

# **Abschlussbericht**

## **Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für eine stationäre PEM-Brennstoffzellenanwendung**

R. Reimert, G. Worringer, M. Wolf

Universität Karlsruhe  
Engler-Bunte-Institut

**Förderkennzeichen ZO4B 26020**

**Laufzeit: 1.10.2006 bis 30.11.2009**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Februar 2010

# Inhaltsverzeichnis

1	Ziel des Forschungsvorhabens.....	4
2	Lösungsansätze .....	5
3	Katalysatorauswahl .....	6
3.1	Literaturrecherche .....	8
3.2	Katalysatortests.....	10
3.2.1	Versuchsapparatur und -durchführung.....	11
3.2.2	Versuchsauswertung.....	11
3.2.3	Gold/Ceroxid-Wabenkatalysator .....	12
3.2.4	Platin/Ruthenium-Wabenkatalysator .....	14
3.2.5	Ruthenium-Wabenkatalysator .....	17
3.2.6	Cu/ZnO-Wabenkatalysator.....	19
3.3	Katalysatorauswahl - Gegenüberstellung.....	21
3.4	Verfahrenstechnische Lösungsansätze zur Überwindung der Nachteile des Kupfer-Katalysators.....	22
3.5	Optimierungspotential der CuZnO-Wabenkatalysatoren.....	24
4	Verfahrensoptimierung .....	26
4.1.1	Optimierung der Temperaturführung.....	26
4.1.2	Konzepte zur technische Umsetzung der Temperaturführung .....	29
4.2	Vergleich der Druckverluste von Wabe und herkömmlicher Festbettschüttung.....	33
4.3	Verweilzeitverteilung .....	35
4.4	Anforderungen und Potential der Wabenreaktoren .....	37
4.5	Wärmeträgermedium .....	39
5	Strömungsmechanische Modellierung der Wabenreaktoren .....	41
5.1	CFD-Modellierung der metallischen Wabe.....	41
5.1.1	Geometrie- und Netzgenerierung.....	41
5.1.2	Simulationsergebnisse – Strömungsfeld .....	42
5.1.3	Simulationsergebnisse – Wärmeabfuhr .....	43
6	Simulation: Kopplung der beiden CO-Entfernungsstufen .....	45

6.1	Isothermreaktoren .....	46
6.2	Adiabate Reaktoren .....	50
6.3	Optimale Temperaturführung .....	52
6.4	Bewertung der Reaktoren .....	54
7	Zusammenfassung .....	56
8	Tagungsbeiträge.....	58
9	Symbolverzeichnis.....	59
10	Literaturverzeichnis .....	62
	A.1 Analysen der getesteten Katalysatoren .....	66
	A.2 Ableitung der Eduktgas-Zusammensetzung für die WGS-Reaktion .....	67
	A.3 Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Kanalwand des Wabenträgers .....	68

# 1 Ziel des Forschungsvorhabens

Zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Brenngases für ein Brennstoffzellensystem zur dezentralen Hausenergieversorgung bietet sich Erdgas durch die gute Verfügbarkeit über ein dichtes Ortsverteilungsnetz an. Für ein PEM-Brennstoffzellenheizgerät muss Erdgas in einer längeren Prozesskette, die mehrere hintereinander geschaltete Reaktoren, Wärmeübertrager, einen Mischer, einige Krümmer und Rohrbögen umfasst, umgewandelt werden. Da der Netzdruck des Gases nur 20 mbar [1] über dem Umgebungsdruck liegt, muss mit dem Druck sehr haushälterisch umgegangen werden. Der geringe Überdruck des Ortsgasnetzes stellt daher eine besondere Herausforderung für ein PEM-Brennstoffzellenheizgerät dar. Eine Komprimierung des Gases vor oder innerhalb eines Brennstoffzellensystems ist insbesondere auch aufgrund des geringen Wirkungsgrades der Kompressoren im betrachteten Leistungsbereich energetisch ungünstig.

Ein wesentlicher verfahrenstechnischer Schritt in der Brenngasaufbreitung ist stets die CO-Entfernung, die üblicherweise in eine Grob- und in eine Feinreinigung unterteilt werden kann und im ungünstigsten Fall drei Reaktoren und drei Wärmeübertrager umfasst. Das Forschungsvorhaben zielt auf die Minimierung des Druckverlusts eines stationären, mit Erdgas versorgten Brennstoffzellen-Heizsystems. Durch die Reduzierung des Druckverlusts kann auf eine Kompression des Prozessgases verzichtet, dadurch der parasitäre Energieverbrauch verringert und somit der Gesamtwirkungsgrad gesteigert werden. Damit und durch die vereinfachte Technik wird die Wirtschaftlichkeit von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung im kleinen Leistungsbereich erhöht und somit deren Marktfähigkeit verbessert. Das Ziel kann durch den Einsatz von metallischen Wabenreaktoren, sowie durch die Reduzierung der Anzahl der benötigten CO-Entfernungsstufen für das bei der Reformierung von Erdgas entstehende Reformatgas erreicht werden. Auf diese beiden Aspekte konzentrierten sich die Forschungsarbeiten.

## 2 Lösungsansätze

Zur Minimierung des Druckverlusts eines PEM-Brennstoffzellenheizsystems wurden in dieser Arbeit die folgende Lösungsansätze betrachtet:

- a. Reduzierung der Reaktorvolumina
  - *Einsatz hoch aktiver Katalysatoren*
  - *Optimierung der Temperaturführung*
  
- b. Einsatz von strukturierten Katalysatorträgern anstelle von Katalysatorschüttungen
  - *Bei gleichem Umsatzgrad geringerer Druckverlust*
  - *einfachere Handhabung beim Austausch durch Servicetechniker*
  
- c. Reduzierung der Prozessstufenzahl
  - *Einsatz von Apparaten, die mehrere Funktionen kombinieren,*  
*z.B. Kombination: Wärmeübertrager / Reaktor*
  - *Harmonisierung des Temperaturniveaus im Prozess durch geschickte Wahl der Katalysatorsysteme, dadurch Verzicht auf Wärmeübertrager zwischen zwei Reaktoren*
  - *Nebeneffekt: Verringerte Anzahl an Rohrleitungen und Krümmern*

### 3 Katalysatorauswahl

Ein idealisierter Prozess zur Brenngasbereitstellung könnte wie in Abbildung 1 dargestellt aussehen. Nach einer hydrierenden Entschwefelung (HDS) wird das Erdgas mit Dampf zu einem Rohbrenngas reformiert (DR), und nachfolgend wird durch eine CO-Konvertierung der CO-Gehalt im Brenngas abgesenkt (WGS). Die obere Arbeitstemperatur des WGS-Reaktors liegt in der Größenordnung der Reformeraustrittstemperatur. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, ohne zwischengeschalteten Wärmeübertrager, nur durch sukzessive Absenkung der Prozesstemperatur entlang des Reaktors die gewünschte Brenngasqualität zu erreichen. Dabei können einerseits die hohen Temperaturen am Reaktoreingang für große Reaktionsgeschwindigkeiten genutzt, und andererseits kann durch Absenken der Temperatur über die Reaktorlänge ein höherer Umsatzgrad der thermodynamisch limitierten exothermen Reaktion erzielt werden. Um die für die zur Zeit des Vorhabens verfügbaren PEM-Brennstoffzellen geforderte CO-Grenzkonzentration von kleiner 100 ppm unterschreiten zu können, wäre ein selektiver WGS-Katalysator, der mindestens bis zu Temperaturen von 80 °C noch akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten besitzt, erforderlich. Dann könnte auf eine Feinreinigungsstufe verzichtet werden.

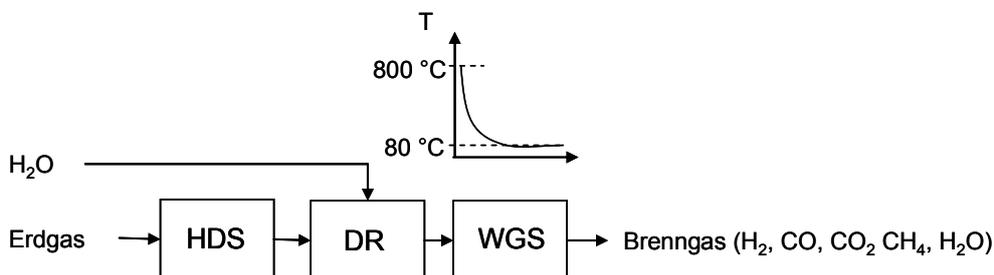


Abbildung 1: Ideale Temperaturführung bei der CO-Entfernungseinheit.

Die kommerziell verfügbaren WGS-Katalysatoren sind jedoch nur in einem relativ schmalen Temperaturfenster einsetzbar. Die maximale Arbeitstemperatur der Katalysatoren wird durch eine wirtschaftliche Standzeit begrenzt. Je höher die Temperatur, desto schneller nimmt die Aktivität durch thermisches Sintern und durch Umkristallisationsvorgänge ab. Die untere Grenze der Arbeitstemperatur wird durch eine ausreichend hohe Aktivität, die entscheidend für die benötigte Katalysatormasse ist und somit direkt den Investitionsaufwand sowie das Bauvolumen beeinflusst, limitiert.

Eine weitere wichtige Größe ist die Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion (Gl. 1).

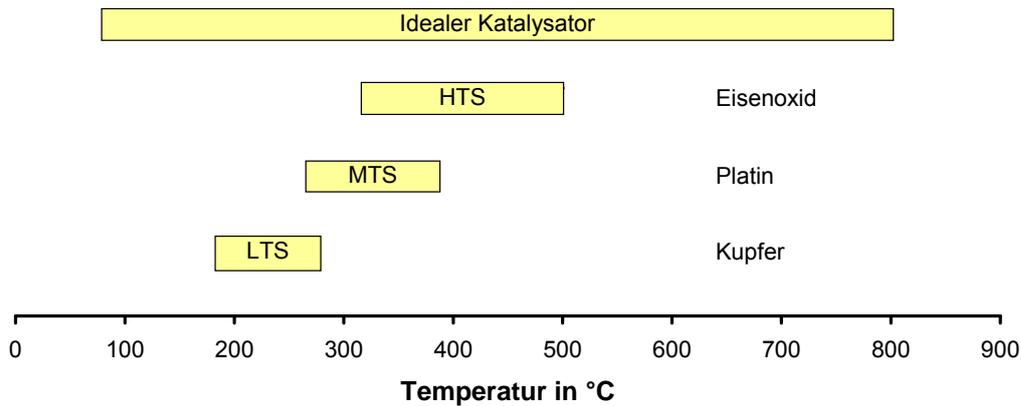
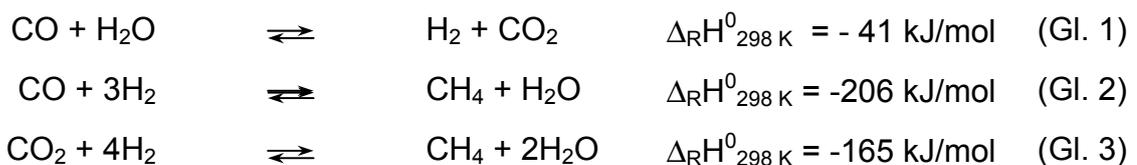


Abbildung 2: Vergleich der Arbeitstemperaturbereiche eines idealen WGS-Katalysators mit kommerziell verfügbaren Katalysatoren.

Eisenoxid- als auch Platin-Katalysatoren katalysieren neben der WGS- auch die Methanisierungsreaktionen [10][11]. Der erreichbare Umsatz der beiden Methanisierungsreaktionen in (Gl. 2), (Gl. 3) (Tabelle 1) ist im Gegensatz zur WGS-Reaktion, unter den Bedingungen der LTS-Reaktion, nicht thermodynamisch limitiert. Durch die beiden Reaktionen wird Wasserstoff verbraucht, der dann nicht mehr in der Brennstoffzelle zur Erzeugung von elektrischer Energie zur Verfügung steht. In Tabelle 2 wird der Einfluss der Selektivität auf die theoretisch erreichbare Produktgaszusammensetzung anhand von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen gezeigt.

Tabelle 1: Ablaufende Reaktionen bei der katalytischen Aufreinigung eines wasserstoffreichen Brenngases.



Für die Berechnungen wurde ein Eduktgas mit der Gleichgewichtszusammensetzung eines Produktgases aus einer Dampfreformierung von Erdgas mit einem Wasser-/Kohlenstoffmengenverhältnisses von 3 bei einer Temperatur von 700°C (Anhang A.2) gewählt.

Tabelle 2: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen für die WGS-Reaktion mit der Selektivität 1 und für die WGS-Reaktion mit parallel ablaufenden Methanisierungsreaktionen unter typischen Bedingungen der LTS-Stufe ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 200 \text{ °C}$ ). Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts durch Minimierung der freien (Gibbs-) Enthalpie.

Zusammensetzung	Eduktgas	Selektive WGS	WGS + Methanisierung
$y_{\text{CO}}$ in %	12,72	0,32	< 0,01
$y_{\text{CH}_4}$ in %	0,66	0,55	95,36
$y_{\text{CO}_2}$ in %	10,13	20,36	4,41
$y_{\text{H}_2}$ in %	76,49	78,77	0,23

Unter den angegebenen Bedingungen können theoretisch  $\text{H}_2$ -Endkonzentrationen von annähernd 80 % im trockenen Produktgas bei einer hundertprozentig selektiven WGS-Reaktion erreicht werden. Hingegen würde sich das Produktgas beim Einsatz eines Katalysators, der sowohl die WGS- als auch die Methanisierungsreaktionen katalysiert, beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zum größten Teil aus Methan und nur geringen Spuren Wasserstoff zusammensetzen (Tabelle 2). Um möglichst hohe  $\text{H}_2$ -Ausbeuten zu erzielen, ergibt sich daher die Notwendigkeit, einen Katalysator mit hoher Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion zu verwenden.

### 3.1 Literaturrecherche

*Im Folgenden wird eine Übersicht über in der Literatur erwähnte Aktivkomponenten, die gleichermaßen die WGS- und die Methanisierungsreaktionen katalysieren, gegeben.*

Eine große Anzahl von Metallen, Metalloxiden und Mischoxiden wurde in der Vergangenheit auf ihre Eignung als WGS- bzw. Methanisierungskatalysator untersucht. Die in der Literatur zur Katalysierung der WGS- und der CO-Methanisierungsreaktion diskutierten Metalle sind im Periodensystem der Abbildung 3 grün unterlegt.

I A												VIII A					
H	II A											III A	IV A	V A	VI A	VI-IA	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Abbildung 3 Lage der Katalysatormetalle für die WGS-Reaktion [7], (grün unterlegt) und für die Methanisierung [8][9] (zusätzlich schraffiert) im Periodensystem.

Theoretische Überlegungen führten zu der Feststellung, dass Kupfer hinsichtlich seiner Aktivität bei der Wassergas-Shift-Reaktion das Aktivelement der Wahl ist. Kupfer zeigt zudem nur eine geringe Aktivität bzgl. der Methanisierungsreaktion. D.h., dass mit Kupfer-Katalysatoren eine hohe Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion erreichbar sein sollte.

Trotz dieser herausragenden Eigenschaften des Kupfers gibt es Bemühungen, alternative Katalysatorsysteme zu entwickeln. Grund hierfür sind vor allem das pyrophore Verhalten von Kupfer im heißen Zustand, die extreme Empfindlichkeit gegenüber Schwefelverunreinigungen im Gas und die notwendige Konditionierung des Katalysators (Reduktion) vor dessen Einsatz.

Bei den Untersuchungen von Grenoble [7] zeigte Gold im Vergleich zu Kupfer eine um zwei Größenordnungen geringere Aktivität. Erst durch die Pionierarbeiten von Haruta et al. [16] und Hutching [17] in der Mitte der 1980er Jahre wurde Gold als Katalysatorsystem entdeckt. Diese Autoren konnten zeigen, dass hoch disperse Goldpartikeln eine hohe Aktivität für die Oxidation von CO besitzen. Aus dieser Entdeckung entwickelte sich eine vielfältige Forschungslandschaft [18][19]. Die Aktivität der Gold-Katalysatoren wird durch die Größe der Goldpartikeln, ausgedrückt durch die Dispersion, und die Wahl des Trägermaterials beeinflusst. Der Grenzbereich zwischen Goldpartikeln und Trägermaterial ist für die Aktivität entscheidend [20]. Andreeva et al. [24] berichteten 1996 von Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die im Vergleich zu kommerziellen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren eine wesentlich höhere Aktivität bzgl. der WGS-Reaktion zeigten. Es wird zudem von einer hohen WGS-Aktivität von Au/TiO<sub>2</sub> [26] und Au/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren [27] berichtet. Entwicklungsbedarf besteht weiterhin

in der Optimierung der Synthesebedingungen [21], sowie in der Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Katalysatorsynthesen [22][23]. Aufgrund der besseren Langzeitstabilität konzentrieren sich einige Arbeitsgruppen auf die Entwicklung von Au/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren [25]. Für Brennstoffzellenanwendungen werden neben diesen auch Pt/CeO<sub>2</sub> Katalysatoren wegen ihres nicht-pyrophoren Verhaltens, ihrer Aktivität, ihrer Stabilität und ihrer reproduzierbaren Herstellbarkeit als aussichtsreichste Option für Brennstoffzellenanwendungen betrachtet [10].

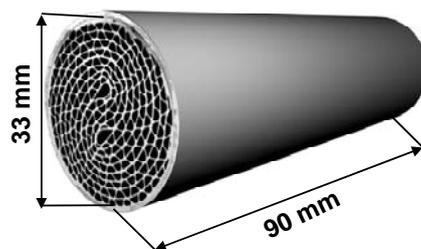
### 3.2 Katalysatortests

Die im Folgenden vorgestellten experimentellen Untersuchungen wurden mit Katalysatoren, die auf metallischen Waben aufgebracht waren, durchgeführt. Die mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Waben wurden von der Firma W. C. Heraeus GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt. Die Kenndaten der Waben sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Als Eduktgas wurde bei den Experimenten zur WGS-Reaktion ein Modellgas, wie es bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts im Dampfreformer, bei einem Wasser/Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis von 3 und bei einer Temperatur von 700°C, bei Verwendung von Erdgas als Brennstoff auftritt, verwendet (siehe Anhang A.2).

Tabelle 3: Kenndaten der mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten metallischen Waben [15].

Werkstoff	1.4767 (CrAl 20 5)
Foliendicke	50 µm
Schichtdicke $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 µm
BET-Oberfläche $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120 m <sup>2</sup> /g
Masse $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7 g
Anzahl der Kanäle	271 200 cpsi 31 Kanäle pro cm <sup>2</sup>
Innendurchmesser	33 mm
Außendurchmesser	35 mm
Länge	90 mm



Das Au/CeO<sub>2</sub> wurde am ZSW in Ulm, Ru und PtRu von der Firma W.C.Heraeus GmbH & Co.KG auf die mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Waben aufgebracht. Der getestete CuZnO-Wabenkatalysator wurde durch Tränkung innerhalb dieser Arbeit hergestellt [28][29]. Die Katalysatorbeschichtungen der hier getesteten Katalysatoren erwiesen sich als mechanisch sehr widerstandsfähig. Erst durch starke mechanische Belastung (Hämmern auf den Außenmantel) konnten geringe Mengen des

Washcoats (> 5 mg) von den Waben für die Analyse abgelöst werden. In Anhang A.1 sind die mittels der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) und der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) ermittelten Elementzusammensetzungen der getesteten Katalysatoren gegenübergestellt.

### 3.2.1 Versuchsapparatur und -durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren für die WGS-Reaktion getestet und speziell das Umsatzverhalten eines Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- für die WGS-Reaktion und ein Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator für die selektive CO-Methanisierungsreaktion näher untersucht. Die verwendete Laboranlage bildet den gesamten technischen Prozess der H<sub>2</sub>-Gasreinigung ab. Dazu verfügt die Anlage über drei Reaktoren in welchen die HTS, die LTS und die selektive CO-Methanisierung einzeln oder in Reihe geschaltet untersucht werden können. Die Beschreibungen der Versuchsanlage und der Versuchsdurchführung sind in den Zwischenberichten [28][29] zu finden.

### 3.2.2 Versuchsauswertung

Der Umsatz  $U_i$  ergibt sich aus dem Verhältnis des umgesetzten Stoffmengenstroms zum eintretenden Stoffmengenstrom des Eduktes  $i$ . Er berechnet sich im stationären Fall nach (Gl. 4)

$$U_i = \frac{{}^n\Phi_{i,\text{ein}} - {}^n\Phi_{i,\text{aus}}}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die integrale Reaktorselectivität  ${}^R S_{j,i}$  setzt den gemessenen Stoffmengenstrom einer produzierten Substanz  $j$  in's Verhältnis zu dem im Reaktor umgesetzten Stoffstrom des Eduktes  $i$ .

$${}^R S_{j,i} = \frac{{}^n\Phi_{j,\text{ein}} - {}^n\Phi_{j,\text{aus}}}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}} - {}^n\Phi_{i,\text{aus}}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Raumgeschwindigkeit des Gases GHSV ist eine Reaktorkenngröße, die aus dem Verhältnis von Normvolumenstrom des trockenen Gases und Katalysatorvolumen gebildet wird.

$$GHSV = \frac{V_{\Phi_N}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Die modifizierte Verweilzeit  $\tau_{\text{mod}}$  beschreibt die Dauer, die der Gasstrom benötigt, um den Katalysator zu durchströmen. Sie wird in dieser Arbeit aus dem Quotienten der Katalysatormasse und dem realen Gasvolumenstrom gebildet.

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V \Phi} \quad (\text{Gl. 7})$$

Da es sich bei dem getesteten kommerziellen WGS-Katalysator um einen Vollkatalysator handelt, wurde die modifizierte Verweilzeit auf die Einwaage bezogen. Somit sind keine zusätzlichen, meist nicht verfügbaren Annahmen z. B. zur Katalysatorzusammensetzung notwendig.

WGS:  $m_{\text{Kat}} = m_{\text{Cu/ZnO}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Im Gegensatz hierzu wurde beim Methanisierungs-Katalysator die modifizierte Verweilzeit wie in [11] auf die Masse der Aktivkomponente Ruthenium (0,3 %) bezogen. Somit können die dort aus dem Umsatzverhalten abgeleiteten kinetischen Parameter direkt mit denen dieser Arbeit verglichen werden.

Methanisierung:  $m_{\text{Kat}} = m_{\text{Ru}}$

### 3.2.3 Gold/Ceroxid-Wabenkatalysator

Der Au/CeO<sub>2</sub>-Katalysator wurde vom ZSW in Ulm durch Tränken der mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten, in Kapitel 3.2 beschriebenen metallischen Waben aufgebracht. Die getesteten Waben stammen aus einer Charge, d.h. sie wurden unter vergleichbaren Bedingungen mit Katalysator beschichtet. Es kann daher näherungsweise davon ausgegangen werden, dass die Elementarzusammensetzung bei allen getesteten Waben annähernd gleich ist. Die Elementarzusammensetzung der Katalysatorbeschichtung wurde daher nur von einem der getesteten Au/CeO<sub>2</sub>-Wabenkatalysatoren bestimmt. Die Probe bestand aus dem beim Hämmern auf den Außenmantel der jeweils getesteten Au/CeO<sub>2</sub>-Waben abgelösten Washcoat. In Tabelle 4 sind zur besseren Übersicht nur die Komponenten, die einen Massenanteil von > 0,1 % aufweisen, dargestellt. Unterhalb dieses Grenzwerts wurden weiterhin die Elemente Ba, Ca, Mg, Mn, Na, Ti, V und Zr quantifiziert (siehe Anhang A.1). Neben Au/CeO<sub>2</sub> sind in nennenswerten Konzentrationen Cu, Ni und Fe nachgewiesen worden, die ebenfalls Aktivkomponenten für die WGS-Reaktion sind. Die nachgewiesenen Elemente Ni, Fe sowie Cr, Mn, Ti und V sind typische Elemente von Stahl. Der größte Anteil dieser Elemente in der Probe stammt vermutlich vom Werkstoff, aus dem die Waben gefertigt sind. Neben den in Tabelle 4 angeführten Elementen wurden außerdem noch Cl, S und Si nachgewiesen.

Tabelle 4: Elementaranalyse (in Massenprozent) des Washcoats eines getesteten Gold/Ceroxid-Wabenkatalysators.

<b>Cu</b>	0,12 ± 0,04
<b>Au</b>	0,65 ± 0,02
<b>Al</b>	22,48 ± 0,30
<b>Ce</b>	22,50 ± 0,47
<b>Ag</b>	0,55
<b>Cr</b>	0,56
<b>Fe</b>	1,8
<b>Ni</b>	0,58

Die Aktivkomponente Gold wird als Goldsäure ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) auf den Träger aufgebracht. In der Goldsäure liegt das Gold als  $\text{Au}^{3+}$  vor [12]. Die aktiven Zentren sind ein Ensemble von  $\text{Au}^0$  und sehr kleinen Au Partikeln [13]. Zum Erreichen dieses Zustands ist es erforderlich, den Katalysator mit  $\text{H}_2$  zu reduzieren [14]. Dafür wird die Wabe zunächst mit Stickstoff getrocknet und anschließend mit 5 Vol.-% (1. Reduktion), später mit 10 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff (2. Reduktion) reduziert. Es wurde der Einfluss der Vorbehandlung, d.h. der Temperatur und der Dauer bei der Trocknung und bei der Reduktion auf die erreichbare Aktivität bei einer Reaktionstemperatur von  $180^\circ\text{C}$  näher untersucht. Die Bedingungen der Vorbehandlung sind in Tabelle 5 aufgelistet. Es zeigte sich, dass mildere Bedingungen, d.h.  $180^\circ\text{C}$  gegenüber  $200^\circ\text{C}$ , zu einer höheren Aktivität führen.

Tabelle 5: Bedingungen der Vorbehandlung des Au/CeO<sub>2</sub>-Katalysators.

Aktivierung	Dauer in min.	$\vartheta$ in $^\circ\text{C}$
Trocknung	120	180
1.Reduktion	120	180
2.Reduktion	120	180
Trocknung	120	200
1.Reduktion	120	200
2.Reduktion	120	200
Trocknung	40	200
Reduktion	45	200
Trocknung	180	200
1.Reduktion	120	200
2.Reduktion	120	200

Die Gold/Ceroxid-Katalysatoren wurden in einem Temperaturbereich von  $100$  bis  $300^\circ\text{C}$  untersucht (Reaktionsbedingungen:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $v_{\Phi_N} = 50 \text{ l/h}$ ,  $\text{GHSV} = 650 \text{ h}^{-1}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %)). Sie zeichneten sich dabei durch eine sehr hohe Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion aus. Allerdings lag der CO-Umsatz nach einer Einlaufphase unter  $8,5\%$ .

Aufgrund des Umstandes, dass die Katalysatoren vor ihrem Einsatz aktiviert werden müssen, und wegen des relativ geringen Umsatzes erscheint der Einsatz für eine PEM-Brennstoffzellenanwendung ohne eine erhebliche Verbesserung der Katalysatoren als nicht sinnvoll.

### 3.2.4 Platin/Ruthenium-Wabenkatalysator

Es wurden zwei PtRu-Katalysatoren getestet. Die Katalysatoren wurden von W. C. Heraeus GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt. Die Aktivkomponenten wurden durch Tränkung [15] auf die in Kapitel 3.2 beschriebenen, mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Washcoat versehenen metallischen Waben aufgebracht. Die Elementarzusammensetzungen der Katalysatorbeschichtungen der beiden getesteten Waben sind in Tabelle 6 gegenübergestellt. Zur besseren Übersicht sind nur die Komponenten angeführt, deren Massenanteil > 0,1 % ist. Unter dieser Grenze wurden noch die Elemente Ba, Ca, K, Mn, Na, Pd, Ti, Y und Yb quantifiziert (siehe Anhang A.1). Die Elemente Fe, Cr, Mn und Ni sind wahrscheinlich bei der Probenahme in die Probe gelangt und stammen vom Wabenwerkstoff. Zr und Ce sind typische Elemente oxidischer Trägermaterialien und

Tabelle 6: Elementarzusammensetzung (in Massenprozent) der Pt/Ru-Katalysatorbeschichtung.

	PtRu_01	PtRu_02
<b>Pt</b>	3,47 ± 0,08	1,40 ± 0,07
<b>Ru</b>	1,29 ± 0,01	0,22 ± 0,04
<b>Al</b>	11,91 ± 0,33	9,45 ± 0,75
<b>Ce</b>	33,96 ± 0,64	34,5 ± 1,11
<b>Ag</b>	0,52	0,70
<b>Cr</b>	0,30	1,3
<b>Fe</b>	0,91	3,6
<b>Hf</b>	0,16	< 0,003
<b>Mg</b>	0,24	0,036
<b>Ni</b>	0,53	0,71
<b>Zr</b>	7,4	7,0

stammen offensichtlich aus dem Katalysatorwashcoat.

Die Katalysatoren wurden ohne Vorbehandlung (Trocknung bzw. Reduktion) eingesetzt. Die Ergebnisse in Abbildung 4 zeigen eine höherer Aktivität des PtRu\_1-Katalysators, welche sich auf den im Vergleich zum PtRu\_2 fast 2,5-fachen Massenanteil an Platin bzw. 6-fachen an Ruthenium zurückführen lässt.

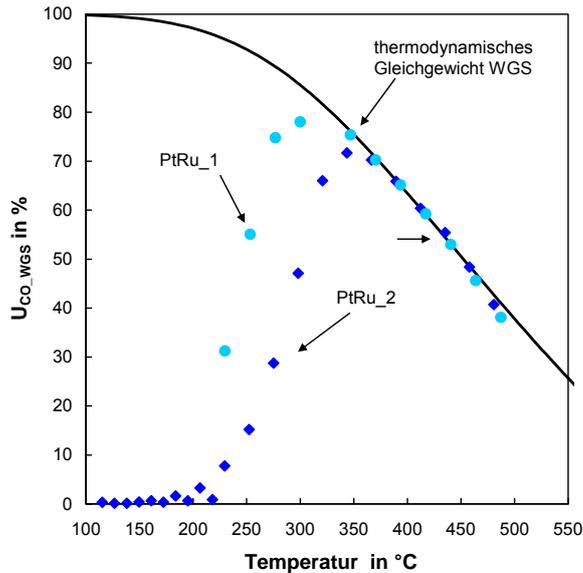


Abbildung 4: Vergleich der Aktivität der beiden getesteten Pt/Ru-Waben bzgl. der WGS Aktivität. Reaktionsbedingungen:  $p = 1$  bar,  $v_{\Phi_N} = 50$  l/h,  $GHSV = 650$  h<sup>-1</sup>,  $y_{CO,0} = 9,24$ ,  $y_{CH_4,0} = 0,48$ ,  $y_{CO_2,0} = 7,36$ ,  $y_{H_2,0} = 55,56$ ,  $y_{H_2O,0} = 27,36$  (jeweils %).

Die Katalysatoren zeigen ab Temperaturen um 230 °C einen Umsatz von ca. 30 %. Der PtRu\_1 wurde insgesamt 360 Stunden, der PtRu\_2 insgesamt 620 Stunden getestet. In Abbildung 5 und in Abbildung 6 sind die während der Messkampagnen vorliegenden Gastemperaturen und die in der WGS- und in der Methanisierungsreaktion umgesetzten CO-Anteile dargestellt. Die Versucheinstellungen wurden je 6 bzw. 12 Stunden konstant gehalten.

Beim Katalysator PtRu\_1 nimmt mit zunehmender Temperatur der Anteil an CO, welcher über die Methanisierungsreaktion abreagiert, zu. D.h., die Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion nimmt ab. Interessanter Weise bleibt der umgesetzte CO-Anteil mit 75 bis 80 % relativ konstant (Abbildung 5). Bei Temperaturen kleiner 300 °C findet praktisch keine CO-Methansierung mehr statt. Der Katalysator bietet also die Möglichkeit, die Produktgaszusammensetzung über die Temperatur zu steuern.

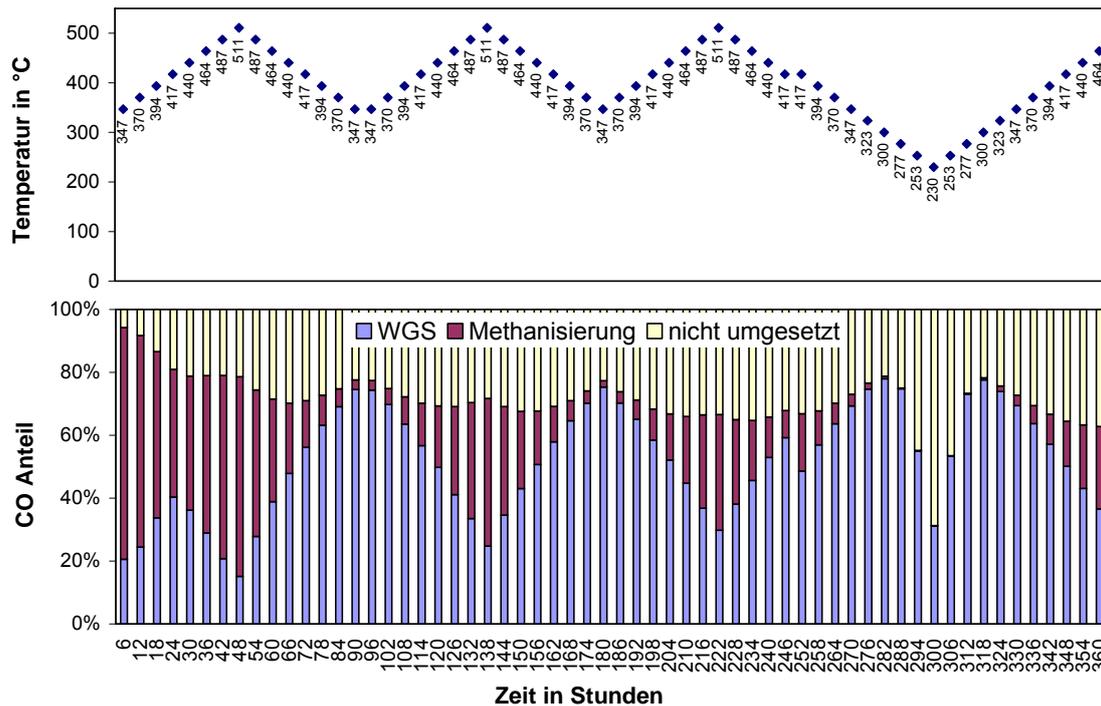


Abbildung 5: Eingestellte Gastemperaturen, umgesetzte CO-Anteile in der WGS- und in der Methanisierungsreaktion, sowie der nicht umgesetzte CO-Anteil während der Messkampagne mit dem Pt/Ru\_1 Katalysator. Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 4.

Im Gegensatz dazu ändert sich beim Katalysator PtRu\_2 der CO-Umsatz mit Änderung der Reaktionstemperatur wesentlich deutlicher. Zu einem signifikanten CO-Umsatz kommt es ab einer Temperatur von  $> 180$  °C. Es wird dabei bevorzugt die WGS-Reaktion katalysiert. Diese dominiert auch bis zu einer Temperatur von 340 °C. Steigt die Temperatur jedoch weiter an, so nimmt die Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion ab. Das stark unterschiedliche Umsatzverhalten der beiden Katalysatoren lässt sich auf deren unterschiedliche Zusammensetzungen zurückführen. So scheint der fast 6-fache Ruthenium-Anteil des PtRu\_1-Katalysators der Grund für die hohe Aktivität bzgl. der Methanisierungsreaktion zu sein.

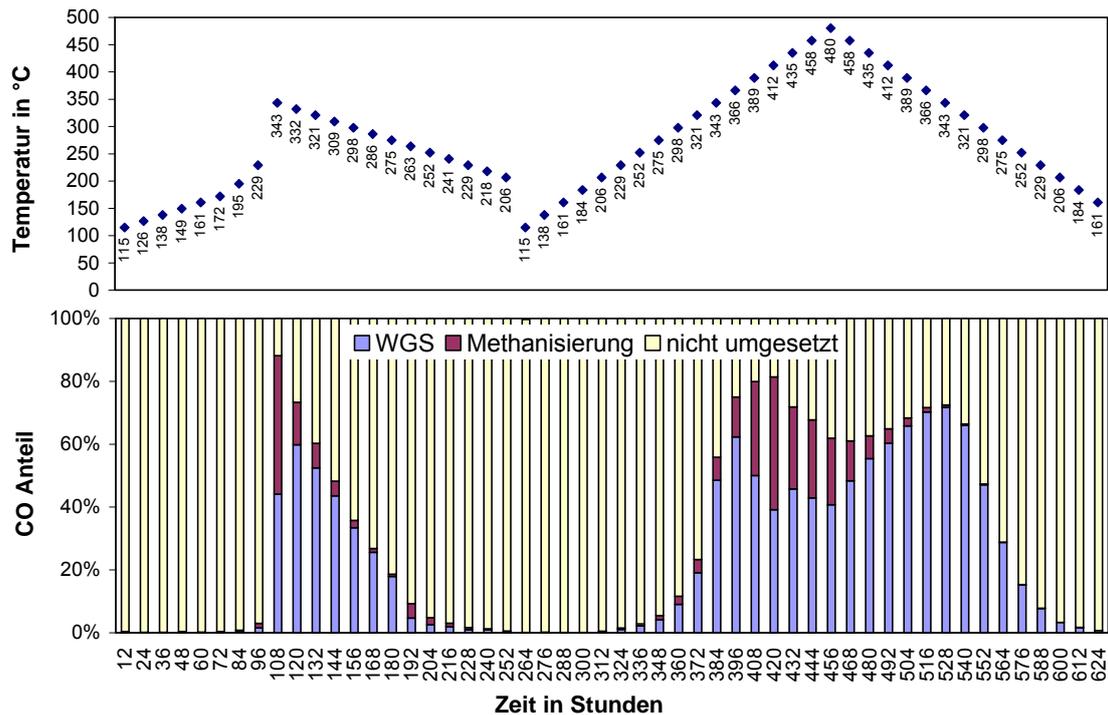


Abbildung 6: Eingestellte Gastemperaturen, umgesetzte CO-Anteile in der WGS- und in der Methanisierungsreaktion, sowie der nicht umgesetzte CO-Anteil während der Messkampagne mit dem PtRu<sub>2</sub> Katalysator. Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 4.

### 3.2.5 Ruthenium-Wabenkatalysator

Der Ru-Katalysator wurde ebenfalls von W. C. Heraeus GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt. Die Aktivkomponenten wurden durch Tränkung [15] auf die mit einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Washcoat versehenen, in Kapitel 3.2 beschriebenen metallischen Waben aufgebracht. In Tabelle 7 sind zur besseren Übersicht nur die Komponenten, deren Massenanteil in der Elementaranalyse > 0,1 % war, angeführt. Unter dieser Grenze wurden Ba, Ca, Co, Mg, Mn, Na, Ni, Y und Zr quantifiziert (siehe Anhang A.1). Der hohe Anteil an Ti deutet darauf hin, dass TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial im Washcoat verwendet wurde. Die Elemente Fe, Cr, Mn und Ni stammen wahrscheinlich zum größten Teil aus dem Wabenmaterial, welches während der Probenahme in die Probe gelangt war. Es konnten zudem Cl,

Tabelle 7: Elementarzusammensetzung (in Massenprozent) der Ru-Katalysatorbeschichtung.

<b>Ru</b>	9,75 ± 1,08
<b>Al</b>	15,57 ± 0,42
<b>Ce</b>	< 0,02
<b>Ag</b>	0,26
<b>Cr</b>	0,24
<b>Fe</b>	0,82
<b>Ti</b>	13,3

S und Si nachgewiesen werden. Der Katalysator wurde ohne Vorbehandlung (Trocknung bzw. Reduktion) eingesetzt.

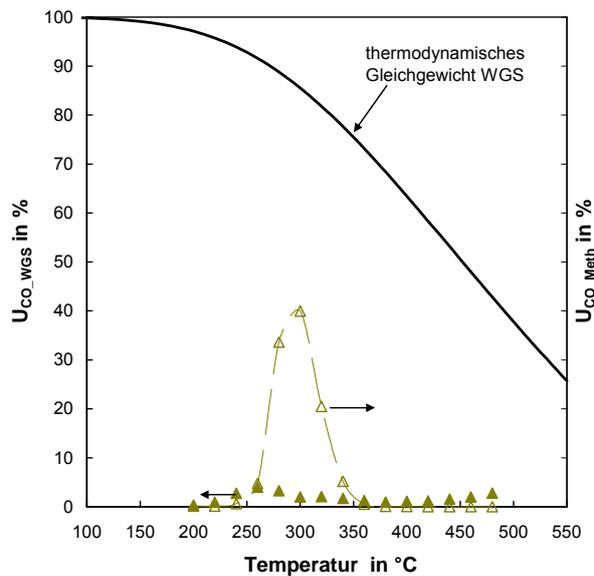


Abbildung 7: Aktivität des Ru-Wabenkatalysators bzgl. der WGS- und der CO-Methanisierungsreaktion. Reaktionsbedingungen:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $v_{\Phi_N} = 50 \text{ l/h}$ ,  $\text{GHSV} = 650 \text{ h}^{-1}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %).

Der getestete Wabenkatalysator zeigt bei Temperaturen  $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$  eine geringe Aktivität, allerdings eine hohe Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion. Ab einer Temperatur von  $> 250 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt es zu einer starken Zunahme der Methanisierungsaktivität. Der größte CO-Umsatz wurde bei einer Versuchstemperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Ab dieser Temperatur kam es zur Degradation des Katalysators – wahrscheinlich durch thermisches Sintern der Aktivkomponente. Ab einer Temperatur von  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigte der Katalysator praktisch keine Aktivität mehr bzgl. der Methanisierungsreaktion. Es blieb aber eine Restaktivität bzgl. der WGS-Reaktion (Abbildung 7). In Abbildung 8 ist die Änderung des Umsatzverhaltens über die Dauer der Messkampagne aufgezeigt.

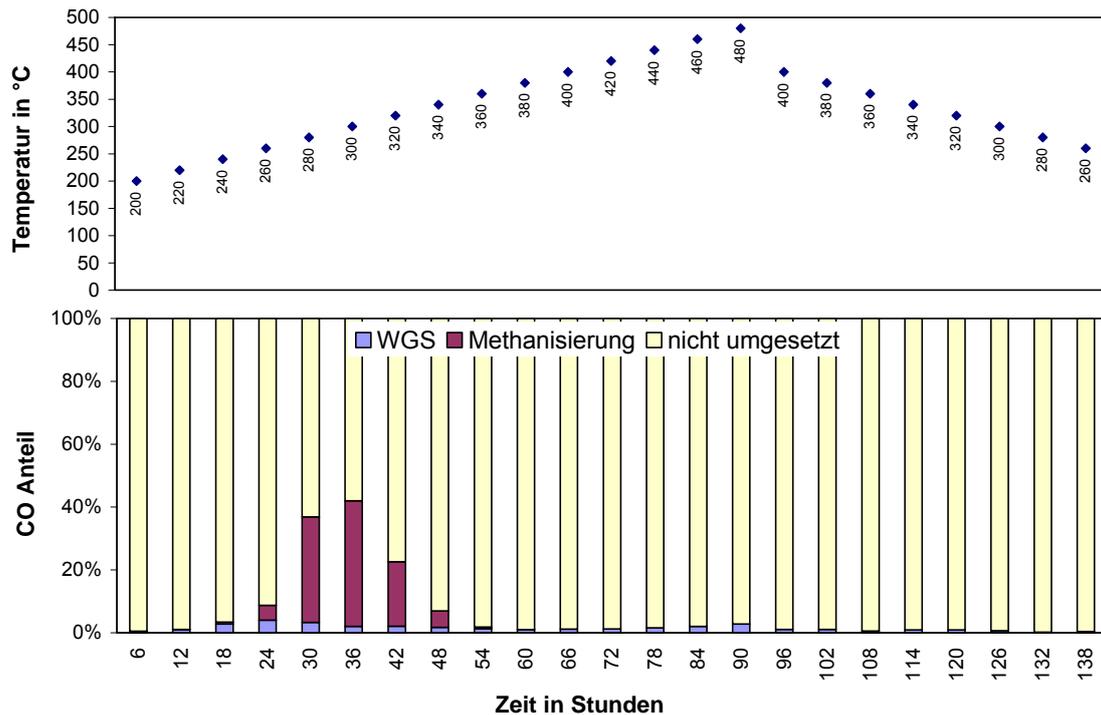


Abbildung 8: Gemessene Gastemperaturen, umgesetzte CO-Anteile in der WGS- und in der Methanisierungsreaktion, sowie der nicht umgesetzte CO-Anteil während der Messkampagne mit dem Ru-Wabenkatalysator.

### 3.2.6 Cu/ZnO-Wabenkatalysator

Die Aktivkomponenten des Cu/ZnO-Wabenkatalysators wurden durch Tränkung des mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Wabenträgers (s. Kapitel 3.2) mit einer gesättigten  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung aufgebracht. Nähere Informationen zur Herstellung finden sich in [29] (Tauchmethode). Es wurden zwei Katalysatorwaben nach dieser Methode hergestellt und getestet. Die Vorbehandlung (Kalzinierung und Reduktion) war bei beiden Katalysatoren gleich. Die Elementarzusammensetzungen der Hauptkomponenten sind in Tabelle 8 aufgelistet. Es wurden außerdem die Elemente Ag, Cr, Fe, Mg, Na, Ni und Ti quantifiziert, deren Massenanteile allerdings unter  $< 0,05\%$  liegen. Die aufgebrachte Gesamtmasse an Kupfer- und an Zinkoxid ist bei beiden Katalysatoren ähnlich (4,9 g und 5,8 g, siehe Anhang A.1). Allerdings unterscheidet sich die Masse der

Tabelle 8: Elementarzusammensetzung (in Massenprozent) der CuZnO-Katalysatorbeschichtung.

	CuZnO_1	CuZnO_2
<b>Cu</b>	13,97 ± 0,65	26,34 ± 0,49
<b>Zn</b>	53,24 ± 0,33	39,89 ± 0,79
<b>Al</b>	4,03 ± 0,42	4,94 ± 0,18
<b>Ce</b>	2,10 ± 0,24	2,47 ± 0,08

Aktivkomponente Kupfer. Die Masse an Kupfer berechnet sich für den Katalysator CuZnO\_1 zu 0,81 g und für den CuZnO\_2 zu 1,84 g und ist beim letzteren damit etwa doppelt so hoch. Dieses Verhältnis spiegelt sich in der etwa doppelt so hohen Aktivität des CuZnO\_2 im Vergleich zum CuZnO\_1 Katalysator wieder (Abbildung 9). Über den gesamten Messbereich wurde keine Methanbildung beobachtet.

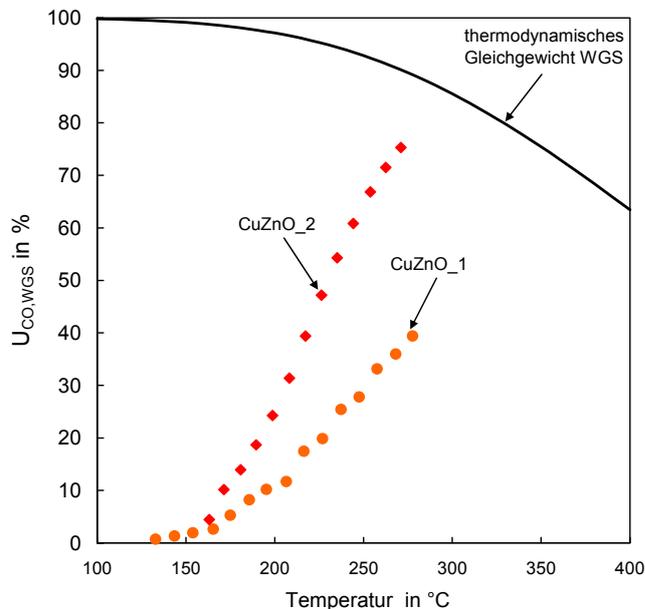


Abbildung 9: Vergleich der WGS-Aktivität der beiden getesteten Cu/ZnO-Waben. Reaktionsbedingungen:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{\text{N}} = 50 \text{ l/h}$ ,  $\text{GHSV} = 650 \text{ h}^{-1}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %).

Die deutlichen Unterschiede im Umsatzverhalten der beiden hergestellten Waben lassen auf ein erhebliches Verbesserungspotential hinsichtlich der Katalysatorsynthese vermuten.

Der Katalysator Cu/Zn\_1 wurde insgesamt 150 Stunden, der Cu/Zn\_2 450 Stunden bei verschiedenen Versuchstemperaturen getestet. Um eine Veränderung der Aktivität feststellen zu können, wurden von Zeit zu Zeit Reproduktionsmessungen bei gleichen Temperaturen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 10 für die Temperatur 240 °C dargestellt. Es zeigt sich eine Abnahme der Katalysatoraktivitäten um ca. 25 % im dargestellten Zeitraum von 180 Stunden.

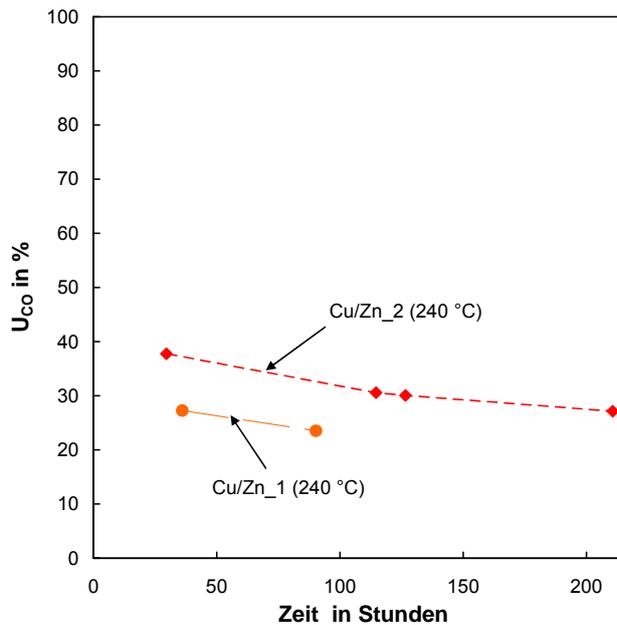


Abbildung 10: Abnahme des CO-Gesamtumsatzes während der Messkampagne. Reaktionsbedingungen:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{\text{N}} = 50 \text{ l/h}$ ,  $\text{GHSV} = 650 \text{ h}^{-1}$ ,  $\vartheta = 240^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %).

### 3.3 Katalysatorauswahl - Gegenüberstellung

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der getesteten  $\text{AuCeO}_2$ -, PtRu-, Ru- und CuZnO- Wabenkatalysatoren gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass die Vorbehandlung, d.h. Trocknungs- und Reduktions- Temperatur und -Dauer einen großen Einfluss auf die Aktivität der  $\text{AuCeO}_2$ -Katalysatoren hat. Mildere Temperaturen dort führen zu höheren Aktivitäten bei der CO-Entfernung. Der höchste Umsatz der besten  $\text{Au/CeO}_2$ -Reaktionswabe lag bei 8,3 %, der sich allerdings nach einer Versuchszeit von 100 Stunden halbierte. Der Referenzkatalysator CuZnO zeigt bei  $180^\circ\text{C}$  eine etwas höhere Aktivität als der  $\text{Au/CeO}_2$ . Die getesteten  $\text{Au/CeO}_2$ -Katalysatoren stellen daher keine Alternative zu den CuZnO-Katalysatoren dar. Eine interessante Option ist der PtRu\_1-Katalysator. Dieser zeigt eine ähnliche Aktivität wie der CuZnO\_2-Katalysator. Ein Nachteil ist die bereits erwähnte unzureichende Selektivität, wodurch es zum Verlust von Wasserstoff durch Methanbildung kommt, sowie die schlechte Standzeit.

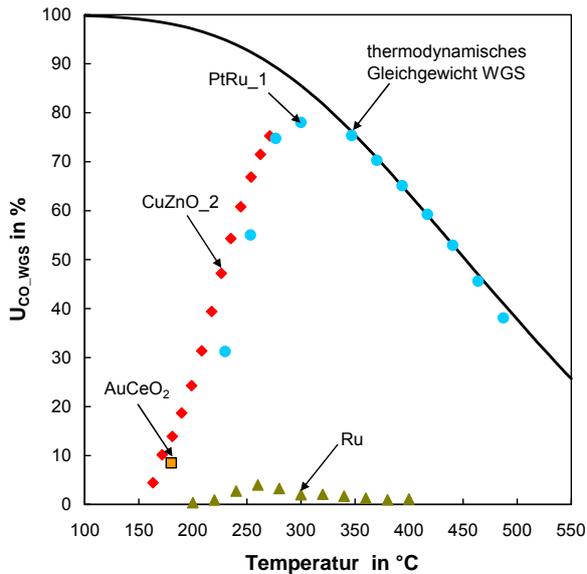
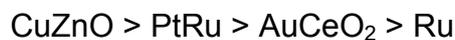


Abbildung 11: Gegenüberstellung der getesteten Wabenkatalysatoren. Reaktionsbedingungen:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\varphi_{\text{N}} = 50 \text{ l/h}$ ,  $\text{GHSV} = 650 \text{ h}^{-1}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %).

Der Ru-Katalysator zeigte nur eine geringe Aktivität bzgl. der WGS-Reaktion. Wie aus [11] bekannt, sind Ru-Katalysatoren sehr gut geeignet für die selektive CO-Methanisierung.

Somit ergibt sich für die getesteten Wabenkatalysatoren die folgende Aktivitätsreihe hinsichtlich der WGS-Reaktion:



Bezüglich der Selektivität für die WGS-Reaktion resultiert folgende Reihenfolge:



### 3.4 Verfahrenstechnische Lösungsansätze zur Überwindung der Nachteile des Kupfer-Katalysators

Die untersuchten Waben mit CuZnO als Aktivkomponente zeigten innerhalb des Ensembles an getesteten Katalysatoren die höchste Aktivität bei einer gleichzeitigen Selektivität von 1 bzgl. der WGS-Reaktion. Neben diesen herausragenden positiven Charakteristika besitzen die Kupferkatalysatoren allerdings auch als negative Eigenschaften eine hohe Schwefelempfindlichkeit und pyrophores Verhalten beim Kontakt des heißen Katalysators mit Luftsauerstoff (siehe Kapitel 3). Die Schwefelbeladung des in Deutschland verteilten, nicht odorierten Erdgases liegt gewöhnlich unter  $5 \text{ mg/m}^3$  ( $< 3,3 \text{ Mol.-ppm}$ ) [4]. Diese Schwefelbeladung ist aufgrund der hohen Betriebstemperaturen in der der WGS-Stufe vorgeschalteten Dampfreformierung tolerierbar [3]. Im Dampfreformer werden die

Schwefelverbindungen zu H<sub>2</sub>S hydriert und gelangen überwiegend in dieser Form in die WGS-Stufe. Die von kommerziellen WGS-Kupfer-Katalysatoren tolerierten H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Prozessgas liegen im Bereich zwischen 0,1 [10] und 0,5 ppm [5]. Um die Standzeit des Kupfer-Katalysators zu erhöhen, kann, wie im industriellen Prozess der Wasserstoffherstellung, ein Guard-Bett, das aus ZnO besteht, vorgeschaltet werden [5] [6] [10]. Es ergibt sich folgendes vereinfachtes Verfahrensfliesschema für das PEM-Brennstoffzellenheizgerät.

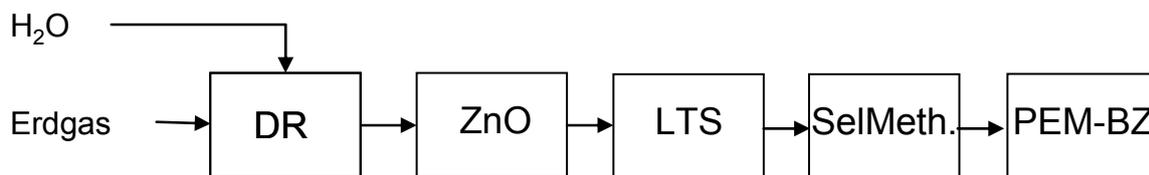
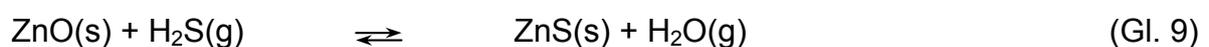
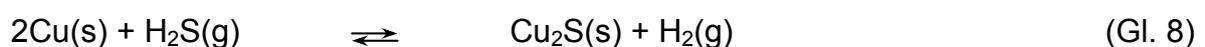


Abbildung 12: Vereinfachtes Verfahrensschema für ein PEM-Brennstoffzellenheizgerät.

Neben H<sub>2</sub>S sollte der Kupfer-Katalysator wegen seiner pyrophoren Eigenschaften im heißen Zustand auch nicht mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen. Daher ist es notwendig, während des Abfahrens des PEM-Brennstoffzellenheizungssystems den WGS-Reaktor zu inertisieren. Hierzu könnte der Reaktor mit Erdgas bis zum Erreichen einer Temperatur von < 50 °C gespült werden. Das hierfür notwendige Erdgas kann anschließend zur Bereitstellung von z.B. Warmwasser im Heizbrenner verfeuert werden. Das Spülen des Reaktors mit Erdgas bietet den weiteren Vorteil, dass die Bildung von Kondenswasser weitestgehend unterbunden werden kann. Denn bei Versuchen mit Katalysatortabletten hatte es sich gezeigt, dass diese beim Aufheizvorgang des Wiederauffahrens der Versuchsanlage brechen können. Diese Schädigung lässt sich auf den Druckanstieg in den Poren während des Aufheizens durch Verdampfen des in den Poren beim vorhergehenden Abfahren der Anlage kondensierten Wassers zurückführen. Die entstehenden Katalysatorbruchstücke führen zu einem Anstieg des Druckverlusts. Dieser Nachteil der mechanischen Zerstörung des Katalysators beim Verdampfen des Kondenswassers wurde jedoch bei den in dieser Arbeit getesteten Waben nicht beobachtet. Das Kondenswasser kann neben der mechanischen Zerstörung des Katalysatormaterials beim Wiederaufheizen auch eine Oxidation der reduzierten Aktivkomponente bewirken, wodurch diese an Aktivität verliert.

Alternativ zur Verwendung eines ZnO-Guard-Betts kann eine längere Standzeit des WGS-Katalysators einfach durch Erhöhung der Menge des CuZnO-Katalysators erzielt werden. Cu als auch Zn reagieren mit dem H<sub>2</sub>S als Opfermaterialien.



Der CuZnO-Katalysator ist somit in der Lage, effektiv die PEM-Brennstoffzelle vor einer Schädigung durch H<sub>2</sub>S im Prozessgas zu schützen. Diese Eigenschaft ist als weiterer wesentlicher Vorteil des CuZnO-Systems gegenüber den anderen in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren hervorzuheben.

### 3.5 Optimierungspotential der CuZnO-Wabekatalysatoren

Neben den in Kapitel 3.2.6 gezeigten experimentellen Ergebnissen mit den selbst hergestellten CuZnO-Wabekatalysatoren, die durch Tränkung der mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Waben in einer gesättigten Kupfer/Zink-Nitrat-Lösung hergestellt wurden, ist weiterhin ein kommerzieller Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator in aufgemahlener Form (Pulver) untersucht worden. Durch den Vergleich des Umsatzes der Katalysatoren bei gleicher modifizierter Verweilzeit bezogen auf die Aktivkomponente Kupfer  $\tau_{\text{mod,Cu}}$  (in Abbildung 13 durch Kreise hervorgehobene Werte) ist das erhebliche Optimierungspotential der Wabekatalysatoren zu erkennen. Der kommerzielle Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator zeigt eine annähernd doppelt so hohe Aktivität wie der Katalysator CuZnO\_2.

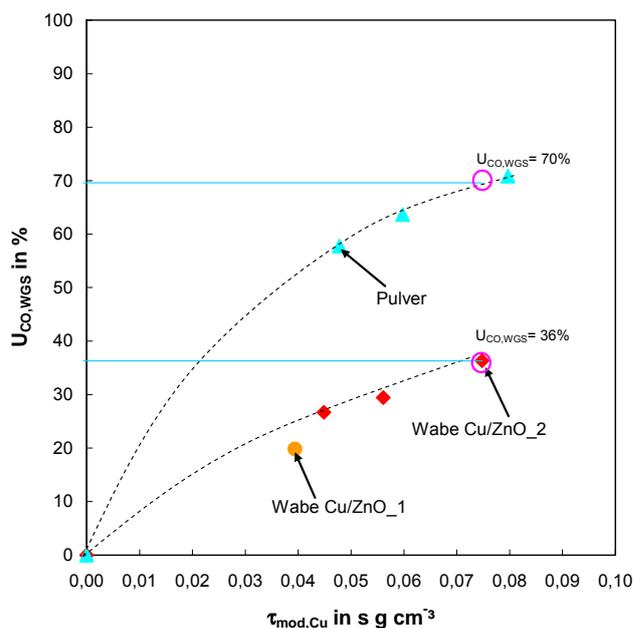


Abbildung 13: Darstellung des Optimierungspotentials der selbst hergestellten Katalysatoren durch Vergleich des Umsatzverhaltens mit dem getesteten kommerziellen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Reaktionsbedingungen:  $\vartheta = 225^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %).

Der Unterschied lässt sich eventuell auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Aktivmaterials (Anhang A.1) und auf die ungünstigere Verweilzeitverteilung in der Wabe im Vergleich zur Schüttung zurückführen. Ein erhebliches Optimierungspotential ist hinsichtlich der Katalysatorzusammensetzung, der Metalldispersion sowie der

Porosität zu erwarten. Weiterhin kann die Katalysatorbeschichtung hinsichtlich eines gleichmäßigen Aufbringens des Katalysators sowie der Schichtdicke, die den Katalysatornutzungsgrad bestimmt, optimiert werden.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Waben variieren die Kanaldurchmesser erheblich (Abbildung 14). Dies führt zu unterschiedlichen Verweilzeiten und damit zu unterschiedlichen Umsatzgraden in den jeweiligen Kanälen, wodurch die Effizienz des Reaktionssystems abnimmt (siehe Kapitel 4.1.2).

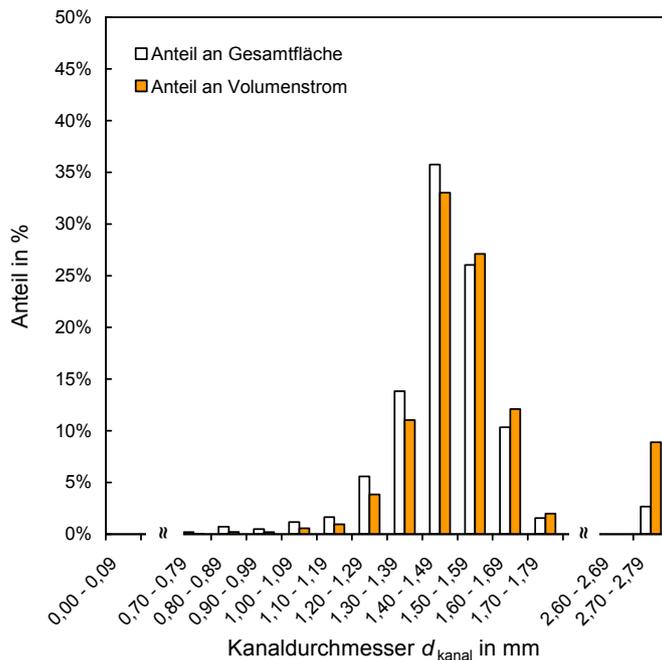


Abbildung 14: **Links:** Anteil der Kanäle am freien Strömungsquerschnitt und am Gesamtvolumenstrom in Abhängigkeit ihrer Durchmesser. **Rechts:** Bild einer in dieser Arbeit verwendeten metallischen Wabe.

## 4 Verfahrensoptimierung

*Im Folgenden soll das Potential einer optimierten Prozessführung bzgl. der Volumenreduzierung der Reaktoren für die CO-Entfernung aufgezeigt werden.*

### 4.1.1 Optimierung der Temperaturführung

Für eine exotherme Reaktion, deren Umsatz durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist wie im Fall der WGS-Reaktion, kann durch geschickte Temperaturführung Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie auf den erreichbaren Umsatzgrad und somit auf die erforderliche Baugröße des Reaktors genommen werden. So bewirkt eine niedrige Reaktionstemperatur eine niedrigere thermodynamisch erreichbare CO-Endkonzentration. Folglich kann die sich an die WGS-Stufe anschließende Feinreinigung umso kleiner dimensioniert werden, je niedriger die CO-Endkonzentration der WGS-Stufe ist.

Die beobachtbare Umsatzgeschwindigkeit, mit der Kohlenstoffmonoxid mittels der WGS-Reaktion zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird, hängt vom Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion ab (Gl. 1). Je stärker sich die Gaszusammensetzung des Reformats von der Gleichgewichtszusammensetzung unterscheidet, desto größer wird der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann zudem durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Je weiter die Reaktion fortschreitet, umso mehr nähert sich die Gaszusammensetzung der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung, und somit gewinnt die Rückreaktion an Einfluss, wodurch die beobachtbare Umsatzgeschwindigkeit abnimmt.

Es ergibt sich eine optimale Reaktionsführung, bei der die Reaktanden in Abhängigkeit vom Umsatzgrad so abgekühlt werden, dass das kleinstmögliche Reaktorvolumen erreicht wird. Die optimale Reaktionsführung kann wie folgt ermittelt werden. In Abbildung 15 sind hierfür beispielhaft drei Kurven konstanter Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Diese durchlaufen jeweils ein Maximum, an dem bei der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit der maximale Umsatzgrad erreicht wird. Werden die jeweiligen Maxima der Kurven konstanter Reaktionsgeschwindigkeit miteinander verbunden, ergibt sich eine Kurve mit der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist im betrachteten Fall die Menge an umgesetztem Kohlenstoffmonoxid pro Zeit und Volumen des Reaktors.

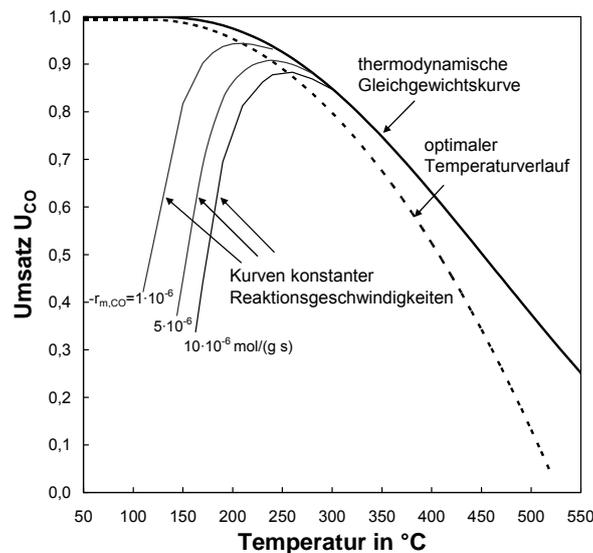


Abbildung 15: Einfluss der Temperatur auf den erreichbaren CO-Umsatz und die Kurve maximaler Raum-Zeit-Ausbeute der WGS-Reaktion.

Ein optimierter Prozess für die CO-Entfernung könnte wie folgt aussehen: Das Gas tritt mit der maximalen Temperatur, die noch eine akzeptable Standzeit des Katalysators zulässt, in die CO-Entfernungseinheit ein, wo das CO in der WGS-Reaktion selektiv und isotherm bis zum Erreichen der Kurve maximaler Raum-Zeit-Ausbeute umgesetzt wird. Hierfür ist es notwendig, die freiwerdende Reaktionsenthalpie kontrolliert aus dem System abzuführen. Danach wird der Prozess entlang der Kurve maximaler Raum-Zeit-Ausbeute geführt.

Beim großtechnischen Prozess der Wasserstoffherstellung werden die beiden Shift-Reaktoren adiabatisch betrieben. Das Gas wird vor dem Eintritt in den zweiten Shift-Reaktor mittels eines Wärmeübertrages abgekühlt (Abbildung 16). Der Prozess wird fernab der optimalen Temperatur geführt. Theoretisch ist es durch eine Erhöhung der Anzahl der Reaktoren mit jeweils nachgeschalteter Gaskühlung möglich, sich der optimalen Temperaturführung beliebig anzunähern. Dem stehen allerdings die unverhältnismäßig hohen Investitionen für die Reaktoren und die Wärmeübertrager entgegen.

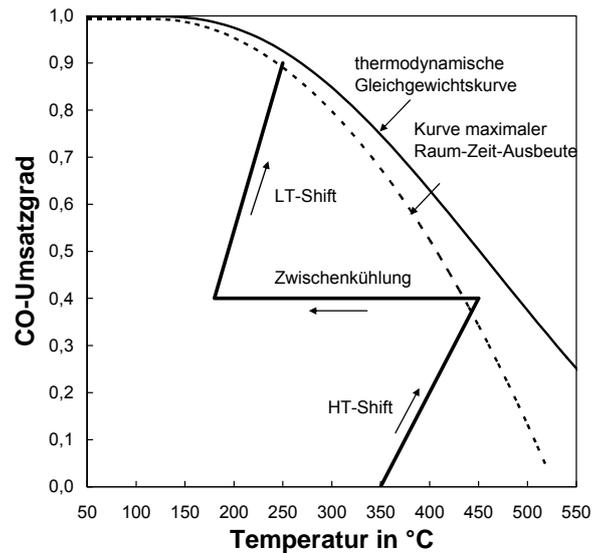


Abbildung 16: Vergleich optimale Temperaturführung mit dem Temperaturverlauf beim technischen Prozess der CO-Entfernung bei der Wasserstoffherstellung.

Eine weitere Möglichkeit, die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionsenthalpie abzuführen, besteht darin, die Übertragungsfläche des Wärmeübertragers direkt in den Reaktor einzubringen. Ein prominenter Vertreter dieser Bauart ist der Rohrbündelreaktor. Der Katalysator wird hierbei in Rohre, die wie die eines Rohrbündelwärmeübertragers fungieren, eingebracht. Die freiwerdende Reaktionsenthalpie kann so über die Rohrwand an ein Kühlmedium abgegeben werden. Das sich ausbildende Temperaturprofil entlang des Rohres wird maßgeblich durch die Kühlmittelstromrichtung beeinflusst. Dies ist in Abbildung 17 für die Kühlung im Gleich- und im Gegenstrom schematisch dargestellt.

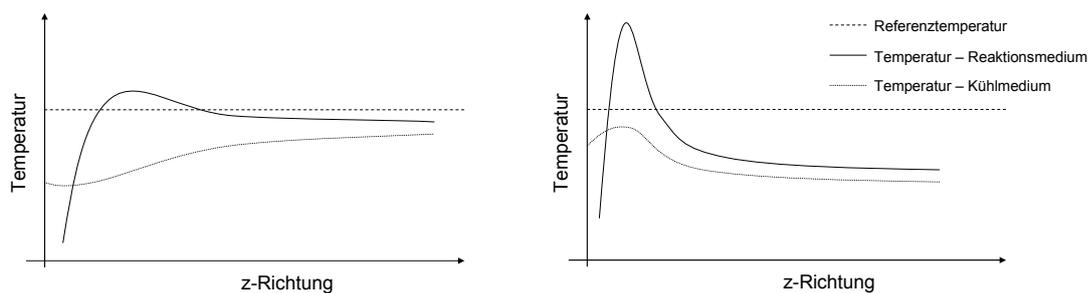


Abbildung 17: Abhängigkeit der Temperaturprofile von der Strömungsführung des Kühlmediums. **Links:** Kühlung im Gleichstrom. **Rechts:** Kühlung im Gegenstrom (nach [37])

Bei technischen Methanolsynthesereaktoren kommen beide Alternativen zur Abführung der Reaktionsenthalpie zum Einsatz.



Abbildung 18: Möglichkeiten zur Abführung der bei der Methanolsynthese freiwerdenden Reaktion-enthalpie. **Links:** Hordenreaktor. **Rechts:** Rohrbündelreaktor.

#### 4.1.2 Konzepte zur technische Umsetzung der Temperaturführung

Von den großtechnischen Reaktorkonzepten (Abbildung 18) lassen sich für Waben-Reactoren verschiedene Konfigurationen ableiten. Abbildung 19 *links* zeigt einen adiabaten Hordenreaktor mit Zwischenkühlung. Durch Erhöhung der Anzahl der hintereinander geschalteten Waben-, Kühl- und Heizsegmente lässt sich das gewünschte Temperaturprofil beliebig nah an das gewünschte anpassen. Da die Wabenkanäle über ihre Wände miteinander verbunden sind, kann die Reaktionsenthalpie außerdem durch Wärmeleitung radial und axial über die Wabenstruktur abgeführt werden. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, das Temperaturprofil entlang des Reaktors durch Kühlung des Außenmantels und/oder über in die Wabe eingebrachte Kühlkanäle zu beeinflussen (Abbildung 19 *Mitte* und *rechts*).

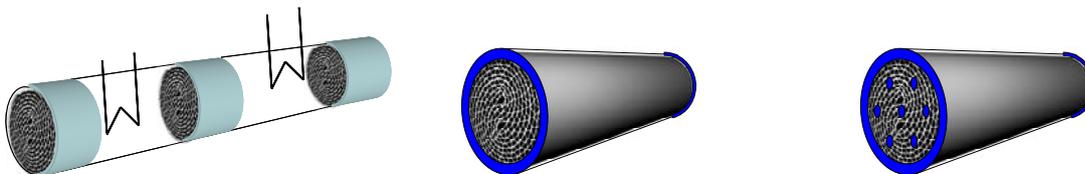


Abbildung 19: Reaktorkonzepte basierend auf Wabenträgern. **Links:** adiabater Hordenreaktor mit Zwischenkühlung. **Mitte:** Wabenreaktor mit Kühlung über den Außenmantel. **Rechts:** Wabenreaktor mit Kühlung über Außenmantel und über Kühlkanäle.

In Abbildung 20 ist schematisch das radiale Temperaturprofil eines über die Wand gekühlten Reaktionskanals in einer Wabe vereinfacht dargestellt. Die Reaktion findet in der dünnen, direkt auf der Kanalwand aufgetragenen Katalysatorschicht statt. Die Edukte diffundieren aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche, dort in die Katalysatorporen und reagieren an den aktiven Zentren zu den Produkten. Bei der WGS- und auch bei der Methanisierungsreaktion wird Reaktionsenthalpie frei, die zu einer lokalen Temperaturerhöhung in der Katalysatorschicht führt.

In herkömmlichen Katalysatorschüttungen ist der Wärmetransport durch Wärmeleitung zwischen den Katalysatorkörnern aufgrund der geringen Kontaktfläche vernachlässigbar. Daher wird in ungeordneten Schüttungen Wärme radial primär durch Konvektion der Gasphase transportiert.

Diese Art von Wärmetransport kann bei Wabenstrukturen, die aus parallelen Kanälen aufgebaut sind, nicht auftreten.

Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$  ist von der Geometrie der Kanalquerschnitte der Wabenstruktur abhängig. Für Wabenstrukturen mit quadratischen Kanalquerschnitten kann die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$  nach [33][34] mit:

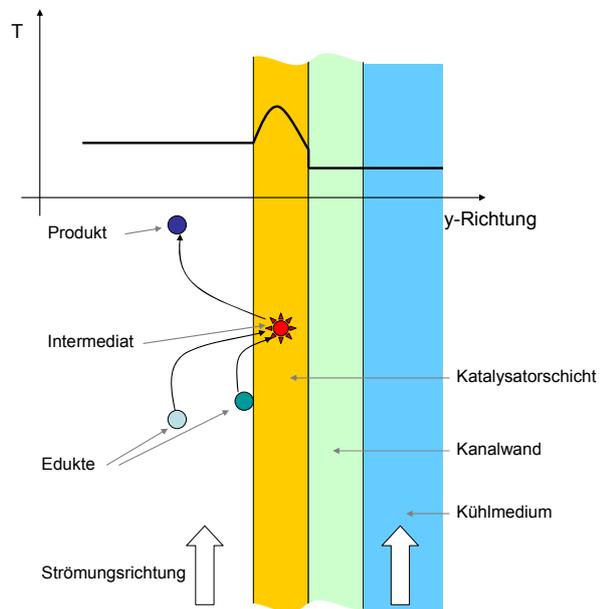


Abbildung 20: Schematische Darstellung des radialen Temperaturprofils und der ablaufenden Vorgänge.

$$\Lambda_{\text{radial}} = \lambda_{\text{Werkstoff}} \left[ \left( 1 - \sqrt{\Psi - \varepsilon} \right) + \frac{\sqrt{\Psi + \varepsilon} - \sqrt{\Psi}}{\left( 1 - \sqrt{\Psi + \varepsilon} \right) + \frac{\lambda_{\text{Washcoat}}}{\lambda_{\text{Werkstoff}}} \sqrt{\Psi + \varepsilon}} + \frac{\sqrt{\Psi}}{\left( 1 - \sqrt{\Psi + \varepsilon} \right) + \frac{\lambda_{\text{Washcoat}}}{\lambda_{\text{Werkstoff}}} \left( \sqrt{\Psi + \varepsilon} - \sqrt{\Psi} \right) + \frac{\lambda_{\text{Gas}}}{\lambda_{\text{Werkstoff}}} \sqrt{\Psi}} \right]^{-1} \quad (\text{Gl. 10})$$

abgeschätzt werden. Bei Nichtberücksichtigung der Porosität  $\varepsilon$  des Washcoats und der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{Gas}}$  des Fluids vereinfacht sich (Gl. 10) wie folgt:

$$\Lambda_{\text{radial}} = \lambda_{\text{Werkstoff}} \left[ \left( 1 - \sqrt{\Psi} \right) + \frac{\sqrt{\Psi}}{\left( 1 - \sqrt{\Psi} \right)} \right]^{-1} \quad (\text{Gl. 11})$$

Für die Fertigung von Wabenstrukturen sind verschiedene Werkstoffe denkbar. Eine Auswahl zeigt Tabelle 9 mit den jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten. Mit (Gl. 11) wurde die Abhängigkeit der radialen effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$  vom Leerraumanteil für die verschiedenen Werkstoffe abgeschätzt (Abbildung 21).

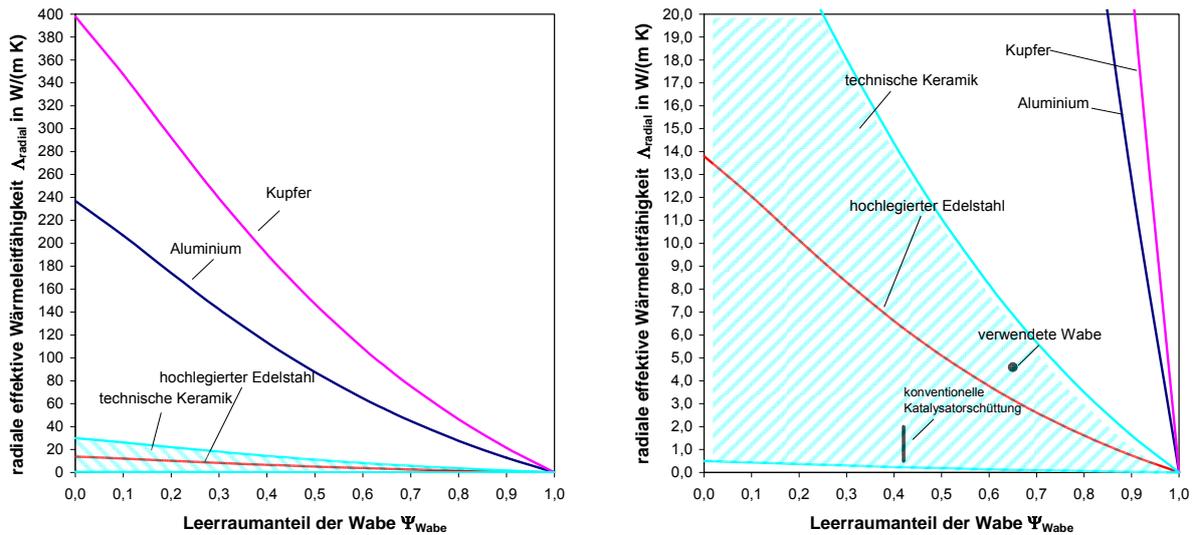


Abbildung 21: Einfluss des Wabenmaterials und des Leerraumanteils auf die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit einer Wabe mit quadratischen Kanälen. **Rechts** ist ein Ausschnitt von **links**.

Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$  herkömmlicher Katalysatorschüttungen liegt im Bereich von 0,5 bis 2  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [37]. Im Vergleich hierzu ist bei Wabenstrukturen bei gleichem Leerraumanteil die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$  bei Verwendung von Kupfer um 2 bis 3 Größenordnungen höher (Tabelle 9). Hierdurch ergibt sich bei Rohrbündelreaktoren unter Verwendung von Waben aus gut wärmeleitenden Werkstoffen im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatorschüttungen die Möglichkeit, den Durchmesser der Reaktionsrohre (Hüllrohre für die Waben) erheblich zu erhöhen. Dadurch nimmt die Anzahl der für eine bestimmte Leistung benötigte Reaktionsrohre ab, was zu einer Minderung der Herstellkosten für den Reaktor führt. Der Vergleich der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{radial}}$ , des in dieser Arbeit verwendeten Wabenwerkstoffes mit Waben gleichen Leerraumanteils aus anderen Werkstoffen zeigt ein noch erhebliches Verbesserungspotential (Tabelle 9).

Tabelle 9: Wärmeleitfähigkeit prinzipiell anwendbarer Werkstoffe zur Fertigung von Wabenstrukturen sowie deren effektive Wärmeleitfähigkeiten.

	Katalysator- schüttung [37]	Verwendete Wabe mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Washcoat*	Wabe			
			Kupfer [36]	Aluminium [36]	hochlegierter Stahl [36]	technische Keramik [35]
$\lambda_{\text{Werkstoff}}$ in W/(m K)	0,5 - 30	20	398	237	13,8	0,5 - 30
$\Lambda_{\text{radial}}$ in W/(m K) bei $\Psi = 0,42$	0,5 - 2	-	181,5	108,0	6,3	0,2 – 13,7
$\Lambda_{\text{radial}}$ in W/(m K) bei $\Psi = 0,65$	-	4,6	91,4	54,4	3,2	0,1 – 6,9

\* siehe Anhang A.3

Die effektive axiale Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{axial}}$  einer Wabenstruktur kann mit

$$\Lambda_{\text{axial}} = \lambda_{\text{Werkstoff}} (1 - \Psi) \quad (\text{Gl. 12})$$

abgeschätzt werden [33]. Da  $\Lambda_{\text{axial}}$  mit zunehmendem Leerraumanteil  $\Psi$  der Wabe abnimmt, verschiebt sich das Verhältnis der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeiten  $\Lambda_{\text{radial}}$  zu Gunsten der axialen Wärmeleitfähigkeiten  $\Lambda_{\text{axial}}$  mit Zunahme des Leerraumanteils der Wabe (Abbildung 22). Dies hat zur Folge, dass die durch eine exotherme Reaktion lokal verursachten Temperaturspitzen verstärkt in axiale Richtung abgebaut werden, wodurch praktisch Isothermreaktoren realisiert werden können. Zum Beispiel ist bei einem Leerraumanteil von 0,42 die axiale effektive Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{axial}}$  vier Mal größer als die radiale  $\Lambda_{\text{radial}}$  und bei einem Leerraumanteil von 0,65 sogar schon zwölf Mal so groß.

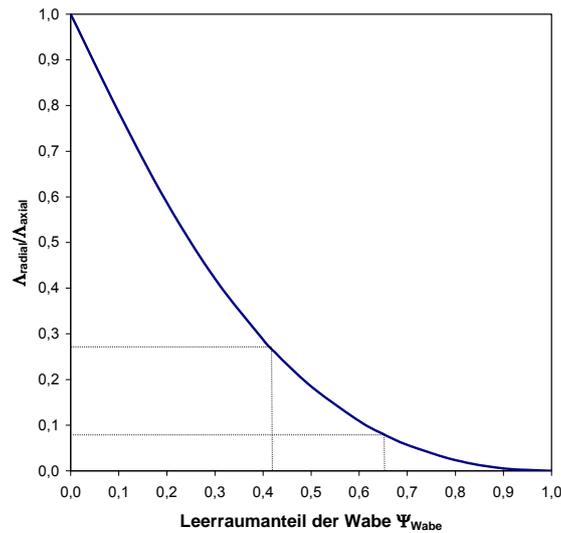


Abbildung 22: Einfluss des Leerraumanteils auf das Verhältnis der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{radial}$  zur axialen Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_{axial}$

## 4.2 Vergleich der Druckverluste von Wabe und herkömmlicher Festbettschüttung

Um den Druckverlust eines Wabenreaktors mit dem einer herkömmlichen Festbettschüttung vergleichen zu können, werden im Folgenden Design-Parameter analog zu [38] festgelegt.

Es wird davon ausgegangen, dass die Länge  $L$  und der äußere Durchmesser  $D$  der Wabe gleich denen der Festbettschüttung sind. Beide Reaktoren sollen den gleichen Leerraumanteil besitzen (Abbildung 23).

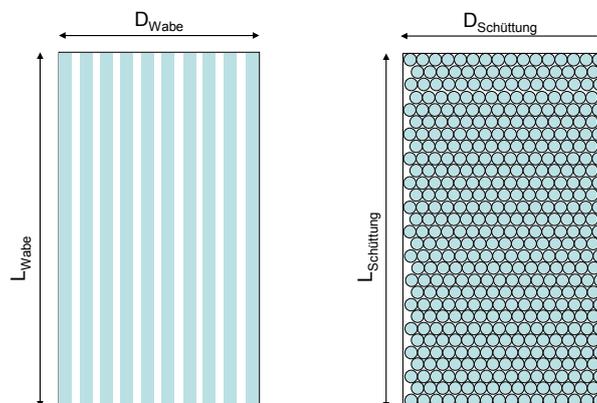


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Wabe und der Festbettschüttung.

Wenn zwischen dem Partikeldurchmesser  $d_p$  und dem Kanaldurchmesser  $d_{kanal}$  die Beziehung:

$$d_p = 1,5 \cdot \frac{1-\Psi}{\Psi} \cdot d_{Kanal} \quad (\text{Gl. 13})$$

eingehalten wird, besitzen beide Anordnungen die gleiche Verweilzeit, sowie die gleiche geometrische Oberfläche pro Reaktorvolumen. Es wird zudem davon ausgegangen, dass die Aktivität des Katalysators, sowie dessen Schichtdicke in beiden Reaktoren gleich sind. Somit ist in beiden Reaktoren ungefähr die gleiche Katalysatormasse enthalten.

Zur Berechnung des Druckverlusts wird als durchströmendes Fluid Luft bei einer Temperatur von 300 °C und bei einem Druck von 1 bar betrachtet. Der Kanaldurchmesser beträgt 1 mm. Die maximale Leerrohrgeschwindigkeit soll 10 m/s nicht überschreiten. Unter diesen Bedingungen liegt ein laminares Strömungsprofil vor. Beim Vorliegen einer laminaren Strömung kann der Druckverlust nach [31] für Kanäle mit (Gl. 14) abgeschätzt werden:

$$\Delta p = \phi \cdot 32 \frac{\eta \cdot u}{d_{Kanal}^2} \cdot L_{Wabe} \quad (\text{Gl. 14})$$

$\Phi$  ist hierbei ein geometrischer Faktor. Dieser ist für kreisförmige Kanäle gleich 1. Für viereckige Kanäle kann  $\Phi$  mit der empirischen (Gl. 15) berechnet werden [31].

$$\phi = 0,8735 + 0,6265 \cdot \exp\left(-3,636 \cdot \frac{e}{b}\right) \quad (\text{Gl. 15})$$

Das Verhältnis  $e/b$  stellt hierbei das Verhältnis von Breite zu Höhe des Kanals dar. Für die Abschätzung des Druckverlusts einer Festbetschüttung kann die von Brauer an experimentelle Daten angepasste modifizierte Ergun-Gleichung (Gl. 16) verwendet werden [31].

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 160 \frac{(1-\Psi)^2}{\Psi^3} \frac{\eta_{Gas} \cdot u}{\bar{d}_p^2} + 3,1 \frac{1-\Psi}{\Psi^3} \frac{\rho_{gas} u^2}{\bar{d}_p} \left[ \frac{\eta_{Gas} (1-\Psi)}{\rho_{Gas} u \bar{d}_p} \right]^{0,1} \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Gleichung gilt für Einkornkugelschüttungen (bestehend aus gleich großen kugelförmigen Partikeln).

Die Rechenergebnisse zeigen (Abbildung 24), dass der Druckverlust der Katalysatorschüttung im Vergleich zu dem der Waben um etwa 1 bis 2 Größenordnungen höher liegt.

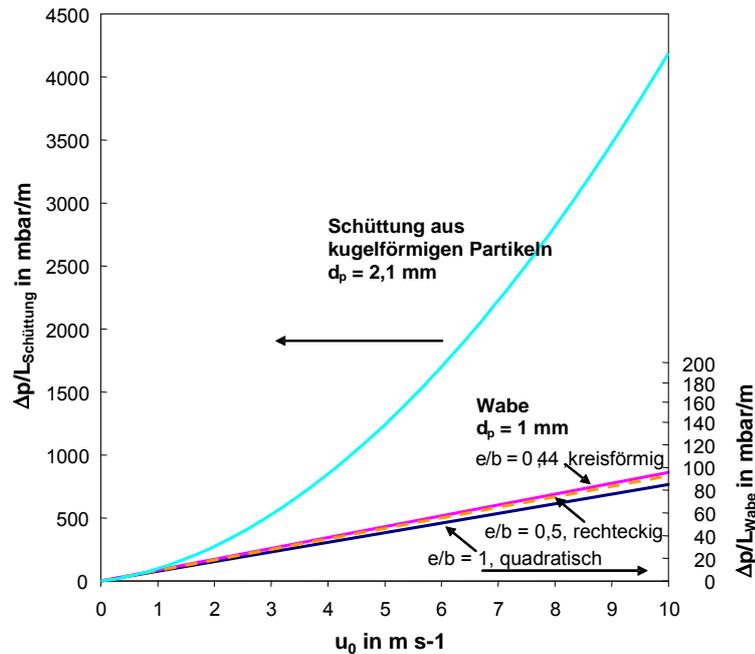


Abbildung 24: Vergleich des Druckverlusts einer Schüttung aus Kugeln ( $d_p = 2,1$  mm) mit dem von Waben unterschiedlicher Kanalgeometrien ( $d_{\text{Kanal}} = 1$  mm) bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Fluid = Luft,  $p = 1$  bar,  $\Psi = 0,42$ ,  $T = 300$  °C.

### 4.3 Verweilzeitverteilung

Eine breite Verweilzeitverteilung der Gasteilchen im Reaktionsstrom wirkt sich nachteilig auf den Umsatz aus. Um eine hohe Reaktoreffizienz zu gewährleisten, sollte daher die Verweilzeitverteilung des Reaktionsmediums im Reaktor möglichst schmal sein. In einem idealen Strömungsrührreaktor liegt eine Kolbenströmung vor, die Verweilzeitverteilung ist infinitesimal schmal, und jedes eintretende Gasvolumenelement verlässt den Reaktor nach der selben Zeit. Die Reaktion ist folglich in jedem den Reaktor verlassenden Volumenelement gleich weit fortgeschritten. Der Grund für die Abweichung von der idealen Kolbenströmung in der Praxis liegt in der Rückvermischung, der Strähnenbildung, sowie der Ausbildung von Zonen, in denen das Reaktionsmedium stagniert. Die Bodenstein-Zahl  $Bo$  ermöglicht eine Abschätzung, ob es bei einem realen Reaktor zu einer merklichen Abweichung von der Kolbenströmung kommt.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} \quad (\text{Gl. 17})$$

Für  $Bo = 0$  ergibt sich der ideale Rührkesselreaktor, für Werte von  $Bo > 100$  kann von einem idealen Strömungsrührreaktor ausgegangen werden. Für einen aus parallelen Kanälen aufgebauten Wabenreaktor muss die Bodensteinzahl sowohl im einzelnen Kanal als auch für den gesamten Reaktor betrachtet werden.

Der axiale Dispersionskoeffizient wird für eine laminare Strömung im kreisförmigen Kanal mit folgendem Zusammenhang von Taylor [41] und Aris [42] berechnet:

$$D_{axial} = D_{i,j} + \frac{u^2 \cdot d_{Kanal}^2}{192 \cdot D_{i,j}}, \quad 1 < Re < 2000 \quad (Gl. 18)$$

Durch Umformen von (Gl. 17) und Einsetzen von (Gl. 18) und mit der Verweilzeit

$\tau = \frac{L_{Kanal}}{u}$  ergibt sich die Bodensteinzahl  $Bo_{Kanal}$  für einen Kanal, wie folgt.

$$\frac{1}{Bo_{Kanal}} = \frac{D_{i,j} \cdot \tau}{L_{Kanal}^2} + \frac{d_{Kanal}^2}{192 \cdot D_{i,j} \cdot \tau} \quad (Gl. 19)$$

Da die Länge der Kanäle eines Wabenreaktors in der Regel um zwei Größenordnungen größer ist als deren Durchmesser kann für Gase, wenn

$\frac{D_{i,j} \cdot \tau}{d_{Kanal}^2} > 0,5$  ist, der erste Term in (Gl. 19) vernachlässigt werden. Somit kann die

Bodensteinzahl  $Bo_{Kanal}$  für einen Kanal näherungsweise mit

$$Bo_{Kanal} \cong \frac{192 \cdot D_{i,j} \cdot \tau}{d_{Kanal}^2} \quad (Gl. 20)$$

berechnet werden. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Berechnung der Bodensteinzahlen  $Bo_{Kanal}$  in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser dargestellt. Den Berechnungen wurde ein Diffusionskoeffizient des Gases von  $D_{i,j} = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  zu Grunde gelegt. Die axiale Dispersion kann im blau hinterlegten Bereich in Abbildung 25 vernachlässigt werden.

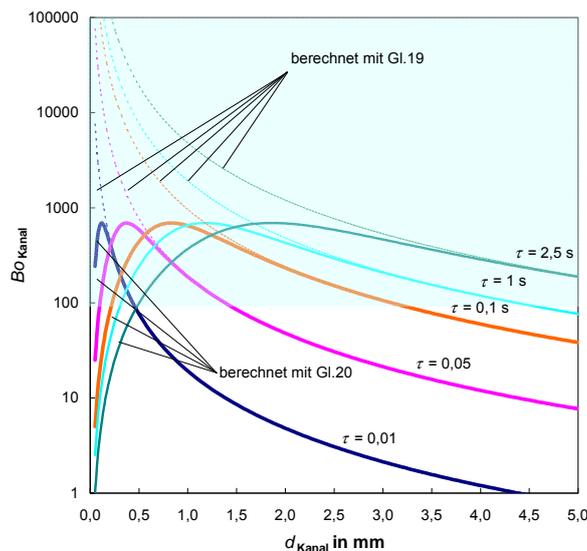


Abbildung 25: Bodensteinzahl  $Bo_{Kanal}$  bei verschiedenen Verweilzeiten in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser. Den Berechnungen mit Gl.19 wurde  $10^2 \cdot d_{Kanal} = L_{Kanal}$  zugrundegelegt. blau hinterlegt: Bereich bei dem die axiale Dispersion  $D_{ax}$  vernachlässigt werden kann.

Um eine hohe Selektivität und einen hohen Umsatz in einem aus parallelen Kanälen aufgebauten Wabenreaktor zu erreichen, ist es erforderlich, dass das Reaktionsmedium mit gleicher Geschwindigkeit durch alle Kanäle strömt. Dies setzt sowohl ein gleichmäßig ausgebildetes Strömungsprofil vor dem Wabenreaktor voraus, als auch dass der Strömungsquerschnitt bzw. der Strömungswiderstand aller Kanäle möglichst gleich groß ist.

Wenn die Anzahl der Kanäle groß ist ( $N > 30$ ), und deren Durchmesser normal verteilt sind, kann deren Standardabweichung  $\sigma$  berechnet werden. Mittels der relativen Standardabweichung  $\hat{\sigma}_d = \sigma_d / \bar{d}_{\text{Kanal}}$  kann mit (Gl. 21) der Einfluss der Verteilung der Kanaldurchmesser auf den Gesamtdruckverlust der Wabe abgeschätzt werden [38].

$$\Delta p = \frac{128 \cdot \eta \cdot \Phi \cdot L_{\text{Wabe}}}{\pi \cdot N \cdot \bar{d}_{\text{Kanal}}^4 \cdot (1 + 6\hat{\sigma}_d^2)} \quad (\text{Gl. 21})$$

Wie aus (Gl. 21) zu ersehen ist, führt eine Zunahme der Kanaldurchmesserverteilung zu einer Abnahme des Druckverlusts. Wenn der Druckverlust über die Wabe für alle Kanäle gleich ist, führt dies zwischen Kanälen unterschiedlichen Durchmessers zu unterschiedlichen Verweilzeiten. Wenn in allen Kanälen der Wabe die axiale Dispersion vernachlässigbar ist ( $Bo_{\text{Kanal}} \geq 100$ ), kann nach [38] mit (Gl. 22) die Bodensteinzahl  $Bo_{\text{Wabe}}$  des Wabenreaktors abgeschätzt werden.

$$Bo_{\text{Wabe}} \cong \frac{d_{\text{Kanal}}^2}{2\hat{\sigma}_d^2} \quad (\text{Gl. 22})$$

Wenn die relative Standardabweichung  $\sigma_d / \bar{d}_{\text{Kanal}}$  kleiner oder gleich 0,07 ist (Gl. 22) und die Bodensteinzahlen  $Bo_{\text{Kanal}}$  aller Kanäle größer oder gleich 100 sind, kann die in dem Wabenreaktor vorliegende Strömung als Kolbenströmung betrachtet und dieser mit dem Modell eines idealen Strömungsrohrreaktor beschrieben werden.

Das in Abbildung 29 gezeigte Strömungsfeld einer in dieser Arbeit verwendeten Wabe lässt allerdings vermuten, dass dieses nicht mit der Modellvorstellung eines idealen Strömungsrohrreaktors vereinbar ist.

#### 4.4 Anforderungen und Potential der Wabenreaktoren

Im Vergleich zu den in der Technik zum Einsatz kommenden Reaktoren auf Basis von Katalysatorschüttungen sind durch das Verwenden von Wabenträgern erhebliche Verbesserungen zu erwarten. Zum Beispiel kann über das Material, aus dem die Waben gefertigt sind, als auch über den Leerraumanteil der radiale Wärmetransport beeinflusst werden (Abbildung 21).

Um einen hohen Gesamtumsatz erzielen zu können, ist es erforderlich, dass der Druckverlust bei vorgegebener Geschwindigkeit im Rohr über alle Rohre gleich groß

ist, da es ansonsten zu einer unvorteilhaft breiten Verweilzeitverteilung der Reaktanden kommt. Beim Einsatz von Rohrbündelreaktoren muss deshalb auf eine gleichmäßige Befüllung der einzelnen Reaktionsrohre mit Katalysatormaterial geachtet werden, was eine besondere Herausforderung darstellt. Bei der Verwendung von Wabenträgern ist demgegenüber darauf zu achten, dass Träger mit gleicher Kanalanzahldichte, gleich langen Kanälen sowie mit möglichst enger Kanaldurchmesser-Verteilung verwendet werden.

Da in der Regel der direkte Kontakt mit Katalysatoren als gesundheitsschädlich einzustufen ist, bieten die Waben im Vergleich zu losen Katalysatoren den Vorteil, dass Personen die mit ihnen hantieren, weniger aufwändig geschützt werden müssen. Der Druckverlust der Waben ist bezogen auf die Packungshöhe in der Regel um ein bis zwei Größenordnungen geringer als der einer vergleichbaren Katalysatorschüttung.

In Tabelle 10 sind die geometrischen Parameter der in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Katalysatortabletten und der Waben vergleichend gegenüber gestellt. Das Oberflächen/Volumen-Verhältnis  $A_{\text{Geo}}/V_{\text{Packung}}$  ist bei den Waben annähernd doppelt so groß, wie bei den Katalysatorschüttungen. Bei den in der Automobilindustrie verwendeten Waben, mit Kanaldichten von 400 cpsi bis 600 cpsi, liegt dieses Verhältnis sogar bei  $2850 \text{ m}^2/\text{m}^3$  bzw.  $3450 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und ist damit drei- bis viermal so groß. Setzt man voraus, dass eine Reaktion in einer Katalysatorschüttung bei vergleichbaren Bedingungen abläuft wie in einer Katalysatorwabe, d.h. mit gleicher auf die aktive Oberfläche bezogener Verweilzeit und bei gleicher Temperatur, und dass die Reaktion nicht durch Stofftransportwiderstände limitiert ist, wird aufgrund des höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses  $A_{\text{Geo}}/V_{\text{Packung}}$ , ein erheblich geringeres Reaktorvolumen für die selbe Leistung benötigt.

Tabelle 10: Vergleich geometrischer Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorwaben und -schüttungen.

		verwendete Wabe	Katalysatorschüttung	
			WGS	Methanisierung
$A_{Geo}/V_{Packung}$	$m^2/m^3$	1465	887	781
$\Psi$	---	0,65	0,42	0,41
$L_{Wand}$	m	$200 \cdot 10^{-6}$	---	---
$d_{h,Kanal}$	m	$1,63 \cdot 10^{-3}$	---	---
$d_{Korn}$	m	---	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
$L_{Korn}$	m	---	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

## 4.5 Wärmeträgermedium

Die Betriebstemperaturen der WGS- und der Methanisierungsstufe liegen zwischen 200 und 300 °C. Für eine effektive Temperaturkontrolle entlang des Reaktors sollte die Temperatur des Wärmeträgermediums nahe der gewünschten Katalysatortemperatur liegen [37]. Zum problemlosen Anfahren des BZ-Heizgerätes ist es erforderlich, dass das Wärmeträgermedium noch bei einer Temperatur von ca. 10 °C einsetzbar ist. Andererseits sollte es ohne Degradation bis 300 °C einsetzbar sein. Damit sich die Temperatur des Wärmeträgermediums durch die Aufnahme der abzuführenden Reaktionsenthalpie nicht zu stark ändert, sollte dessen Wärmekapazität erheblich größer sein als die des zu kühlenden Reaktionsmediums.

Die typischen Wärmeträgermedien Wasser und Wasserdampf kommen aufgrund der hohen Temperatur, die erforderlich ist, nicht in Frage. Wasserdampf ist zwar bis 310°C einsetzbar, hierfür sind allerdings Drücke bis 100 bar notwendig, was bei der betrachteten Anwendung aus sicherheitstechnischen Aspekten inakzeptabel ist.

Für den betrachteten Temperaturbereich kommen synthetische und auf Mineralöl basierende Wärmeträgermedien in Frage. In Abbildung 26 sind die Werte der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,spez}$  und der Dichten  $\rho$  eines synthetischen Wärmeträgermediums (*BP Olex WF 0801*, Dibenzyltoluolen), eines Wärmeträgermediums auf Mineralölbasis (*Aral Farolin U*) und von Luft stellvertretend für das Reaktionsmedium im interessierenden Temperaturbereich dargestellt.

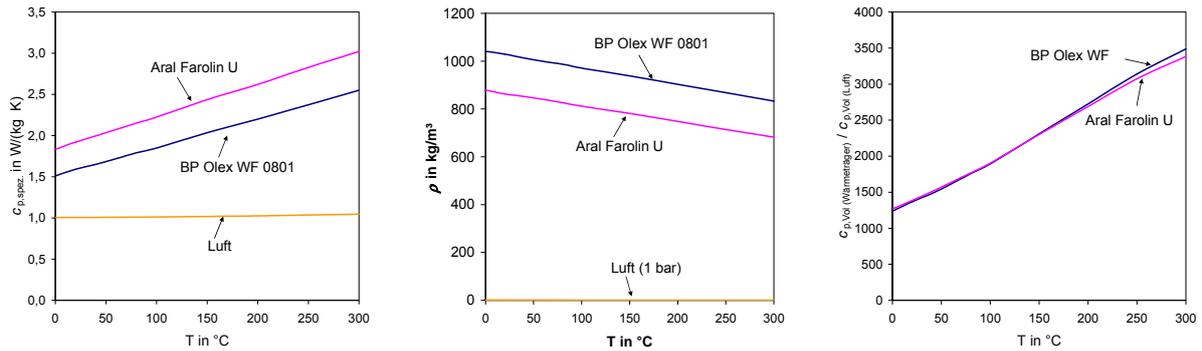


Abbildung 26: Vergleich der Stoffdaten [32] zweier Wärmeträgermedien (synthetisch (*BP Olex WF 0801*, Dibenzyltoluolen) und auf Mineralölbasis (*Aral Farolin U*)) mit denen von Luft **Links:** massebezogene Wärmekapazität, **Mitte:** Dichte. **Rechts:** Verhältnis der volumenbezogenen Wärmekapazitäten.

Bei einem Druck von 1 bar ist die volumenbezogene Wärmekapazität  $c_{p,Vol}$  des Wärmeträgermediums gegenüber der des Reaktionsmediums über den gesamten Temperaturbereich um 3 Größenordnungen höher (Abbildung 26 *rechts*). Somit kann sichergestellt werden, dass es durch die Aufnahme der Reaktionsenthalpie zu keinem starken Anstieg der Wärmeträgertemperatur kommt und damit die Temperatur im Reaktor gut kontrolliert werden kann.

# Strömungsmechanische Modellierung der Wabenreaktoren

Da die Strömungsverhältnisse einen großen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung und auf die örtliche Konzentrationsverteilung im Reaktor haben, wurde die metallische Wabe im Durchströmungsrohrreaktor strömungsmechanisch mit dem CFD-Programm FLUENT® [39] modelliert. Die strömungsmechanischen Modelle wurden durch Vergleich mit gemessenen Druckverlusten validiert.

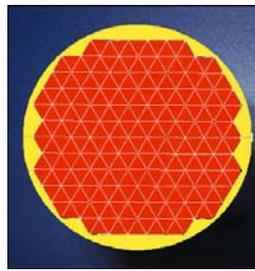
## 4.6 CFD-Modellierung der metallischen Wabe

### 4.6.1 Geometrie- und Netzgenerierung

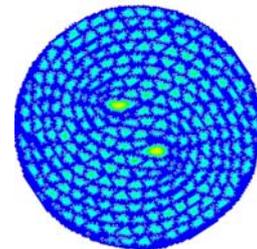
Es wurden zwei CFD-Modelle des Wabenträgers erstellt. Beim ersten Modell mit einer „abstrahierten Geometrie“ wurden die Stirnseiten der Kanäle durch Dreiecke angenähert. Hierdurch wird eine geschlossene, symmetrische Geometrie erhalten, was Vorteile bei der Vernetzung und bzgl. einer kürzeren Rechenzeit bietet.



a. Photo der Stirnseite des Wabenträgers



b. Modell „abstrahierte Geometrie“



c. Modell „detaillierte Geometrie“

Abbildung 27: Vergleich der in den CFD-Modellen benutzten Geometrien mit einem Photo eines Wabenträgers.

Die „detaillierte Geometrie“ des zweiten Modells wurde ausgehend von einem Photo der Stirnseite des Wabenträgers entwickelt (Abbildung 28). Hierzu wurde mit Hilfe eines Graphikprogramms das Photo in ein schwarz/weiß Bild konvertiert, und daraus wurden Bilder mit verschiedenen Auflösungen generiert.

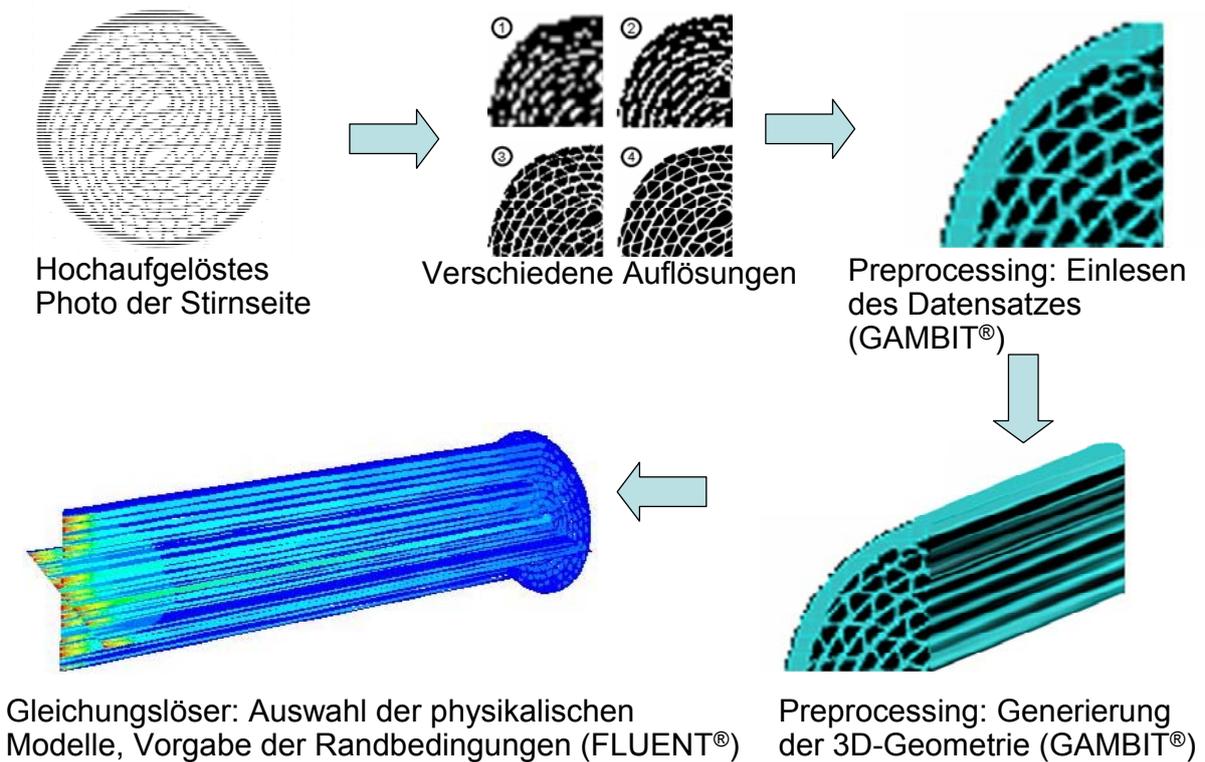


Abbildung 28: Vorgehensweise der Geometrierstellung für das Modell „detaillierte Geometrie“.

Das aus dem Photo abgeleitete Bild wurde in einen binären Datensatz und dann in ein für den Preprocessor (GAMBIT®) lesbares Format umgewandelt. Nach dem Einlesen erhält man ein zweidimensionales Abbild der Stirnseite des Wabenträgers. Dieses wird kopiert, und durch Verbinden der beiden Stirnseiten wird ein Volumen erhalten, welches anschließend strukturiert vernetzt wurde.

#### 4.6.2 Simulationsergebnisse – Strömungsfeld

Für die CFD-Simulation wurde das in FLUENT® zur Verfügung stehende Modell für laminare Strömung ausgewählt. Als Fluid wurde Luft verwendet. Der Volumenstrom wurde in einem Bereich von 10 bis 1250 l/h variiert, entsprechend einer GHSV von 130 bis 16340 h<sup>-1</sup>.

Das Modell „detaillierte Geometrie“ wurde um die Modellierung der Strömung vor bzw. nach der Wabe, also um den An- und den Abströmbereich erweitert. Es wurde das Standard k-ε-Modell zur Beschreibung der Fluidodynamik verwendet. Bei der vorgegebenen Leerrohrgeschwindigkeit von 0,15 m/s liegen die Reynoldszahlen bei den unterschiedlich großen Kanälen zwischen 2 und 120. Durch die nicht zu vernachlässigende Dicke der Kanalwände kommt es vor der Wabe aufgrund des Staudrucks zu einer Ausrichtung des Strömungsfeldes. Es ist deutlich eine höhere Geschwindigkeit

in den beiden großen Kanälen der Wabe zu erkennen. Der durch die Wabe verursachte Druckverlust liegt bei den genannten Bedingungen bei 10 Pa (0,1 mbar).

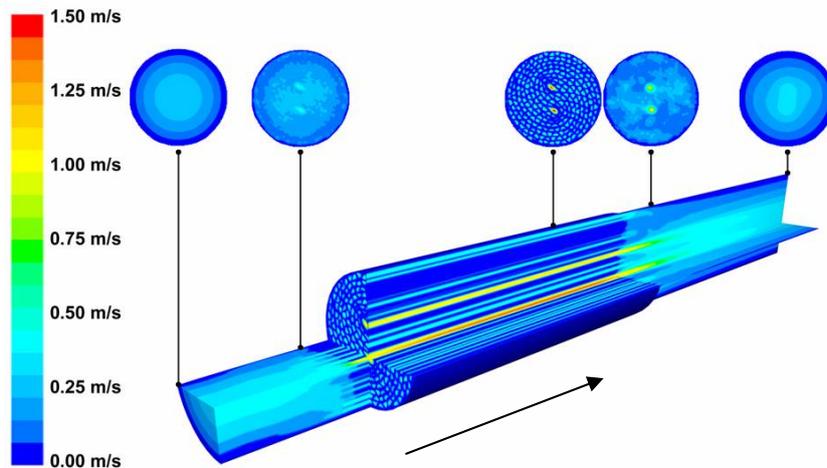


Abbildung 29: Modell „detaillierte Geometrie“ mit Anström- und Abströmbereich.

#### 4.6.3 Simulationsergebnisse – Wärmeabfuhr

Würden das im Reformat enthaltene CO und das Wasser in der Wabe komplett über die WGS-Reaktion zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> abreagieren, würde die hierbei freiwerdende Reaktionsenthalpie zu einer Erhöhung der Gastemperatur um ca. 90 K führen. Um die beiden Modelle bzgl. ihrer Wärmeabfuhereigenschaften zu überprüfen, wurde die Gaseintrittstemperatur auf 300 °C und die Außenmanteltemperatur auf 210 °C gesetzt. Bei den Simulationen wurde ein Gasvolumenstrom am Eintritt der Wabe von 1.000 l/h als Kolbenströmung vorgegeben. Als Fluid wurde eines mit der Modellgaszusammensetzung aus Anhang A.2. verwendet. Die Stoffdaten wurden bis auf die Wärmeleitfähigkeit des Wabenträgermaterials der Stoffdatenbank von FLUENT® entnommen. In dem Modell „abstrahierte Geometrie“ muss die Wandstärke zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Kanäle (200 µm) vorgegeben werden. Es wurde das in FLUENT® zur Verfügung stehende Modell zur Beschreibung laminarer Strömungsbedingungen verwendet. Die Wärmeabfuhr im Modell „abstrahierte Geometrie“ ist im Gegensatz zum Modell „detaillierte Geometrie“ sehr gering.

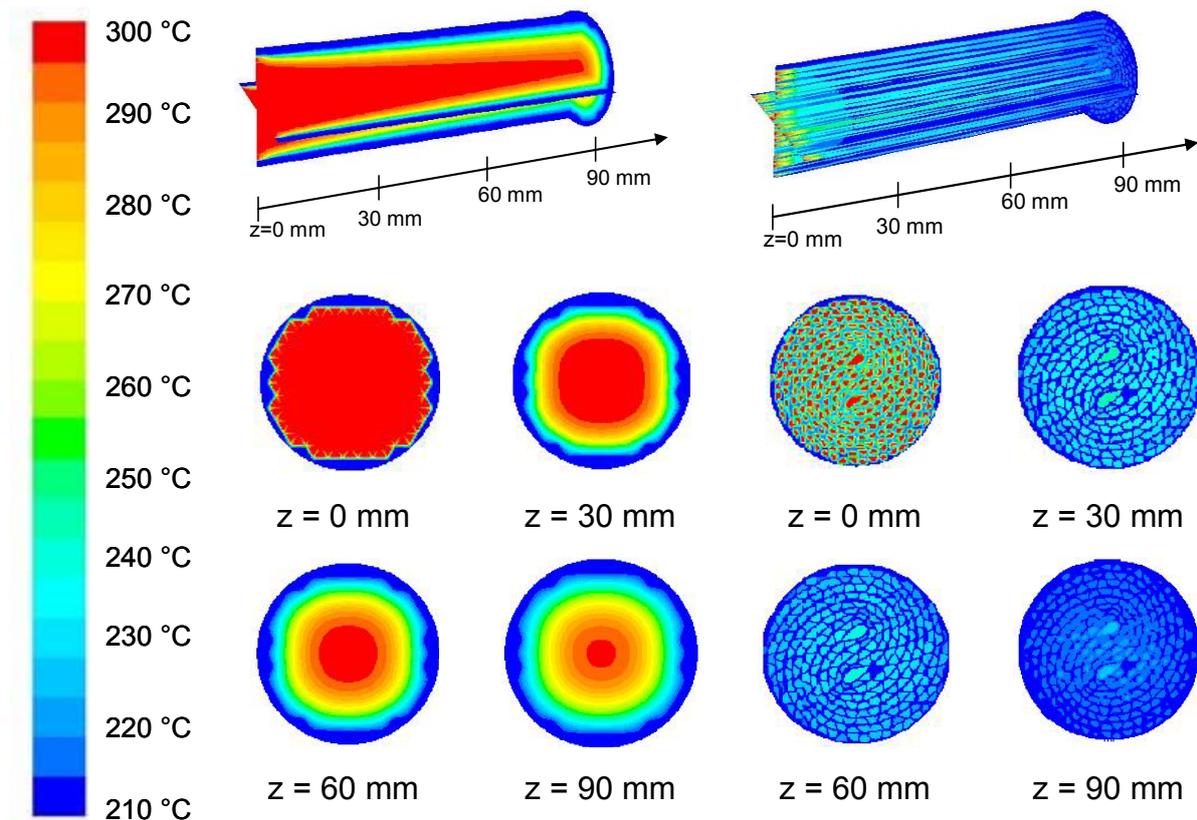


Abbildung 30: Vergleich der Wärmeabfuhrigenschaften der beiden Modelle, links „abstrahierte Geometrie“, rechts „detaillierte Geometrie“.

Die stark unterschiedliche Wärmeabfuhr in den beiden Modellen kann bei näherer Betrachtung der Geometrie verstanden werden. Wie schon in Kapitel 4.6.1 dargestellt, wurde die Stirnfläche der Kanäle beim Modell „abstrahierte Geometrie“ mit Dreiecken angenommen. Die Kanalwände besitzen keine geometrische Wandstärke. Für die Berechnung des Wärmetransports kann den „virtuellen“ Wänden eine Wandstärke zugeordnet werden. Diese wird nur für die Berechnung des radialen Wärmetransports berücksichtigt. Es gibt somit keinen Wärmetransport in axialer Richtung. Beim Modell „detaillierte Geometrie“ gibt es eine geometrische Wandstärke, der Wärmetransport findet deshalb vorzugsweise aufgrund der etwa 1000 Mal größeren Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials im Vergleich zu der der Gasphase entlang der Wände statt.

## 5 Simulation: Kopplung der beiden CO-Entfernungsstufen

*Im Folgenden werden die Auswirkungen verschiedener Varianten der Temperaturführung bei der WGS- und bei der Methanisierungs-Stufe auf die benötigten Reaktorlängen und auf die Produktgaszusammensetzungen betrachtet. Hierzu wurden, unter Verwendung der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter, Modellrechnungen durchgeführt.*

Bei der Auslegung der Isothermreaktoren wurde davon ausgegangen, dass die freiwerdende Reaktionsenthalpie ideal abgeführt werden kann, d.h. dass die axialen Temperaturverläufe aller Kanäle des Wabenreaktors identisch sind und es in den Kanälen und in der Wabe keine radialen Temperaturgradienten gibt. Des Weiteren wird eine homogene Katalysatorbeschichtung der Kanalwand zugrunde gelegt. Die Kanalquerschnittsfläche wird als kreisförmig angenommen. Mit den vorgenommenen Annahmen sind die Temperatur-, Druck-, und Konzentrationsverläufe für alle Kanäle unter der Voraussetzung, dass die jeweilige Verweilzeit gleich ist, identisch. Die Menge an Katalysator, die sich in einem Kanal befindet, wird durch die Katalysatorbeladung  $S_{Kat}^m$  ausgedrückt.

Diese wird als Quotient aus aufgebrauchter Katalysatormasse und freiem Kanalvolumen definiert. Die Schichtdicke der Katalysatorbeschichtung soll 50  $\mu\text{m}$  betragen. Die Dichte der Katalysatorschicht soll gleich der der in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Katalysatortabletten (ca. 3000  $\text{kg}/\text{m}^3$ ) sein.

$$S_{Kat}^m = \frac{m_{Kat,Wabe}}{V_{Leerraum,Wabe}} = \frac{m_{Kat,Wabe}}{\psi \cdot A_{Wabe} \cdot L_{Wabe}} = \frac{m_{Kat,Kanal}}{V_{Kanal}} \quad \text{Gl. 23}$$

Der freie Durchmesser des Kanals  $d_{Kanal}$  beträgt für beide Reaktionsstufen 1 mm. Als weitere Randbedingung wird die Strömungsgeschwindigkeit am Eintritt des WGS-Reaktors auf 0,5 m/s bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 200 °C festgelegt. Zur Beschreibung des Reaktors wird das Modell eines idealen Strömungsrohrreaktors angewendet. Diese Annahme ist über die Größe der Bodenstein-Zahl der Kanalströmung  $Bo_{Kanal} \gg 100$  gerechtfertigt (Abbildung 25). In Tabelle 11 sind die der Reaktormodellierung zugrunde gelegten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 11: Der Reaktormodellierung zugrunde gelegte Parameter.

Kanaldurchmesser $d_{\text{kanal}}$ in mm	1
Strömungsgeschwindigkeit in m/s	0,5 (bei 200°C)
Betriebsdruck in bar	1
Katalysatorbeladung $S_{\text{Kat}}^m$ in $\text{kg}/\text{m}^3$ **	500

\*\* WGS:  $m_{\text{Kat}} = m_{\text{Cu/ZnO}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Methanisierung:  $m_{\text{Kat}} = m_{\text{Ru}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Als Katalysatoren werden die in dieser Arbeit getesteten kommerziellen Katalysatoren Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die WGS-Shift und Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die selektive CO-Methanisierung betrachtet. Deren Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit den in dieser Arbeit verwendeten mathematischen Ansätzen und den experimentell bestimmten kinetischen Parametern beschrieben. Für die WGS-Stufe wird der Ansatz nach Moe, mit den in [29] ermittelten und gelisteten kinetischen Parametern, und für die Methanisierungsstufe das Differenzialgleichungssystem aus [30], mit den dort ermittelten Parametern, verwendet.

## 5.1 Isothermreaktoren

Bei der Modellierung der Isothermreaktoren wird davon ausgegangen, dass die Temperaturen in der WGS- und in der Methanisierungsstufe gleich sind, wodurch auf einen Wärmeübertrager zwischen den beiden Reaktoren verzichtet werden kann. Der unterste Wert des relevanten Temperaturbereichs ergibt sich aus dem Umstand, dass die Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren erst ab einer Temperatur von 200 °C eine ausreichende Aktivität besitzen, der obere durch die thermische Stabilität des Katalysators, die sich direkt auf die Standzeit auswirkt. Der maximal erreichbare Umsatz der WGS-Reaktion ist im betrachteten Temperaturbereich durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert. Als Abbruchkriterium für die Simulationen der Isothermreaktoren für die WGS-Reaktion wurde das Erreichen der Kurve der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute bei der jeweiligen Reaktionstemperatur verwendet (siehe Kapitel 4.1.1).

Der durch dieses Abbruchkriterium erreichbare Umsatz unterscheidet sich im betrachteten Temperaturbereich von dem des Gleichgewichtsumsatzes um 3 bis 4 Prozentpunkte (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der erreichbaren Umsätze in der WGS-Stufe beim Erreichen der Kurve maximaler Umsatzgeschwindigkeit und beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts.

	$\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	$\vartheta = 270 \text{ }^\circ\text{C}$
Umsatz* in %	95	86
Max. Umsatz** in %	98	90

\* Umsatz beim Erreichen der Kurve maximaler Umsatzgeschwindigkeit

\*\* Umsatz beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts

Die Methanisierungsreaktion wird bis zum Erreichen der für die PEM-Brennstoffzelle geforderten 20 ppm CO im trockenen Prozessgas betrieben. In Abbildung 31 sind die mit den in Tabelle 11 gelisteten Annahmen berechneten Reaktorlängen dargestellt. Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt die für die WGS-Stufe benötigte Reaktorlänge exponentiell mit der Temperatur ab. Wegen der thermodynamischen Limitierung der WGS-Reaktion nimmt dort allerdings der erreichbare Umsatz ebenfalls mit zunehmender Temperatur ab, was zur Folge hat, dass in der Methanisierungsstufe mehr CO umgesetzt werden muss, um die geforderte CO-Konzentration im Produktgas zu erreichen. Hierdurch kommt es zu einer Zunahme der benötigten Reaktorlänge in der Methanisierungsstufe. Dieser Effekt wird allerdings durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund höherer Reaktoreingangstemperaturen überkompensiert.

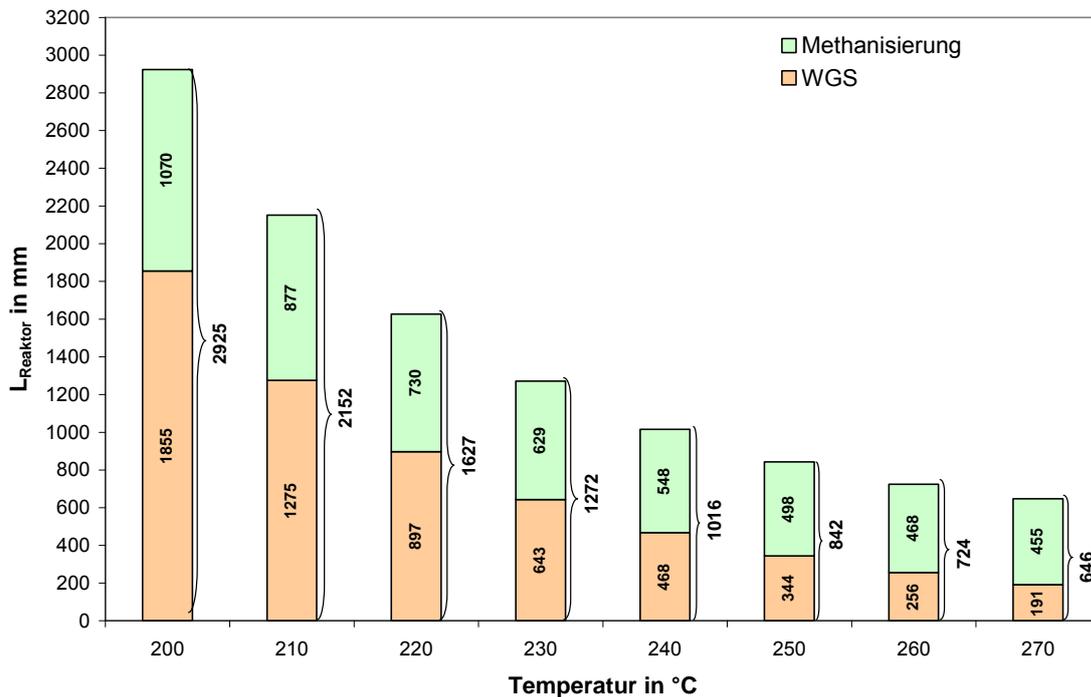


Abbildung 31: Benötigte Reaktorlängen der WGS- und der Methanisierungsstufe für die Brenngaskonditionierung. Reaktionsbedingungen:  $p = 1$  bar,  $y_{\text{CO},0} = 9,24$ ,  $y_{\text{CH}_4,0} = 0,48$ ,  $y_{\text{CO}_2,0} = 7,36$ ,  $y_{\text{H}_2,0} = 55,56$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O},0} = 27,36$  (jeweils %), siehe Tabelle 11. Abbruchkriterien: WGS-Stufe: Erreichen der Kurve der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute, Methanisierungsstufe: Erreichen von  $y_{\text{CO,trocken}} = 20$  ppm.

Der Einfluss des Temperaturniveaus auf die trockene Produktgaszusammensetzung ist in Abbildung 32 dargestellt. Der Unterschied der Wasserstoffkonzentration zwischen der niedrigsten (200 °C) und der höchsten (270 °C) Temperatur ist mit 1 Prozentpunkt verhältnismäßig gering (Abbildung 32). Die leichte Stoffmengenabnahme beim Übergang von einer niedrigen zu einer höheren Temperatur hat einen nur noch geringen Einfluss. Die Einbuße an Wasserstoff bei 270 °C gegenüber 200 °C wird überproportional durch einen ca. 4,5-fach kürzeren Reaktor ausgeglichen, wodurch der Druckverlust etwa im gleichen Verhältnis abnimmt (Abbildung 33). Bei einer Betriebstemperatur von 260 °C wird ein Minimum des Druckverlusts in der Methanisierungsstufe durchlaufen. Zwar ist die Reaktorlänge gegenüber der bei einer Betriebstemperatur von 270 °C etwas größer, aber aufgrund der mit der Temperatur ansteigenden dynamischen Viskosität, die den Druckverlust proportional beeinflusst, steigt dieser beim Übergang zu der höheren Temperatur wieder an. Der Druckverlust im WGS-Reaktor nimmt dagegen monoton mit zunehmender Temperatur ab.

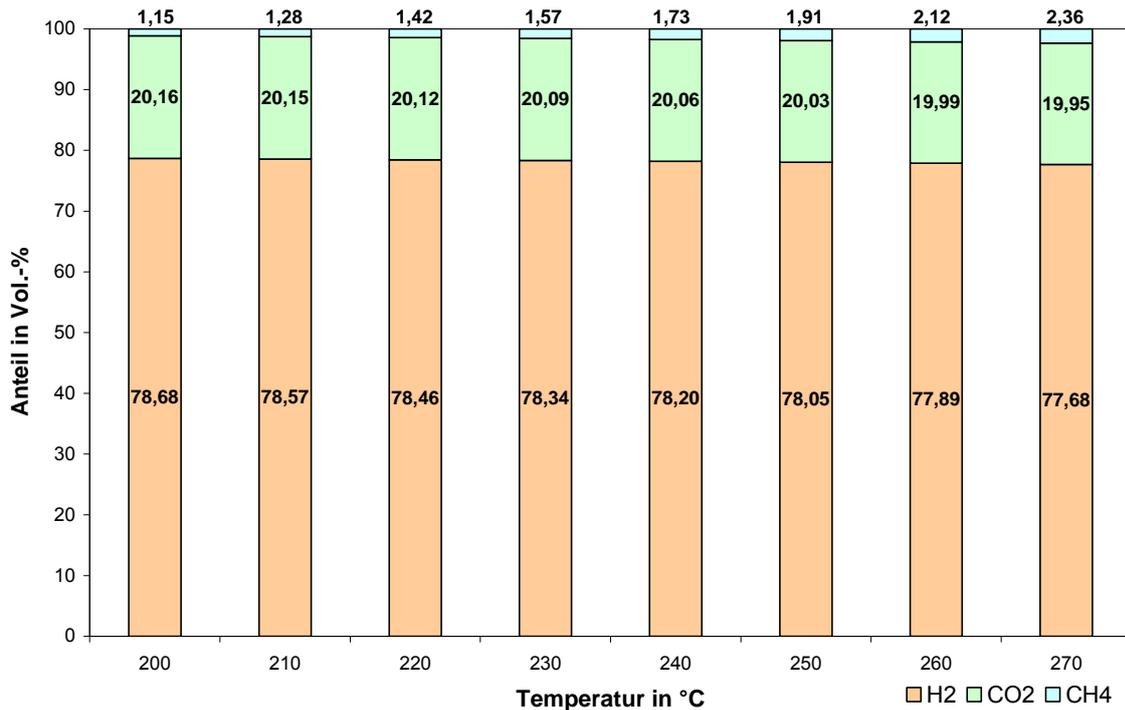


Abbildung 32: Zusammensetzung des trockenen Produktgases nach der Methanisierungsstufe in Abhängigkeit der Temperatur. Die CO-Konzentration ist jeweils mit 20 ppm fixiert.

Weil bei 260 °C und bei 270 °C der Druckverlust annähernd gleich ist, aber mit abnehmender Reaktionstemperatur die Standzeit des Katalysators wegen verringerter Rekrystallisations- und Sintervorgänge zunimmt und sich hierdurch für die betrachtete Anwendung eines PEM-Brennstoffzellenheizgerät längere Wartungsintervalle ergeben, ist eine Betriebsführung bei 260 °C, trotz einer etwas größeren Reaktorlänge als bei 270 °C, zu bevorzugen. Die Gesamtlänge des Isothermreaktors beträgt bei einer Betriebstemperatur von 260°C ca. 725 mm.

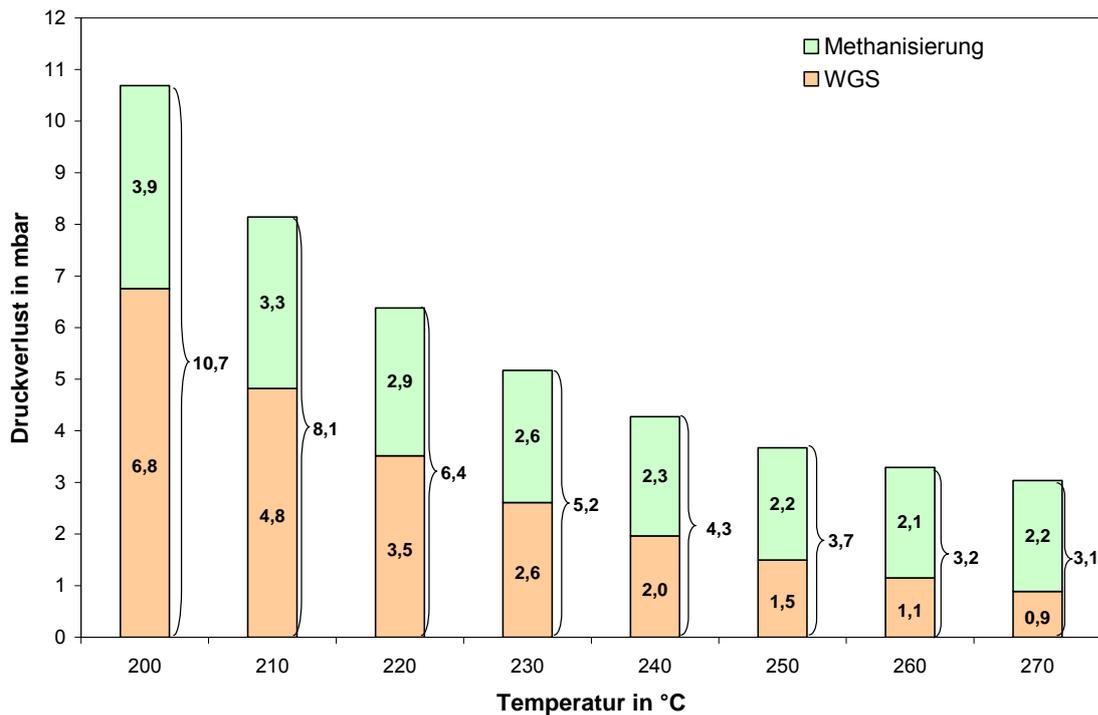


Abbildung 33: Indirekter Einfluss der Reaktionstemperatur (über die resultierende Reaktorlänge) auf den Druckverlust

Die technische Realisierung dieser Reaktionsführung könnte wie in Abbildung 19 *Mitte* und *rechts* dargestellt aussehen.

## 5.2 Adiabate Reaktoren

Der Einsatz adiabater Reaktoren führt zu einer alternativen Temperaturführung. Dadurch, dass die Reaktionsenthalpie nicht aus dem Reaktor abgeführt wird, kommt es zu einer Erhöhung der Prozessgastemperatur. Vorausgesetzt die Zusammensetzung des Reaktionsmediums ist weit genug von der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung entfernt, führt diese Temperaturerhöhung zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei den Modellrechnungen wurde davon ausgegangen, dass das Prozessgas mit einer Temperatur von 200 °C in den Reaktor eintritt. Die Reaktion wird bis zum Erreichen der vom Katalysator maximal tolerierbaren Temperatur von 270 °C betrieben. Daran schließt sich eine Zwischenkühlung des Prozessgases auf 200 °C an. Mit dieser Temperatur tritt das Gas im Fall einer zweistufigen WGS in den zweiten Reaktor ein. Wie aus Abbildung 34 zu entnehmen ist, steigt mit zunehmender Temperatur der erreichbare Gesamtumsatz des WGS-Reaktors. Die maximale erreichbare Endtemperatur der 2. WGS-Stufe ist durch die maximale adiabate Temperaturerhöhung gegeben. Diese liegt im betrachteten Fall bei 41 K.

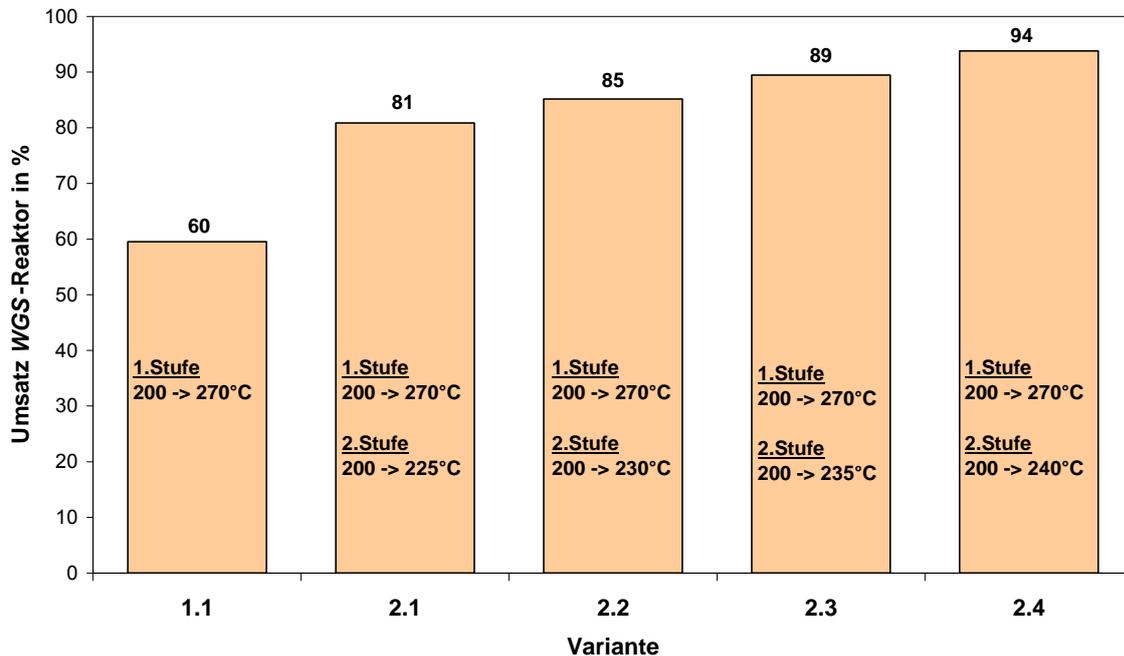


Abbildung 34: Vergleich der erreichbaren Umsätze in einem einstufigen WGS-Reaktor und in einem zweistufigen in Abhängigkeit von der Endtemperatur.

Der im zweistufigen WGS-Reaktor erreichbare Gesamtumsatz ist um 34 Prozentpunkte gegenüber dem einstufigen höher.

In der zweiten WGS-Stufe stellt sich die Frage nach der geeigneten Abbruchtemperatur. Im Prinzip könnte wie schon oben erwähnt die Reaktion bis zum Erreichen der maximalen adiabaten Temperaturerhöhung betrieben werden. Allerdings stellt sich diese erst beim Erreichen der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration ein, wobei wegen des abnehmenden CO-Anteils im Prozessgas die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Null und die erforderliche Reaktorlänge gegen unendlich streben müsste.

Bei den Modellrechnungen wurde festgelegt, dass die Gaseintrittstemperatur der Methanisierungsstufe gleich der Austrittstemperatur der zweiten WGS-Stufe ist, wodurch auf einen Wärmeübertrager zwischen den beiden Reaktoren verzichtet werden kann. Als Abbruchkriterium für die Berechnung der Länge der Methanisierungsstufe wurde wieder eine CO-Endkonzentration von 20 ppm CO im trockenen Prozessgas gewählt. Die hinsichtlich einer möglichst kurzen Reaktorlänge optimale Endtemperatur in der zweiten WGS-Stufe liegt bei 235°C (siehe Abbildung 35). Die sich bei dieser Konfiguration ergebende Reaktorlänge beträgt ca. 1300 mm.

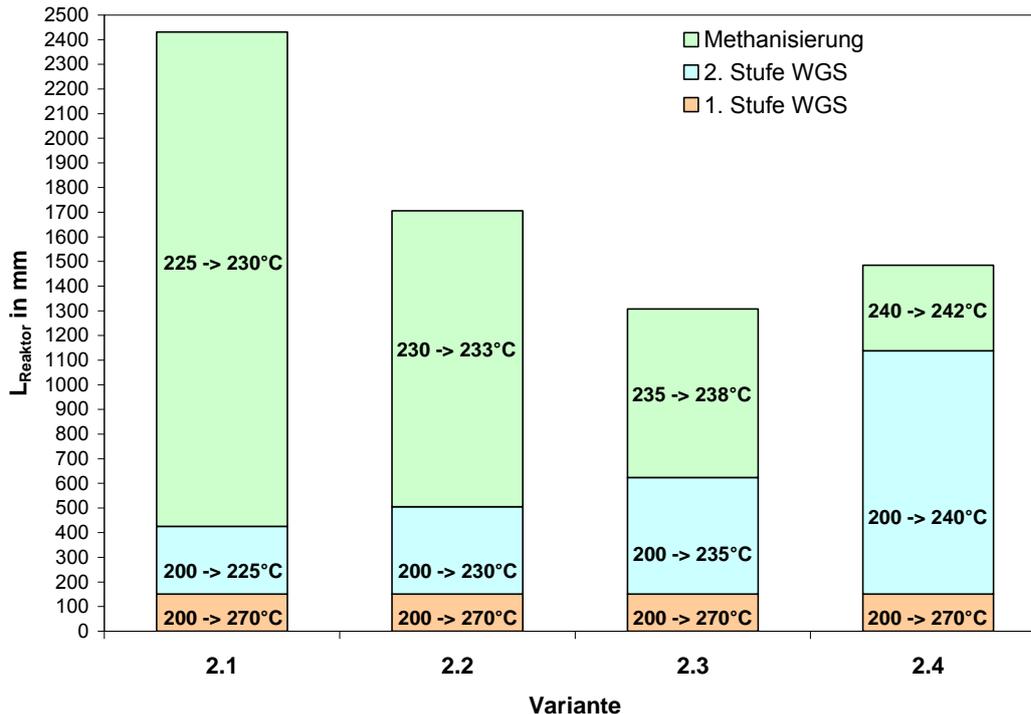


Abbildung 35: Einfluss der Endtemperatur der zweiten WGS-Stufe bei einer adiabaten Reaktionsführung mit jeweiliger Zwischenkühlung auf die Gesamtlänge der CO-Entfernungseinheit.

Diese Reaktionsführung könnte durch einen Hordenreaktor, wie er in Abbildung 19 links dargestellt ist, realisiert werden.

### 5.3 Optimale Temperaturführung

Unter der optimalen Temperaturführung des WGS-Reaktors soll hier ein Reaktor verstanden werden, der bei einem noch technisch sinnvollen maximalem Umsatzgrad die kleinste Baulänge besitzt. Als Referenz für den maximal erreichbaren Umsatzgrad, soll der Isothermreaktor bei 200°C aus Kapitel 5.1 dienen. Die höchste Umsatzgeschwindigkeit wird im Isothermreaktor bei 270 °C erreicht.

In den Reaktor mit der optimalen Temperaturführung tritt deshalb das Gas mit 270 °C ein und wird isotherm gekühlt bis zum Erreichen der Kurve der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Daran schließt sich eine sukzessive Absenkung der Temperatur entlang der Kurve der maximalen Umsatzgeschwindigkeit bis zum Erreichen der Endtemperatur von 200 °C an (Abbildung 36).

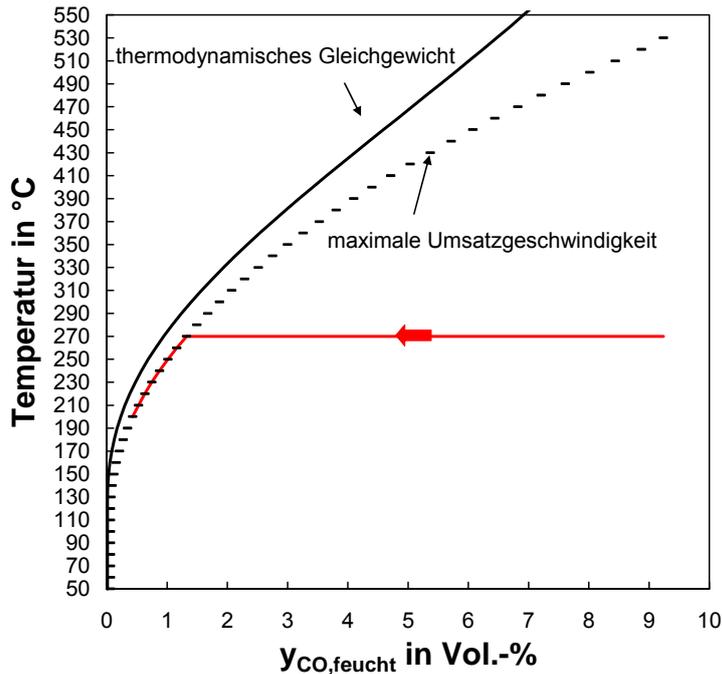


Abbildung 36: Optimale axiale Temperaturführung des WGS-Reaktors.

Hypothetisch kann ein solcher Reaktor durch eine Aneinanderreihung von zunächst einem und dann sehr vielen Isothermreaktoren mit entsprechenden Temperaturen zum Aufprägen des Temperaturprofils aufgefasst werden. Aufgrund des apparativ hohen Aufwands hat der optimale Reaktor keine Relevanz für die Praxis, kann aber zur Bewertung von anderen Lösungen dienen.

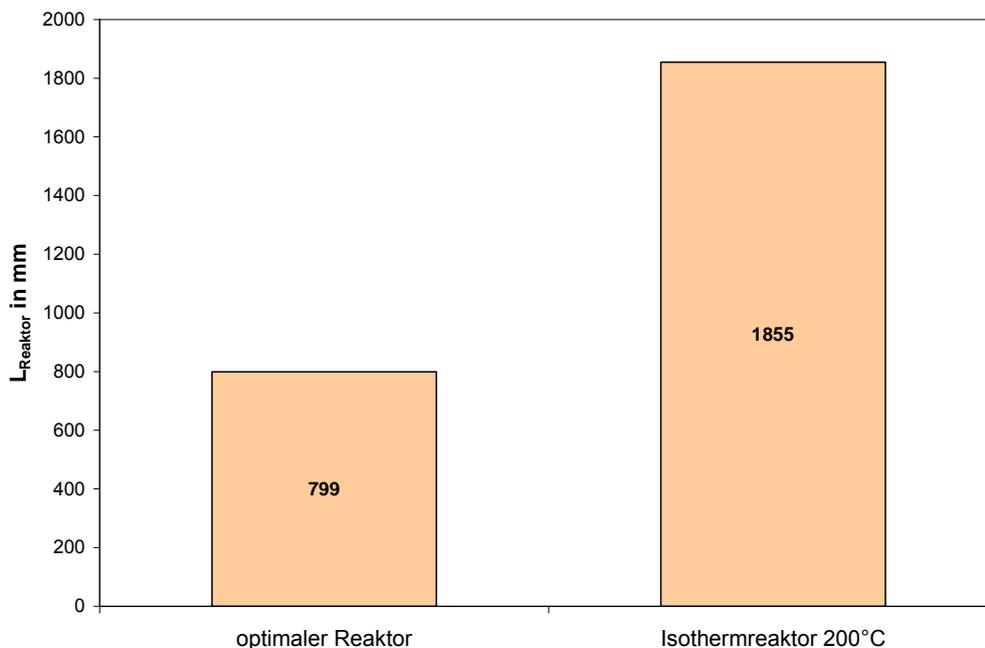


Abbildung 37: Vergleich der Reaktorlängen des optimalen und des Isothermreaktors bei gleichem Umsatzgrad.

Abbildung 37 zeigt, dass der Reaktor mit der optimalen Temperaturführung bei gleichem Umsatzgrad von 0,95 2,3 Mal kürzer ist als der Isothermreaktor (200 °C).

## 5.4 Bewertung der Reaktoren

Der Reaktor mit der optimalen Temperaturführung erscheint auf den ersten Blick eine interessante Optimierungsoption, um den maximalen Umsatz zu erreichen. Bei genauer Betrachtung stellt sich allerdings heraus, dass der verfahrenstechnische Aufwand zur Realisierung in keinem sinnvollen Verhältnis zur dadurch zusätzlich erreichbaren Wasserstoffkonzentration steht. Die erreichbare Wasserstoffkonzentration im trockenen Prozessgas ist beim Isothermreaktor (260 °C) nur etwa einen Prozentpunkt (0,79) niedriger. Die notwendige Reaktorlänge des Isothermreaktors ist gerade mal ein Drittel des Reaktors mit der optimalen Temperaturführung, wodurch der verursachte Druckverlust ebenfalls nur ein Drittel beträgt.

Die Reaktorlänge des am besten geeigneten Isothermreaktors (260°C) liegt etwa bei der Hälfte des besten adiabaten Reaktors (Variante 2.3) (725 mm im Vergleich zu 1300 mm). Die jeweils erreichbaren Produktgaszusammensetzungen unterscheiden sich nur marginal. Der Unterschied liegt in der Größenordnung der Rechengenauigkeit.

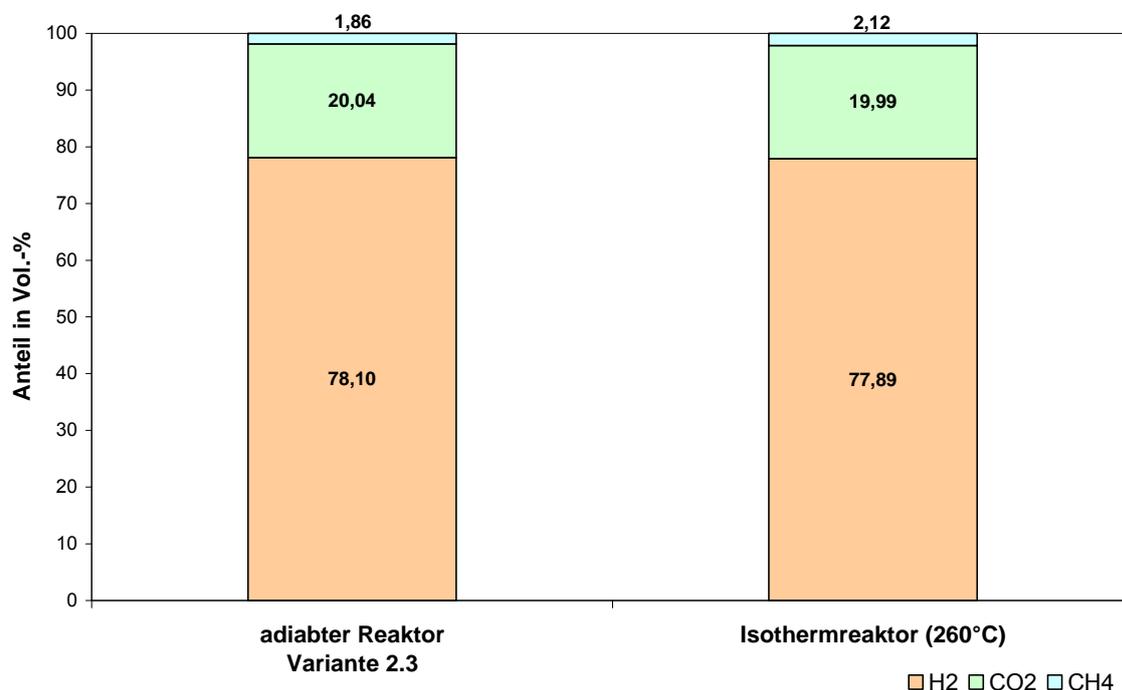


Abbildung 38: Vergleich der Produktgaszusammensetzungen (trocken) des am besten geeigneten Isothermreaktors und des adiabaten Reaktors. Die CO-Konzentration ist 20 ppm.

Für die betrachtete Anwendung einer CO-Entfernungseinheit innerhalb der Brenngaskonditionierung einer PEM-Brennstoffzellenheizung sind sowohl der adiabate als auch der Isothermreaktor geeignet. Der Isothermreaktor ist schon wegen des geringeren verfahrenstechnischen Aufwands – es ist keine Zwischenkühlung notwendig – gegenüber dem adiabaten Reaktor zu favorisieren. Mit Hilfe der Metallwabenträgern lässt sich ein näherungsweise isothermer Reaktor mit vertretbarem Aufwand realisieren (siehe Kap. 4.1.2). Durch Erhöhung der Anzahl der Reaktionsrohre (Katalysatorwaben) kann der Reaktor an eine beliebig hohe Leistung angepasst werden.

## 6 Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, Möglichkeiten zur Druckverlustreduzierung im Brenngaskonditionierungsteil eines stationären PEM-Brennstoffzellenheizsystems aufzuzeigen. In diesem Zusammenhang sollte das Potential metallischer Wabenträger näher untersucht werden.

### Katalysatorauswahl

Es wurden metallische Katalysatorwaben mit den in einer Vorauswahl gefundenen Systemen  $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/Ru/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  auf ihr CO-Umsatzverhalten bei den Betriebsbedingungen eines Brennstoffzellenheizsystems untersucht. Es zeigte sich, dass der  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator die höchste CO-Umsatzaktivität bei einer gleichzeitig sehr hohen Selektivität bzgl. der WGS-Reaktion aufweist. Trotzdem hat dieses System noch Potential für eine weitere Aktivitätssteigerung durch katalysatortechnische Optimierungsarbeiten. Ein Nachteil ist die notwendige Aktivierung des  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators vor dem Einsatz, diese ist allerdings auch bei den zusätzlich in's Gespräch gebrachten Gold-Katalysatoren notwendig. Für die industrielle Anwendung gibt es vorreduzierte und stabilisierte  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, wodurch eine Vorbehandlung des Katalysators im System entfallen würde [10]. Dem pyrophoren Verhalten des heißen Katalysators beim Kontakt mit Luftsauerstoff, womit beim An- und Abfahren des PEM-Brennstoffzellenheizsystems zu rechnen ist, kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie dem Inertisieren des Systems mit unreformiertem Erdgas entgegengewirkt werden. Eine aussichtsreiche Alternative zu  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  könnte  $\text{Pt/Ru/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sein.

### Potential metallischer Waben

Im Vergleich mit herkömmlichen Katalysatorschüttungen kann bei Wabenreaktoren mit einem um ein bis zwei Größenordnungen tiefer liegenden Druckverlust bei gleicher Schütthöhe gerechnet werden (bei gleichem Oberflächen- zu Volumenverhältnis).

Weitere Vorteile der metallischen Katalysatorwaben liegen in der besseren Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der Geometrie des Katalysatorträgers kann die Reaktionswärme, die in der Katalysatorschicht frei wird, schnell und effektiv durch das Wabenmaterial abgeführt werden. Durch Optimieren der Kanaldurchmessergrößen und Verwendung besser leitender Materialien ist eine weitere Effizienzsteigerung zu erwarten. Allein durch den Ersatz des verwendeten Wabenmaterials durch Kupfer, wird die effektive Wärmeleitfähigkeit um 2 bis 3 Größenordnungen gesteigert.

Hinsichtlich der Temperaturführung bietet die geometrische Struktur der Waben auch Vorzüge. So lassen sich verschiedene Wärmeübertragerkonfigurationen, wie z.B.

Rohrbündelwärmeübertrager, Mantelkühlung oder Hordenkühlung, mit relativ wenig Aufwand in den Reaktor integrieren.

Beim Einsatz metallischer Wabenträger ist darauf zu achten, dass eine schmale Verteilung der Wabenkanaldurchmesser vorliegt, da die Gasverweilzeiten in allen Kanälen möglichst gleich sein sollten, um einen hohen Umsatzgrad realisieren zu können.

### **Reaktionsführung**

Um verschiedene Temperaturführungen entlang des Reaktors miteinander vergleichen und bewerten zu können, wurden verschiedene Varianten basierend auf experimentell ermittelten Reaktionskinetiken simuliert. Dadurch, dass die Temperatur am Ausgang des WGS- und am Eingang des Methanisierungsreaktors gleich gehalten wurde, konnte auf einen Wärmeübertrager zwischen den Reaktoren verzichtet werden. Für die Simulationen wurden die Reaktormodelle für den WGS- und den Methanisierungsreaktor miteinander gekoppelt. Bei gleichen Randbedingungen wurden die Reaktorlängen und die Produktgaszusammensetzungen von isothermen, adiabaten und „optimalen“ (der Reaktionskinetik angepasste Temperatur) Betriebsweisen unterschiedlicher Temperaturniveaus miteinander verglichen.

Aufgrund der Simulationsergebnisse wird unter Berücksichtigung der Einsatzbereiche der Katalysatoren und der erreichbaren Wasserstoffkonzentration im Produktgas eine isotherme Betriebsweise beider Reaktoren zwischen 240 und 260°C vorgeschlagen. Letzteres Temperaturniveau bietet den Vorteil eines um ca. 30 % reduzierten Reaktorvolumens. Dabei ist allerdings noch zu untersuchen, inwieweit die Katalysatorstandzeit durch die höhere Temperatur beeinträchtigt wird. Die in aktuellen Brennstoffzellensystemen eingesetzten Reaktoren werden bei 240 °C betrieben [2]. Der Gesamtdruckverlust liegt im vorgeschlagenen Betriebsbereich bei weniger als 4 mbar für die gesamte CO-Entfernungseinheit.

### **Schlussfolgerung**

Metallische Wabenreaktoren stellen durch den sehr geringen Druckverlust für die betrachtete Anwendung eine interessante Alternative zu herkömmlichen Katalysatorschüttungen dar. Durch ihren Einsatz kann auf eine Kompression des Prozessgases verzichtet werden. Hierdurch verringert sich der parasitäre Energieverbrauch, und somit steigt der Gesamtwirkungsgrad des PEM- Brennstoffzellenheizsystems.

Durch den Einsatz von metallischen Wabenreaktoren, die mit  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator für die WGS-Reaktion beschichtet sind, ist es möglich, auf die HTS-Stufe zu verzichten. Hierdurch kann auf einen Reaktor und auf einen Wärmeübertrager verzichtet werden. Die Austrittstemperatur des WGS-Reaktors liegt im Betriebsfenster des für die Feinreinigung eingesetzten Methanisierungs-Katalysators, wodurch nochmals auf einen Wärmeübertrager verzichtet werden kann.

## 7 Tagungsbeiträge

<b>Titel</b>	<b>Tagung</b>	<b>Autoren</b>
Potential von metallischen Wabenreaktoren zur Reinigung von Wasserstoff für eine PEM-Brennstoffzellenanwendung	Process Net Jahrestagung, 16-18.10.2007, Aachen	M. Wolf , G. Worringer, R. Reimert
Optimierung der Brenngaskonditionierung für eine PEM-Brennstoffzelle	Fachtagung Brennstoffzelle, 27/28.05.2008, Braunschweig	M. Wolf, G. Worringer, R. Reimert
Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für eine stationäre PEM-Brennstoffzelle	The fuel cell-8th forum for producers and users, 29./30. 09. 2008, Paris	G. Worringer, M. Wolf, R. Reimert
Optimisation of the CO-Converter for a PEM Fuel Cell	International gas union research conference (IGRC), 8.-10.10.2008, Stuttgart	M. Wolf, G. Worringer, R. Reimert

## 8 Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Fläche	$L^2$	$m^2$
$c_p$	Isobare spezifische Wärmekapazität	$\frac{1}{m} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{konst}}$	$J/(kg \text{ K})$
d	Durchmesser	L	m
E	Energie	diverse	J
H	Enthalpie	$U + p \cdot V$	J
GHSV	Gas Hourly Space Velocity	$\frac{v \Phi_N}{V_{\text{Reaktion}}}$	1/h
$K_p$	Gleichgewichtskonstante	$\prod_{i=1}^n \left( \frac{P_i}{P_{\text{standard}}} \right)^{v_i}$	-
L	Länge	<i>Basisgröße</i>	m
m	Masse	<i>Basisgröße</i>	kg
n	Stoffmenge	<i>Basisgröße</i>	mol
$R_{S_{j,i}}$	Integrale Reaktorselectivität	$\frac{{}^n \Phi_{j,\text{ein}} - {}^n \Phi_{j,\text{aus}}}{{}^n \Phi_{i,\text{ein}} - {}^n \Phi_{i,\text{aus}}}$	-
T	Temperatur	<i>Basisgröße</i>	K
u	Geschwindigkeit in x-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
U	Innere Energie	$\sum E_i$	J
U	Umsatz, stationär	$\frac{n_0 - n}{n_0}$	-
v	Geschwindigkeit in y-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
V	Volumen	$L^3$	$m^3$
w	Geschwindigkeit in z-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s

x	Raumkoordinate in x-Richtung	L	m
y	Raumkoordinate in y-Richtung	L	m
y <sub>i</sub>	Stoffmengenanteil	$\frac{n_i}{n_{ges}}$	-
z	Raumkoordinate in z-Richtung	L	m

### Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
ε	Porosität des Katalysators	$\frac{V_{Pore,Kat}}{V_{geometr.,Kat}}$	
η	Dynamische Viskosität	$\frac{\tau}{\partial u / \partial y}$	kg/(m s)
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{-E \Phi}{A} \cdot \frac{1}{\frac{dT}{dx}}$	W/(m K)
Λ	Effektive Wärmeleitfähigkeit	$\frac{-E \Phi}{A} \cdot \frac{1}{\frac{dT}{dx}}$	W/(m K)
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	kg/m <sup>3</sup>
τ	Verweilzeit	$\frac{V_R}{V \Phi_{ges}}$	s
τ <sub>mod</sub>	modifizierte Verweilzeit	$\frac{m_{Kat}}{V \Phi}$	(kg s)/m <sup>3</sup>
ϑ	Temperatur	T - 273,15K	°C
<sup>n</sup> Φ	Stoffmengentransportstrom	$\frac{dn}{dt}$	mol/s
<sup>V</sup> Φ	Volumentransportstrom	$\frac{dV}{dt}$	m <sup>3</sup> /s
Ψ	Leerraumanteil	$\frac{V_{leer,Schüttung}}{V_{ges,Schüttung}}$	

## Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Bo	Bodensteinzahl	$\frac{u \cdot L}{D_{ax}}$
Re	Reynoldszahl	$\frac{\rho \cdot u \cdot d}{\eta}$

## Indices

<b>Index</b>	<b>Bedeutung</b>
AK	Aktivkomponente
aus	Austritt
axial	in axiale Richtung
ein	Eintritt
ges	Gesamt
i	Spezies
j	Spezies
Kat	Katalysator
leer	Leerraum
mod	modifiziert
radial	in radiale Richtung

## Abkürzungen

<b>Index</b>	<b>Bedeutung</b>
BZ	Brennstoffzelle
CFD	Computational Fluid Dynamics
DR	Dampfreformer
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry optischen Emissionsspektrometrie
HDS	Hydrierende Entschwefelung (Hydrodesulfurization)
HT	High Temperature
HTS	High Temperature shift

LT	Low Temperature
LTS	Low Temperature Shift
Meth.	Methanisierung
PEM	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
R	Reaktor
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SelMeth.	Selektive Methanisierung
WGS	Watergas Shift

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] „Technische Regeln: Arbeitsblatt G260“  
DVGW, Bonn, Mai 2008.
- [2] Britz, P., Zartenar, N.:  
PEM - Fuel Cell Systems for Residential Applications  
Fuel Cells 2004, 4, No. 4, S. 269-275
- [3] Brune, M., Reimert, R  
Desulfurization of Liquid Fuels via Fractional Evaporation and Subsequent Hydrodesulfurization Upstream a Fuel Cell System  
Ind. Eng. Chem. Res., 44 (25), 2005, S. 9691 – 9694
- [4] E.ON Ruhrgas AG  
Persönliche Mitteilung
- [5] Lloyd, L. ,Ridler, D. E., Twigg, M. V.  
Chapter 6, The Water-Gas Shift Reaction  
2nd edition, Catalyst Handbook, Manson Publishing Ltd., 1996, S. 283-339
- [6] Mond, L., Langer, C.  
British Patent 12, 608 (1888).
- [7] Grenoble, D.C.; Estadt, M.M.; Ollis, D.F.:  
The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction

- J. Catal., 67 (1981), S. 90-102
- [8] Vannice, M. A.:  
Charter 3, Catalytic Activation of Carbon Monoxide on Metal Surfaces  
In: Catalysis-Science and Technology  
Springer-Verlag, Berlin, 1982, S. 140-194.
- [9] Vannice, M. A.:  
The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO Mixtures over the Group VIII Metals; The Catalytic Behavior of Silica-Supported Metals  
J. Catal., 50 (1977), S. 228-236
- [10] Hinrichsen, K.-O., Kochloefl, K., Muhler, M.:  
Volume 6, Chapter 13.12, Water Gas Shift and COS Removal  
Handbook of Heterogeneous Catalysis  
2nd Edition, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, S. 2905 – 2920
- [11] Schulz, A.:  
Selektive Methanisierung von CO in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> zur Reinigung von Wasserstoff unter den Bedingungen einer PEM-Brennstoffzelle  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005
- [12] Karpenko, Alexander:  
Untersuchung der Tieftemperatur Wassertgas-Shift Reaktion über Au/CeO<sub>2</sub> Katalysatoren  
Dissertation, Universität Ulm, 2007
- [13] Kung, M. C.; Costello C.; Kung, H. H.:  
CO oxidation over supported Au catalysts  
Catalysis 17, (2004) 152.
- [14] Persönlich Mitteilung, Hr. Plzak, ZSW Ulm.
- [15] Persönliche Mitteilung, W.C.Heraeus GmbH & Co.KG.
- [16] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N.:  
Chem. Lett, 1987, 405.
- [17] Hutchings, G. J.:  
J. Catal, 96, 1985, S. 292-
- [18] Sakurai, H.; Haruta, M.:  
Appl. Catal. A., 127, 1995, S. 93-

- [19] Sakurai, H.; Haruta, M.:  
Catal. Today, 29, 1996, S. 361-
- [20] Haruta, M.:  
CATTECH, 6, 2002, S. 102
- [21] Wolf, A.; Schütt, F.:  
Appl. Catal. A. 226, 2002, S. 1-
- [22] Schuchmacher, B.; Plzak, V.; Cai, J.; Behm, J.:  
Catal. Lett, 101, 2005, S. 215-
- [23] Li., W.-C.; Comotti, M.; Schüth, F.:  
J. Catal. 237, 2006, S. 190-
- [24] Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A.:  
J. Catal. 158, 1996, S. 354-
- [25] Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Falaras, P; Bourlinos, A;  
Travlos, A:  
Catal. Today, 72, 2002, 51 -
- [26] Sakurai, H.; Ueda, A.; Kobayashi, T.; Haruta, M.:  
Chem. Commun.; 1997, S. 227-
- [27] Tabakova, T.; Idakiev, V.; Andreeva, D.; Mitov, I.:  
Appl. Catal. A, 202, 2000, S. 91-
- [28] Zwischenbericht, Berichtszeitraum 01.10.2006 bis 15.02.2007.
- [29] Zwischenbericht, Berichtszeitraum 16.02.2007 bis 31.12.2007.
- [30] Zwischenbericht, Berichtszeitraum 01.01.2008 bis 31.01.2009
- [31] VDI-Wärmeatlas  
Berechnungsblätter für den Druckverlust  
8. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1997
- [32] VDI-Wärmeatlas  
Berechnungsblätter für Stoffwerte und Zustandsgrößen  
8. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1997
- [33] Groppi, G., Tronconi, E.:

- Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes  
Catalysis Today, 105 (2005), S. 297 – 304
- [34] Groppi, G., Tronconi, E.:  
'High Conductivity' Monolith Catalysts for Gas/Solid Exothermic Reactions  
Chem. Eng. Technol. 25 (2002), S. 743 - 750.
- [35] Produktinformation  
Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH, Wärmetauscher.sxd Version 08.05.04  
<http://www.pofahermsdorf.de/pdf/Waermetauscher.pdf>
- [36] Flumerfelt, R. W., Glover, C. J.:  
Transport Phenomena  
Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry  
Weinheim, Wiley-VCH, 2000. - Online-Ressource
- [37] Eigenberger, G.:  
Volume 3 Chapter 10 Reaction Engineering  
in Handbook of Heterogeneous Catalysis,  
Weinheim, Wiley-VCH, 2008, S. 2081
- [38] Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.:  
Volume 4 Chapter 10.8 Micorstructured Reactors  
in Handbook of Heterogeneous Catalysis,  
Weinheim, Wiley-VCH, 2008, S. 2248 - 2264
- [39] Fluent 6.1 User`s Guide  
Volume 1-3  
Fluent Inc., Lebanon, 2003
- [40] Produktinformation  
Aluchrom Y HF, Material Data Sheet No. 8003  
Krupp VDM, 2001
- [41] Taylor, G.J.:  
Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube  
Proc. R. Soc. 219 A (1953), S. 186 - 203
- [42] Aris, R.:  
On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube  
Proc. R. Soc. 235 A (1956) 1200. S. 67 – 77

## A.1 Analysen der getesteten Katalysatoren

Die Katalysatorbeschichtung der Waben erwies sich als mechanisch sehr stabil. Erst durch Hämmern auf die Wabe konnten geringe Mengen (> 5 mg) der Beschichtung abgelöst werden. Die Proben wurden am Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Materialforschung 1 analysiert. Die Proben wurden in einem Säuregemisch mittels eines Mikrowellendruckaufschlusses in Lösung gebracht. Die mit \* gekennzeichneten Elemente wurden mit der semiquantitativen ICP-OES Multielementanalyse, die mit \*\* gekennzeichneten mit der RFA quantifiziert. Die Analysenergebnisse aus der ICP-OES können aufgrund der nicht angepassten Matrices und Konzentrationen der Kalibrierlösungen mit einem maximalen relativen Fehler von  $\pm 30\%$  behaftet sein. Mit der RFA wurden außerdem in allen Proben S, Cl und Si als Verunreinigung detektiert. Deren Massenanteile liegen zwischen 0,01 und 1,0 %

Tabelle 13: Elementarzusammensetzungen der getesteten WGS-Katalysatoren.

	Gold (Mischprobe)	PtRu_01	PtRu_02	Ru	CuZnO_1	CuZnO_2	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pulver)
	%	%	%	%	%	%	%
<b>Cu*</b>	<b>0,12 ± 0,04</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>13,97 ± 0,65</b>	<b>26,34 ± 0,49</b>	<b>37,87 ± 0,28</b>
<b>Zn*</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>53,24 ± 0,33</b>	<b>39,89 ± 0,79</b>	<b>22,14 ± 0,13</b>
<b>Au*</b>	<b>0,65 ± 0,02</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Pt*</b>	< 0,02	<b>3,47 ± 0,08</b>	<b>1,40 ± 0,07</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Ru*</b>	< 0,02	<b>1,29 ± 0,01</b>	<b>0,22 ± 0,04</b>	<b>9,75 ± 1,08</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Al*</b>	<b>22,48 ± 0,30</b>	<b>11,91 ± 0,33</b>	<b>9,45 ± 0,75</b>	<b>15,57 ± 0,42</b>	<b>4,03 ± 0,42</b>	<b>4,94 ± 0,18</b>	<b>9,21 ± 0,13</b>
<b>Ce*</b>	<b>22,50 ± 0,47</b>	<b>33,96 ± 0,64</b>	<b>34,5 ± 1,11</b>	< 0,02	<b>2,10 ± 0,24</b>	<b>2,47 ± 0,08</b>	<b>0,04 ± 0,003</b>
<b>Ag**</b>	<b>0,55</b>	<b>0,52</b>	<b>0,70</b>	<b>0,26</b>	<b>0,028</b>	<b>0,02</b>	< 0,02
<b>Ba**</b>	<b>0,002</b>	<b>0,008</b>	<b>0,006</b>	<b>0,002</b>	< 0,002	< 0,002	< 0,02
<b>Ca**</b>	<b>0,015</b>	<b>0,021</b>	<b>0,007</b>	<b>0,017</b>	< 0,01	< 0,01	<b>0,014</b>
<b>Co</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	<b>0,026</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>Cr**</b>	<b>0,56</b>	<b>0,30</b>	<b>1,3</b>	<b>0,24</b>	<b>0,018</b>	<b>0,034</b>	< 0,01
	<b>Gold (Mischprobe)</b>	<b>PtRu_01</b>	<b>PtRu_02</b>	<b>Ru</b>	<b>CuZnO_1</b>	<b>CuZnO_2</b>	<b>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pulver)</b>

	%	%	%	%	%	%	%
<b>Fe**</b>	<b>1,8</b>	<b>0,91</b>	<b>3,6</b>	<b>0,82</b>	<b>0,034</b>	<b>0,054</b>	<b>0,19</b>
<b>Hf**</b>	< 0,003	<b>0,16</b>	< 0,003	< 0,003	< 0,002	< 0,002	< 0,002
<b>K**</b>	< 0,005	<b>0,016</b>	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,01	<b>0,086</b>
<b>Mg**</b>	<b>0,025</b>	<b>0,24</b>	<b>0,036</b>	<b>0,011</b>	<b>0,005</b>	<b>0,006</b>	<b>0,006</b>
<b>Mn**</b>	<b>0,013</b>	<b>0,016</b>	<b>0,013</b>	0,013	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>Na**</b>	<b>0,034</b>	<b>0,072</b>	<b>0,026</b>	<b>0,043</b>	<b>0,016</b>	<b>0,018</b>	<b>0,037</b>
<b>Ni**</b>	<b>0,58</b>	<b>0,53</b>	<b>0,71</b>	<b>0,026</b>	<b>0,022</b>	<b>0,017</b>	<b>0,005</b>
<b>Pd**</b>	< 0,02	<b>0,046</b>	<b>0,045</b>	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
<b>Ti**</b>	<b>0,009</b>	<b>0,015</b>	< 0,01	<b>13,3</b>	<b>0,004</b>	<b>0,004</b>	< 0,002
<b>V**</b>	<b>0,010</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Y**</b>	< 0,004	<b>0,005</b>	< 0,004	0,006	< 0,004	< 0,004	< 0,004
<b>Yb**</b>	< 0,002	<b>0,009</b>	<b>0,005</b>	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
<b>Zr**</b>	<b>0,008</b>	<b>7,4</b>	<b>7,0</b>	0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005

Die hohen Gehalte an Fe, Cr und Ni deuten auf eine Verunreinigung der Proben durch Stahlpartikel während der Probenahme hin.

## ***A.2 Ableitung der Eduktgas-Zusammensetzung für die WGS-Reaktion***

Für die experimentellen Untersuchungen sowie für die Modellierung des WGS-Reaktor musste die Zusammensetzung eines Eduktgases definiert werden. Die Zusammensetzung wurde generiert, indem ausgehend von den Zusammensetzungen zweier Erdgase, Russland und Nordsee II [1], die jeweilige thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung bei der Dampfreformierung als Funktion der Temperatur berechnet wurde. Für die thermodynamischen Berechnungen wurde von einem S/C-Stoffmengenverhältnis von 3 und von einem Betrieb des Prozesses bei 1 bar ausgegangen. Bei diesen Betriebsbedingungen wird die höchste Wasserstoffausbeute bei einer Temperatur von ca. 700°C erreicht.

Für die Zusammensetzung des Modellgases wurden nur die Hauptkomponenten der beiden Reformatgase berücksichtigt und arithmetisch gemittelt. Trotz Vernachlässigung der Spurenkomponenten kann die reale Gaszusammensetzung gut beschrieben werden, siehe Tabelle 14.

Tabelle 14: Eduktgaszusammensetzung der WGS im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Reformiertemperatur von 700°C. Die Zusammensetzung des Modellgases ergibt sich als Mittelwert der Hauptkomponenten der Reformatgase der zwei genannten Erdgase.

Komponente	Vol.-%		
	Russland	Nordsee II	Modellgas
H <sub>2</sub> O	27,05	27,56	27,36 ±0,23
CH <sub>4</sub>	0,50	0,46	0,48 ±0,01
N <sub>2</sub>	0,13	0,22	---
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,20E-7	5,56E-7	---
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,25E-12	2,79E-12	---
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,64E-17	1,35E-17	---
CO <sub>2</sub>	7,18	7,53	7,36 ±0,18
H <sub>2</sub>	55,97	54,95	55,56 ±0,51
CO	9,17	9,27	9,24 ±0,05

Die Vorgehensweise wurde ausführlich in [29] dargestellt.

### **A.3 Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Kanalwand des Wabensträgers**

Aus der Auswertung des Photos der Stirnseite der mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Wabe (Abbildung 28) ergibt sich eine mittlere Wandstärke der Wabe von 200 µm. Die Wandstärke setzt sich aus der Dicke der metallischen Folie (50 µm) (Werkstoff: 1.4767) und zweimal der Dicke der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht zusammen. Es ergibt sich somit eine mittlere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke von 75 µm.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der kompletten Kanalwand  $\lambda_{Wand}$  wird von einer ebenen Wand ausgegangen. Die Wärmeleitfähigkeit berechnet sich nach:

$$\lambda_{Wand} = \frac{L_{Wand}}{\left( \frac{2 \cdot L_{Al_2O_3}}{\lambda_{Al_2O_3}} + \frac{L_{Folie}}{\lambda_{Folie}} \right)} \quad (\text{Gl. 24})$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\lambda_{Al_2O_3}$  liegt im betrachteten Temperaturbereich zwischen 25 und 30 W/(m K), die der Edelstahlfolie  $\lambda_{Folie}$  zwischen 12,4 und 13,9 W/(m K) [40]. Mit Gleichung (Gl. 24) berechnet sich die Wärmeleitfähigkeit der kompletten Wand zu 20 W/(m K).