeigt, dass der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus möglicherweise nach dem von Mars-van-Krevelen vorgeschlagenen Schema verläuft. Die Auswertung der Daten durch den Mars-van-Krevelen-Ansatz bestätigt diese Erkenntnis.
- ✓ Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Anwesenheit und Konzentrationen von H<sub>2</sub> und von CH<sub>4</sub> im Eduktgemisch wenig Einfluss auf die Reaktion haben.