

# **Einfluss von Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen auf ein Brennstoffzellen-Gesamtsystem am Beispiel eines Katalytischen Crackers mit nachgeschalteter PEMFC**

Vom Fachbereich für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau, der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades

**DOKTOR-INGENIEUR**

genehmigte Dissertation

von

Wolfgang Benz

aus

Duisburg

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jan Dirk Herbell

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2005







# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Promotionsstipendiat der *Hans Böckler Stiftung*, wobei die experimentellen Arbeiten an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften / Abt. Maschinenbau, Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik am Lehrstuhl Energietechnik durchgeführt wurden.

Frau Prof. rer. nat. Heinzl, Leiterin des Zentrums für Brennstoffzellentechnik und des Lehrstuhls Energietechnik an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, danke ich herzlich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit sowie für ihre Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Ratschläge, welche die Fertigstellung der Arbeit erst ermöglicht haben.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Herbell bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferates. Des Weiteren möchte ich mich bedanken, dass er anfänglich die Position des Referenten übernommen hatte, bis der nicht besetzte Lehrstuhl für Energietechnik, verursacht durch den Tod von Prof. Dr. rer. nat. Ledjeff-Hey, von Frau Prof. Dr. rer. nat. Heinzl nachfolgend übernommen wurde.

Herrn Prof. Dr. Wiener von der Fachhochschule Schweinfurt, Fachbereich Maschinenbau, welcher als Vertrauensdozent der *Hans Böckler Stiftung* tätig ist, danke ich für die nutzbringenden Ratschläge.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. -Ing. Jürgen Roes für sein außerordentliches Engagement sowie seine konstruktiven Gespräche, welche dazu geführt haben, dass die Arbeit schrittweise konkretisiert wurde.

Außerdem möchte ich mich bei den zahlreichen Studentinnen und Studenten für die Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Großen Dank an die *Hans Böckler Stiftung*, welche durch ihre finanzielle Förderung die Promotion ermöglicht hat.

Meinen Eltern möchte ich danken, da sie mir diesen beruflichen Weg ermöglicht haben.

Größten Dank an meine Frau Silke Benz, welche durch ihre selbstlose Unterstützung und Motivation einen bedeutenden Anteil an dieser Arbeit hat.

Essen, im September 2005

Wolfgang Benz







# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation der Arbeit.....	3
1.2 Aufbau der Arbeit.....	4
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>7</b>
2.1 Der flüssige höhere Kohlenwasserstoff Diesel .....	7
2.2 Die technische Katalyse .....	12
2.2.1 Teilschritte der heterogenen Katalyse .....	12
2.2.2 Adsorption und heterogene Katalyse .....	13
2.2.3 Kinetische Ansätze .....	14
2.3 Edelmetallkatalysatoren für den Einsatz im Katalytischen Cracker.....	16
2.3.1 Trägermaterialien .....	16
2.3.2 Edelmetallkatalysatoren .....	16
2.3.3 Palladium.....	17
2.3.4 Platin .....	17
2.3.5 Palladium-Platin .....	17
2.4 Desaktivierung von Edelmetallkatalysatoren beim Katalytischen Cracker .....	18
2.4.1 Desaktivierung der Aktivkomponente durch Schwefelvergiftung.....	18
2.4.2 Desaktivierung der Aktivkomponente durch Kohlenstoffablagerung .....	20
2.4.3 Desaktivierung der Aktivkomponente durch thermische Beanspruchung .....	21
2.5 Energieerzeugung mit einem Katalytischen Cracker-Gesamtsystem .....	22
2.5.1 Die Wasserstofferzeugung mit einem Katalytischen Cracker.....	22
2.5.2 Die Polymer-Membran-Brennstoffzelle .....	25
2.5.3 Aufbau der PEMFC .....	27
2.5.4 Thermodynamische Betrachtung der PEMFC.....	27
2.5.5 Spannungsverluste.....	30
2.5.5.1 Die reversible Spannungsdifferenz .....	31
2.5.5.2 Die Durchtrittsüberspannung .....	32
2.5.5.3 Die Widerstandsüberspannung.....	33
2.5.5.4 Die Konzentrationsüberspannung.....	33
2.5.6 Bewertung der Brenngasmenge.....	34
<b>3 Prozess-Simulationen eines KC-Gesamtsystems</b> .....	<b>37</b>
3.1 Sensitivitätsanalysen.....	38
3.2 Simulation des KC-Gesamtsystems.....	43
<b>4 Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefel im Katalytischen Cracker</b> .....	<b>51</b>
4.1 Bestimmung der aktiven Katalysator-Oberfläche von Edelmetallkatalysatoren bei KC-Betriebstemperaturen .....	53
4.2 Untersuchung zur Auswirkung von Schwefel auf die Katalysatoraktivität beim Katalytischen Cracken .....	57
4.2.1 Versuchsaufbau.....	58
4.2.2 Versuchsdurchführung .....	61
4.2.3 Experimentelle Untersuchungen .....	68
4.2.3.1 Palladium-Katalysator .....	69
4.2.3.2 Platin-Katalysator.....	74
4.2.3.3 Palladium-Platin-Katalysator.....	75
4.2.3.4 Vergleich der Edelmetallkatalysatoren.....	77
4.2.3.5 Diskussion über die erste Messung einer Messreihe .....	82
4.2.3.6 Fehlerdiskussion über die Einschätzung der ermittelten Katalysatoraktivitäten.....	83

4.3	Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefel auf die Wasserstoffselektivität beim Katalytischen Cracken.....	85
4.3.1	Versuchsaufbau.....	86
4.3.2	Versuchsdurchführung .....	90
4.3.3	Experimentelle Untersuchungen .....	91
4.3.3.1	Das Katalytische Cracken mit einem Pd-Katalysator.....	93
4.3.3.2	Das Katalytische Cracken mit einem Pt-Katalysator.....	97
4.3.3.3	Das Katalytische Cracken mit einem Pd-Pt-Katalysator .....	98
4.3.3.4	Vergleich der Edelmetallkatalysatoren.....	99
4.3.3.5	Chromatographische Untersuchungen der Schwefel-Reaktionsprodukte .....	102
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefelwasserstoff in einer PEMFC .....</b>	<b>107</b>
5.1	Versuchsaufbau.....	107
5.2	Versuchsdurchführung .....	110
5.3	Experimentelle Untersuchungen .....	111
5.4	Modellbildung der H <sub>2</sub> S-Degradation an der PEMFC .....	115
<b>6</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen zur Entschwefelung .....</b>	<b>123</b>
6.1	Versuchsaufbau.....	124
6.2	Versuchsdurchführung .....	126
6.3	Evaluierung der Experimente .....	126
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>133</b>
<b>9</b>	<b>Verzeichnis der Internet-Literaturquellen .....</b>	<b>139</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>141</b>
<b>11</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>147</b>
<b>12</b>	<b>Anhang: Erklärung der verwendeten Messtechnik.....</b>	<b>149</b>
12.1	Chromatograph mit Massenspektroskop (GC/MS) .....	149
12.2	Elementaranalysegerät <i>Euro EA</i> .....	150
12.3	Autosorb <sup>®</sup> -1-C .....	151
12.4	Rubotherm-Waage .....	153
12.5	Der GC <i>CP 9001</i> .....	157
12.6	Total-Sulfur-Analyser <i>TSA</i> .....	161
12.7	Der Potentiostat der Fa. <i>Bank Electronic, Wenking Model HP 88-50</i> .....	164
12.8	Mass Flow Controller (MFC) .....	165
12.9	<i>Liqui-Flow<sup>®</sup></i> der Fa. <i>Bronkhorst HI-TEC B.V.</i> .....	166
12.10	Vielfachgasflussregler <i>MGC 647 B</i> .....	167
12.11	Datenlogger <i>LSB36 III</i> .....	168
12.12	Gasanalyse .....	169
12.13	Die Gasmischpumpe der Fa. <i>Wösthoff Messtechnik GmbH</i> .....	171
<b>13</b>	<b>Anhang: Kalibrierung der verwendeten Messtechnik .....</b>	<b>173</b>
13.1	Kalibrierung des GC <i>CP 9001</i> .....	173
13.2	Kalibrierung des <i>TSA</i> .....	177
13.3	Kalibrierung des <i>Liqui-Flow<sup>®</sup></i> .....	178
<b>14</b>	<b>Anhang: Zusätzliches Datenmaterial .....</b>	<b>181</b>
14.1	Darstellung der ermittelten Isothermen .....	181
14.2	Darstellung der Massenzunahmen der einzelnen Katalysatoren .....	182
14.2.1	Pd-Katalysator .....	183
14.2.2	Pt-Katalysator .....	184
14.2.3	Pd-Pt-Katalysator.....	187

---

14.2.4	Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pt- und Pd-Pt-Katalysator .....	190
14.3	Darstellung der Standardabweichungen der ermittelten Massenzunahmen .....	191
14.3.1	Standardabweichung am Pd-Katalysator .....	192
14.3.2	Standardabweichung am Pt-Katalysator .....	192
14.3.3	Standardabweichung am Pd-Pt-Katalysator .....	194
14.4	Darstellung der berechneten Werte der Fehlerberechnung .....	196
14.5	Vergleich der Edelmetall-Katalysatoren in der Wasserstoffproduktion beim Katalytischen Cracken .....	196
14.5.1	H <sub>2</sub> -Selektivität beim Katalytischen Cracken .....	197
14.5.2	Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pt-Katalysator .....	199
14.5.3	Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pd-Pt-Katalysator .....	200
14.6	Schwefelmessung mit GC <i>CP 9001</i> für das PEMFC-Brenngas .....	201
14.7	Kohlenwasserstoffverbindungen des eingesetzten Diesel mit 7,6 ppmw Schwefel .....	204
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>213</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
$a$	Aktivität	-
$A_0$	aktive Katalysatoroberfläche	$m^2$
$A_m$	Querschnittsfläche pro adsorbiertes Atom	$\text{\AA}^2/\text{Atom}$
$\Delta A_0$	maximal möglicher Fehler der aktiven Katalysatoroberfläche	$m^2$
$b$	relative vergiftete Anoden-Katalysatorfläche	%
$c$	volumenspezifische Konzentration	ppmv
$c$	gewichtsspezifische Konzentration	ppmw
$c^0$	ungestörte Konzentration an der Elektrodenoberfläche	ppmv
$c^s$	Oberflächenkonzentration an der Elektrodenoberfläche	ppmv
$c_i$	Konzentration der Gaskomponente $i$	kmol/kg
$C_f$	Konversionsfaktor beim <i>Liqui-Flow</i> <sup>®</sup>	-
$cp$	Wärmekapazität	kJ/(kgK)
$E_A$	Aktivierungsenergie	V
$E$	Potenzial innerhalb des Elektrolyten	V
$E^0$	ungestörtes Potenzial	V
$E^s$	Potenzial an der Elektrodenoberfläche	V
$e$	Elektronenladung	C
$F$	Faraday-Konstante	C/mol
$\Delta F$	maximal möglicher Fehler	%
$\Delta G$	Freie Enthalpie	kJ/mol
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie	kJ/kmol
$\Delta_R G_o^0$	Freie Reaktionsenthalpie für flüssiges Wasser	kJ/kmol
$\Delta_R G_u^0$	Freie Reaktionsenthalpie für gasförmiges Wasser	kJ/kmol
$H_o^0$	Brennwert	kJ/kmol
$H_u^0$	Heizwert	kJ/kmol
$\Delta H$	Enthalpieänderung	kJ/kmol
$\Delta_R H_o^0$	Reaktionsenthalpie bezogen auf den Brennwert	kJ/kmol
$\Delta_R H_u^0$	Reaktionsenthalpie bezogen auf den Heizwert	kJ/kmol
$\Delta_R H^0$	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	kJ/kmol
$I$	Strom	A
$i$	Ist-Strom	A
$j$	Stromdichte	A/cm <sup>2</sup>

$j_+$	anodische Teilstromdichte	A/cm <sup>2</sup>
$j_-$	kathodische Teilstromdichte	A/cm <sup>2</sup>
$j_0$	Austauschstromdichte	A/cm <sup>2</sup>
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	-
$k_0$	präexponentzieller Faktor	-
$k_1$	Proportionalitätsfaktor	mol/(m <sup>2</sup> s)
$k_2$	Proportionalitätsfaktor	m <sup>2</sup> /mol
$m$	Masse	kg
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse	kg
$\Delta m_{\text{Appr.}}$	approximierte Massendifferenz	g
$\Delta m_{\text{Korr.}}$	korrigierte Massendifferenz	g
$M$	molare Masse	g/mol
MP	Messpunkt-Position	-
$N_i$	Stoffmengenstrom, welcher sich durch elektrochemische Reaktion bei einer PEMFC einstellt	mol/s
$N_A$	Avogadro-Konstante	mol <sup>-1</sup>
NP	Nullpunkt-Position	-
$n$	Stoffmenge	mol
$n_{\text{ads}}$	adsorbierte Stoffmenge	mol
$n_A$	Menge Ausgangsstoff	mol
$n_{\text{des}}$	desorbierte Stoffmenge	mol
$n_P$	Stoffmenge Reaktionsprodukt	mol
$n_E$	Anzahl der Elektronen	-
$n_{\text{ges}}$	Gesamtstoffmenge = $\sum_i n_i$	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/s
$P$	Leistung	W
$P_A$	flächenbezogene Leistungsdichte	W/cm <sup>2</sup>
$P_{A, \text{Max}}$	maximal erreichbare flächenbezogene Leistungsdichte	W/cm <sup>2</sup>
$p$	Druck	bar
$p_i$	Partialdruck der Komponente i	bar
$P_{\text{th}}$	thermische Leistung	kW
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/cm <sup>2</sup>
$R_{\text{ohm}}$	Ohm'scher Widerstand	$\Omega$
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
RG	Raumgeschwindigkeit	m <sup>3</sup> /(kg h)
$S_A$	Adsorptionsstöchiometrie	-

S	Entropie	kJ/K
$\Delta S$	Entropieänderung	kJ/K
$S_P$	Selektivität	-
t	Zeit	s
$t_{\text{ads}}$	Adsorptionszeit	s
$T_m$	Temperatur der Wärmeaufnahme	K
$T_0$	Temperatur der Wärmeabgabe	K
$T_{\text{Ein}}$	Eintrittstemperatur	°C
$T_{\text{Aus}}$	Austrittstemperatur	°C
$T_{\text{Wand}}$	Temperatur an der Reaktorwand der Rubotherm-Waage	°C
$T_{\text{Messzelle}}$	Temperatur unterhalb des Probenkorbs in der Rubotherm-Waage	°C
$T_{\text{oben}}$	Temperatur oberhalb des Probenkorbs in der Rubotherm-Waage	°C
U	tatsächliche Zellspannung	V
$U_a$	anodische Überspannung	V
$U_k$	kathodische Überspannung	V
$U_{D,a}$	Durchtrittsspannung an der Anode	V
$U_{D,k}$	Durchtrittsspannung an der Kathode	V
$U_{\text{rev}}^0$	reversible Zellspannung	V
$U_{\text{Konz, a}}$	Konzentrationsspannung an der Anode	V
$U_{\text{Konz, k}}$	Konzentrationsspannung an der Kathode	V
$U_{\text{eff}}$	effektive Zellspannung	V
$U_{\text{th}}$	theoretische Zellspannung	V
$U_{\text{rev}}$	reversible Spannung	V
$\Delta U$	Spannungsverlust	V
$\Delta U_D$	Durchtrittsspannung	V
$\Delta U_{\text{Diff}}$	Konzentrationsüberspannung	V
$\Delta U_R$	Widerstandsspannung	V
$\Delta U_{\text{rev}}$	reversible Spannungsdifferenz	V
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$V_m$	Volumen der adsorbierten H <sub>2</sub> -Gasmoleküle	cm <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}_i$	Volumenstrom der Komponente i	m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}_0$	zugeführter Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h
X	Beladung des Adsorbens	kg/kg; kmol/kg
$X_i$	Umsatzgrad	-
x	Zusammensetzung	mol/mol

$X_0$	Anfangsbeladung des Adsorbens	kg/kg; kmol/kg
$z$	relative Anoden-Offgasfläche	%

### Griechische Formelzeichen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
$\alpha$	Symmetriefaktor	-
$\lambda$	Luftüberschuss	mol/mol
$\Phi$	Proportionalfaktor	-
$\iota$	Spülrate	-
$\eta$	Wirkungsgrad	-
$\eta_c$	Carnot-Wirkungsgrad	-
$\eta_{\text{Max}}^g$	maximaler Brennstoffzellen-Wirkungsgrad bei gasförmiger Phase	-
$\eta_{\text{Max}}^{\text{fl}}$	maximaler Brennstoffzellen-Wirkungsgrad bei flüssiger Phase	-
$\eta_U$	Spannungswirkungsgrad	-
$\eta_{\text{th}}$	thermischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{i,j}$	Stromwirkungsgrad	-
$\eta_{\text{Ges.}}$	Gesamt-Wirkungsgrad	-
$\mu_i$	chemisches Potenzial	J/mol
$\rho$	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
$v_A$	Reaktionslaufzahl Edukt/Ausgangsstoffseite	-
$v_P$	Reaktionslaufzahl Produktseite	-
$v_T$	Trägergasgeschwindigkeit in einer kapillaren Säule	m/s
$v_R$	Adsorptiongeschwindigkeit in einer kapillaren Säule	m/s

**Indizes tiefgestellt**

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>
0	Anfangszustand
Appr.	Approximation
ads	Adsorption
BZ	Brennstoffzelle
DBT	Dibenzothiophen
des	Desorption
dyn.	dynamisch
Ed	Edukt
el.	elektrisch
F	Feuchte
ges	gesamt
i	Komponente i
j	Komponente j
Käfig	Messkäfig Rubotherm-Waage
Max	maximal
MP	Messpunkt
Korb	Messkorb der Rubotherm-Waage
NP	Nullpunkt
Pt-Draht	Platindraht an der Rubotherm-Waage
Probe	Katalysator-Probe
S	Schwefel
stat.	statisch
th.	thermisch
um	Umsatz

**Indizes hochgestellt**

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>
$\zeta$	Platzhalter für verwendete Phase (flüssig oder gasförmig)
s	Konzentration an der Elektrodenoberfläche
o	ungestörte Konzentration an der Anode

---

# 1 Einleitung

Der Anstieg der globalen Bevölkerung sowie die steigende Lebensqualität und der damit verbundene wachsende Energieverbrauch bringen eine immer größer werdende Umweltbelastung mit sich. Die steigende Anzahl der Umweltkatastrophen, ausgelöst durch die Umweltverschmutzung vergangener Zeiten, gibt Anlass, die bisherigen Formen der Energieerzeugung neu zu überdenken und nach neuen Technologien zu forschen. Dieses wird durch verschärfte Forderungen der Gesetzgebung unterstützt. Auch die Gesellschaft ist mittlerweile bereit, durch umweltfreundlicheres Handeln der weiter steigenden Umweltverschmutzung entgegenzuwirken, so dass dieses Verhalten der Industrie neue Märkte bietet, was sie wiederum dazu bewegt, in die neuen Technologien zu investieren und diese zur Marktfähigkeit weiterzuentwickeln.

Die Brennstoffzelle ist eine dieser neuen Technologien, welche eine zukunftsfähige Alternative zur konventionellen Energieerzeugung darstellt. Obgleich die Entwicklung des elektrochemischen Prinzips der Brennstoffzelle schon 165 Jahre alt ist, konnten erst durch die Entwicklung hochtechnisierter neuer Material-Komponenten Brennstoffzellen für die Energieerzeugung verwendet werden. Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde im Jahre 1839 von dem englischen Physiker SIR WILLIAM GROVE entwickelt und im Rahmen der *Royal Society of Chemistry* in London der Fachwelt das erste Mal demonstriert [PETT-00]. Die damals erzielten Leistungen waren sehr gering, was dazu beitrug, dass dieses Prinzip der Stromerzeugung erst in den 1960er Jahren, in Form einer alkalischen Brennstoffzelle für die Raumfahrt, unter hohem finanziellem Aufwand verwendet wurde. Erst zwanzig Jahre später konnten durch die Entwicklung hochtechnisierter Membranen neuartige Brennstoffzellen gebaut werden, bei denen statt der aggressiven Kalilauge Kunststofffolien den internen Ladungstransport übernehmen. Diese Niedertemperaturzelle, welche bei einer Temperatur von ca. 80°C arbeitet, trägt die Bezeichnung **PEMFC**<sup>1</sup> (**P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane **F**uel **C**ell) und wird von der Fachwelt als die Energieerzeugung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit einer zukünftigen Verwendung bezeichnet.

Das für die Brennstoffzelle benötigte Brenngas, welches das größte Potenzial als Energieträger der Zukunft besitzt, ist Wasserstoff. Die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie wird in einem elektrochemischen Prozess unmittelbar in elektrische Energie und Wärme umgesetzt. Durch die Vermeidung der physikalischen Zwischenschritte der Dampferzeugung im Dampferzeuger, der Umwandlung von Dampf in Arbeit in einer Turbine und letztendlich der Konvertierung von Arbeit in elektrischen Strom durch den Generator wird die für Wärmekraftanlagen geltende thermodynamische Grenze, welche durch den Carnot-Wirkungsgrad

$$\eta_C = 1 - \frac{T_o}{T_m} \quad 1-1$$

definiert ist, umgangen [LEDJ-95]. Somit ist der technische Vorteil dadurch gekennzeichnet, dass durch die direkte Energie-Umwandlung die Brennstoffzelle nicht durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik begrenzt ist, der besagt, dass Wärmeenergie für thermische Prozesse nicht vollständig in höherwertige elektrische Energie umgewandelt werden kann

---

<sup>1</sup> Geläufiges Synonym auch PEFC (**P**rotone **E**xchange Membrane **F**uel **C**ell).

[TUM-05].

Die Brennstoffzellentechnik erobert zunehmend auch kommerzielle Anwendungen. Die allseits gegenwärtige Diskussion um Umweltschutz und Ressourcenschonung sowie die damit unmittelbar verbundene rationelle Energienutzung wecken das Interesse verschiedenster Branchen, bei denen der Einsatz von Brennstoffzellen vielversprechend erscheint: vom Energieversorgungsunternehmen bis zum Automobilhersteller. Brennstoffzellen werden wegen ihres **hohen Wirkungsgrades, der Schadstoffarmut, des modularen Aufbaus und der sehr guten Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung** entwickelt [LE-MA-RO-01]. Ihnen wird das Potenzial zugeschrieben, auf dem Energiesektor durch teilweise Substitution von Großkraftwerken eine ähnliche Revolution einzuleiten, wie dies dem Personalcomputer als Ersatz für die Großrechner-technik gelungen ist.

Das Anwendungsspektrum von Brennstoffzellen reicht von stationären Anwendungen in der Kraftwerkstechnik und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung über den Einsatz im Traktionsbereich bis hin zum Batterieersatz. Die Technologie der Brennstoffzelle wird international mit hohem Aufwand vorangetrieben, wobei der geplante Einsatz von Brennstoffzellen für stationäre Anwendungen zurzeit sicher im Zentrum der Entwicklungsanstrengungen steht. Als Hauptanwendungsgebiet wird hier die dezentrale Stromerzeugung betrachtet. Aber auch im Bereich mobiler Brennstoffzellensysteme werden weltweit große Anstrengungen unternommen. Auf Grund der beachtlichen Entwicklungsfortschritte in den letzten Jahren ist zu erwarten, dass Brennstoffzellen bei stationärem Einsatz bald in die Nähe der Wirtschaftlichkeit kommen werden.

Elektrochemische Zellen benötigen, um Strom liefern zu können, eine umfangreiche Infrastruktur, womit eine vollständige Brennstoffzellen-Anlage aus den Komponenten Gasaufbereitung, Gas- und Wärmemanagement, der Brennstoffzelle und dem elektrischen Betriebsteil besteht. Je nach verwendetem Brennstoffzellentyp gibt es unterschiedliche Anforderungen an das Brenngas, i. A. Wasserstoff, und dessen Reinheit, so dass auch entsprechend unterschiedliche Anforderungen an die vorgeschaltete Gasprozesstechnik gestellt werden müssen. Der Einsatz von reinem Wasserstoff als Brenngas für Brennstoffzellen und reinem Sauerstoff als Oxidans ist weder ökonomisch noch technisch einfach zu realisieren, da praktisch kein derartiges Verteilungssystem existiert. Daher werden Brennstoffzellen zum einen mit Luft als Oxidationsmittel, zum anderen - zumindest für eine gewisse Übergangszeit - mit kohlestämmigen Brennstoffen betrieben, die entweder direkt oder nach einer entsprechenden chemischen Umwandlung, z.B. in einem Reformier, in der Brennstoffzelle umgesetzt werden. Solche Wasserstofferzeuger sind bis heute nicht für alle Brennstoffe und Leistungsgrößen verfügbar.

Für die unterschiedlichen Anwendungen ist eine Reihe von Brennstoffen prinzipiell geeignet, jedoch werden auch Heizöl und Diesel als ausgesprochen interessante Ausgangsstoffe für die Wasserstofferzeugung sowohl für den mobilen als auch den stationären Einsatz betrachtet [KOPA-99]. Heute sind hauptsächlich die Verfahren der Dampfreformierung (DR), der Autothermen Reformierung (AR), der Partiellen Oxidation (PO) und das Katalytische Cracken (KC) zur Erzeugung von Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie z.B. Erdgas/Propan etabliert, bei denen der eigentliche Schritt der Wasserstofferzeugung ähnlich abläuft. Zunächst wird der Kohlenwasserstoff in ein Gasmisch aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und ggf. Wasserdampf und Stickstoff umgewandelt. Anschließend wird

dann in der so genannten Shift-Konvertierung das CO mit Wasser zu CO<sub>2</sub> und zusätzlichem Wasserstoff umgesetzt.

Höhere Kohlenwasserstoffe haben beim Wasserstofferzeugungsschritt eine wesentlich größere Neigung zur Abscheidung festen Kohlenstoffs und damit zu einer unerwünschten Katalysator-Desaktivierung als z.B. Methan, der Hauptbestandteil des Erdgases. Dieses so genannte Cracken der Kohlenwasserstoffe findet meist im Temperaturbereich zwischen 600 und 650 °C statt. Daher wird bei der **Dampfreformierung** ein so genannter Prereformer vorgeschaltet, der im Temperaturintervall zwischen 250 und 500 °C alle höheren Kohlenwasserstoffe länger als C<sub>2</sub><sup>+</sup> entsprechend vorbehandelt, bevor das Gasgemisch dann zum eigentlichen Reformer geleitet wird. Das Produktgas der Dampfreformierung besteht aus 70 bis 80 % Wasserstoff, der Rest ist im Wesentlichen CO<sub>2</sub>. Diese Vorgehensweise erlaubt es bis heute allerdings nicht, Heizöl oder Diesel zu verarbeiten.

Daher werden für diese Energieträger das **Autotherme Reformieren** oder die **Partielle Oxidation** eingesetzt, bei der der Kohlenwasserstoff gemeinsam mit Luft und ggf. Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 700 (autotherm mit Luft und Wasserdampf) und 1.300 °C (partielle Oxidation mit Luft) in den Reformer eingespeist wird. Bei dieser Prozessführung wird jedoch eine deutlich schlechtere Gasqualität erhalten. Da hier die endotherme Reaktionswärme nicht durch einen externen Brenner, sondern durch eine Teilverbrennung des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung gestellt wird, besteht das Produktgas z.B. für Diesel nur aus etwa 30 bis 35 % Wasserstoff und nahezu 50 % Stickstoff. Dieser ungünstige Umstand muss für eine Gesamtsystembetrachtung immer mit berücksichtigt werden, da einer Brennstoffzelle auf diese Weise ein Gasstrom mit einem erheblichen Inertgasanteil zugeführt wird.

## 1.1 Motivation der Arbeit

Ein neuer Ansatz für die Wasserstofferzeugung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen ist das Katalytische Cracken. Das Katalytische Cracken ist ein Verfahren der Wasserstofferzeugung, das an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, in früheren Arbeiten entwickelt wurde [KALK-98]. Dieses Verfahren etablierte sich bei der Wasserstofferzeugung aus Methan (CH<sub>4</sub>) und Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Beim Cracken von Kohlenwasserstoffen entsteht immer ein Gasgemisch aus über 90 % Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und einem Rest Methan. Der überschüssige Kohlenstoff (C) adsorbiert an der Katalysatoroberfläche, was zu einer Desaktivierung des Katalysatormaterials führt. Damit ein kontinuierlicher Wasserstoffbetrieb gewährleistet ist, muss die H<sub>2</sub>-Erzeugung durch einen Batch-Betrieb von zwei oder mehreren Reaktoren erfolgen. Das entstandene CH<sub>4</sub> beeinträchtigt den Betrieb einer dem Gasprozess nachgeschalteten PEMFC nicht.

In den ersten Ansätzen wurden Messreihen mit höheren Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Gaszusammensetzung ändert sich theoretisch nicht, wenn höhere Kohlenwasserstoffe (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) verwendet werden. Eine Gemeinsamkeit dieser flüssigen Kohlenwasserstoffe ist die Tatsache, dass sie eine Vielzahl von Schwefelverbindungen beinhalten. Schwefel ist im Allgemeinen ein Katalysatorgift und kann die Katalysatoren im Wasserstofferzeugungsverfahren schädigen bzw. zerstören [KOPA-99]. Ob Edelmetallkatalysatoren für schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe geeignet sind, ist bis heute nicht geklärt.

Dieselmotorkraftstoff ist ein komplexes Gemisch, welches aus einer Vielzahl von aromatischen, olefinischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Die Zusammensetzung dieser Vielstoffgemische ist abhängig von der Herkunft des Erdöls und dem Raffinationsprozess. Diesel kann, je nach Herkunft des Öls, bis zu 6 % Schwefel beinhalten [ARAF-04]. Der gesetzlich festgelegte maximale Grenzwert für den Gesamtschwefelgehalt in Dieselmotorkraftstoffen ist zurzeit (ab 01.01.2005) auf 50 ppmw (Anmerkung Seite 10) fixiert [BlmS-02]. Seit dem Jahr 2003 ist an den Tankstellen in Deutschland allerdings nur noch *schwefelfreier* Dieselmotorkraftstoff erhältlich [REFE-01], [ÖSR-04]. Die Spezifikation *schwefelfrei* wird gegeben, wenn ein Gesamtschwefelgehalt von  $\leq 10$  ppmw im Kraftstoff enthalten ist [REFE-01]. Als Folge der Ökosteuern-Gesetzgebung, die am 01.01.2003 in Kraft trat, werden alle Kraftstoffe, welche nicht unter die Definition *schwefelfrei* fallen, mit einer zusätzlichen Abgabe von 1,5 Cent pro Liter versteuert [NGO-04], [REFE-01], [ÖSR-04]. In Abb. 1-1 ist die Entwicklung der Schwefelgrenze im Dieselmotorkraftstoff über die letzten 50 Jahre schematisch dargestellt.

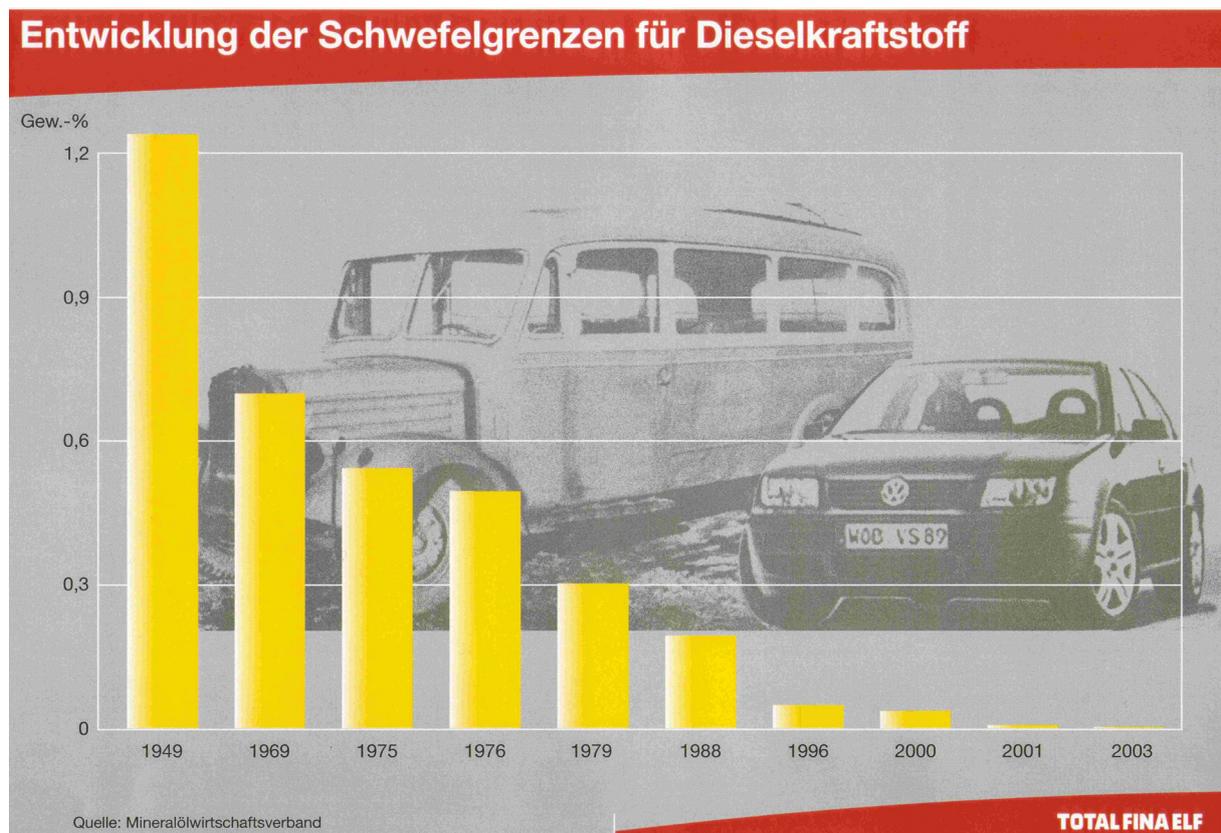


Abb. 1-1: Entwicklung der Schwefelgrenze für Dieselmotorkraftstoffe [Mwv-03]

Aus der Fragestellung heraus, ob Schwefelverbindungen in geringen Konzentrationen Einfluss auf die Charakteristik von Edelmetallkatalysatoren beim katalytischen Cracken besitzen, entstand das Promotionsvorhaben: *Einfluss von Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen auf ein Brennstoffzellen-Gesamtsystem am Beispiel eines katalytischen Crackers mit nachgeschalteter PEMFC.*

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Zunächst wird in Kapitel 2 auf die theoretischen Grundlagen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit benötigt werden, eingegangen. Dieses beinhaltet eine kurze Erläuterung der Spezifikation sowie der verschiedenen Komponenten, welche im flüssigen Kohlenwasserstoff

Diesel enthalten sind. Des Weiteren wird eine kurze Einführung in die technische Katalyse erfolgen, in der auf die Teilschritte der heterogenen Katalyse sowie vertieft auf die Adsorption eingegangen wird. Die kinetischen Ansätze, welche zur Charakterisierung von Katalysatoren für die vorliegende Arbeit wichtig sind, werden erklärt. Ferner werden die eingesetzten Edelmetallkatalysatoren erläutert, wobei der Schwerpunkt auf den verwendeten Edelmetallen sowie den eingesetzten Trägermaterialien liegt. Abschließend werden der Aufbau und die Funktionsweise eines Katalytischen Crackers und einer PEMFC ausführlich erklärt.

In Kapitel 3 werden die im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Module eines Simulationsprogramms dargestellt, welches die Reaktionsprodukte eines Katalytischen Crackers bei Einsatz eines Diesel-Ersatzgemisches, das aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen besteht, berechnet. Dazu werden zuerst Sensitivitätsanalysen durchgeführt, welche die Produkte bei verschiedenen Temperaturen und Drücken im Crack-Reaktor berechnen. Anschließend wird der Fragestellung der möglichen Reaktionsprodukte bei verschiedenen Schwefelkomponenten im Diesel nachgegangen und der von deren Konzentrationen abhängige Einfluss auf die gasförmigen spezifischen Konzentrationen beim Katalytischen Cracken untersucht. Des Weiteren wird ein KC-Gesamtsystem simuliert, um so alle Stoff- und Wärmeströme sichtbar zu machen und durch Bilanzierungen den maximal möglichen Wirkungsgrad zu berechnen. Ferner wird ein vollständig neues Konzept simuliert, welches sich durch eine modifizierte Verschaltung und die Regenerierung des abgeschiedenen Kohlenstoffs durch Wasser und die zusätzliche Implementierung eines Kohlenmonoxid Konvertierungsreaktors, einer so genannten Shift-Stufe, aufgebaut ist. Durch diese neue Variante der Regenerierung mit Zuführung der Regenerierungsprodukte in den Hauptproduktstrom sind hohe Wirkungsgrade mit einer ähnlichen Gasqualität wie bei der Dampfreformierung möglich.

Kapitel 4 beinhaltet die experimentell generierten Ergebnisse der Untersuchung zur Auswirkung von unterschiedlichen Konzentrationen an Schwefelverbindungen durch Zugabe verschiedener Konzentrationen eines Schwefelkomponenten-Ersatzstoffes, Dibenzothiophen (DBT). Um die Auswirkungen auf Edelmetallkatalysatoren untersuchen zu können, wurden zuerst die aktiven Katalysatoroberflächen ermittelt. Dabei wurden auch Untersuchungen zum Oberflächenverhalten der Edelmetallkatalysatoren bei KC-Betriebstemperaturen durchgeführt. Mit den erhaltenen Daten und weiteren Untersuchungen zur Massenzunahme an verschiedenen Edelmetallkatalysatoren bei den gleichen DBT-Konzentrationen im Diesel konnte durch eine mathematische Modellbildung eine Aussage über das Aktivitätsverhalten von Edelmetallkatalysatoren beim Katalytischen Cracken mit unterschiedlich DBT belastetem Diesel getroffen werden.

Außerdem wird der Einfluss auf die  $H_2$ -Selektivität bei den zuvor verwendeten DBT-Konzentrationen im Diesel beim Katalytischen Cracken untersucht. Zusätzlich werden die Produktgase auf mögliche Schwefelkomponenten chromatographisch analysiert.

Die experimentellen Untersuchungen an allen verwendeten Edelmetallkatalysatoren werden zusätzlich mit einem schwefelfreien Referenz-Kohlenwasserstoff, Decalin, durchgeführt.

Das Kapitel 5 beantwortet die Fragestellung, wie eine PEMFC auf Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ )-Kontamination reagiert. Dazu wird eine PEMFC auf die Strom-Spannungscharakteristik bei verschiedenen  $H_2S$ -Konzentrationen im Brenngas vermessen. Um den Einfluss von  $H_2S$  auch auf nicht gemessene Konzentrationen zu erfahren, wird, nachdem die experimentellen

Untersuchungen absolviert wurden, ein physikalisch mathematisches Modell erstellt und angewendet. Das Modell ermöglicht es, die Stromdichte bei nicht gemessenen Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{S}$  innerhalb der gemessenen Konzentrations-Grenzen in Abhängigkeit von der Zeit zu berechnen.

In Kapitel 6 werden experimentelle Untersuchungen zur Entschwefelung des KC-Produktgases durch ein geeignetes Adsorbens gezeigt und ausgewertet. Das Neue an dieser Untersuchung ist, dass die Messtechnik, welche für diese Untersuchungen verwendet wurde, durch eine gemeinsame Modifikation der Messtechnik mit dem Hersteller sowie eine Änderung der Messmethodik dazu geführt hat, dass reproduzierbar niedrigste Konzentrationen an Gesamtschwefel (0,5 ppbv) im Messgas detektiert werden konnten.

Abschließend werden in Kapitel 7 die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Weiterhin wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Arbeiten gegeben, die dazu beitragen können, diese Art der Wasserstofferzeugung zukünftig weiter zu entwickeln, um diese Technik marktreif zu machen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erklärt, die für die späteren Untersuchungen benötigt werden. Dazu werden zuerst die flüssigen Kohlenwasserstoffe vorgestellt, welche für diese Arbeit zum Einsatz kommen. Anschließend werden einige wenige Grundlagen der heterogenen Katalyse beschrieben. Als Nächstes wird auf die im Katalytischen Cracker eingesetzten Katalysatorarten eingegangen, wobei im Anschluss die Desaktivierungsmöglichkeiten erläutert werden. Zum Abschluss dieses Kapitels werden die Teilkomponenten eines Katalytischen Cracker-Gesamtsystems vorgestellt.

### 2.1 Der flüssige höhere Kohlenwasserstoff Diesel

Diesekraftstoff ist ein Produkt, welches aus dem Naturprodukt Rohöl durch Destillation in Raffinerien gewonnen wird. Da die Zusammensetzung von Diesel unterschiedlich ausfällt, wird Diesel nach der „Basis“ seiner Hauptbestandteile eingeteilt in

- paraffinbasisch,
- naphthinbasisch und
- asphaltbasisch.

Öle, deren Hauptbestandteile nicht aus den zuvor aufgezählten Kohlenwasserstoffarten bestehen, werden als gemischtbasisch bezeichnet. Erdöl kann aber auch nach seiner Dichte in

- leichtes,
- mittelschweres und
- schweres

Erdöl eingeteilt werden. Diesel wird wie leichtes Heizöl als Mitteldestillat bezeichnet. Diesel besitzt eine klare bis gelbliche Farbe und hat einen kennzeichnenden Geruch. Der Heizwert liegt bei 42,8 MJ/kg [DGMK-02]. In der DIN EN 590 sind die Qualitätsanforderungen für Diesekraftstoff festgehalten.

**Tab. 2-1:** Qualitätsanforderungen von Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 [DGMK-02]

Lfd. Nr.	Eigenschaften	Einheit	Prüfverfahren	Sommerqualität			Winterqualität		
				Min	Mittel	Max	Min	Mittel	Max
1	Cetanzahl	-	EN ISO 5165: 1998	51,000	52,800	55,000	50,300	53,200	55,200
2	Cetanindex	-	EN ISO 4264	48,100	52,900	56,300	50,000	52,600	57,500
3	Dichte bei 15°C	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675: 1998 EN ISO 12185	828,300	837,000	842,700	821,900	832,600	842,300
4	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe								
	Mono-Aromaten	g/100g	EN 12916	21,200	23,100	26,700	17,600	21,500	25,300
	Di-Aromaten	g/100g	EN 12916	0,700	3,800	6,400	1,100	4,000	7,200
	Tri <sup>+</sup> -Aromaten	g/100g	EN 12916	<0,1	0,500	1,200	0,100	0,600	1,100
	Poly-Aromaten	g/100g	EN 12916	0,700	4,400	7,600	1,200	4,600	8,000
5	Schwefelgehalt	mg/kg	ISO CD 20846	121,000	273,000	342,000	106,000	244,000	349,000
6	Flammpunkt	°C	EN 22719	60,000	72,000	84,000	60,000	67,000	77,000
7	Koksrückstand (von 10% Destillationsrückstand)	Gew. %	EN ISO 10370	0,010	0,020	0,030	<0,050	k.A.	0,070
8	Aschegehalt	Gew. %	EN ISO 6245	<0,001	k.A.	0,002	<0,001	k.A.	0,003
9	Wassergehalt	Gew. %	prEN ISO 12937	50,000	79,000	100,000	44,000	83,000	109,000
10	Gesamtverschmutzung	Gew. %	EN 12662	k.A.	k.A.	<24,000	k.A.	k.A.	<24,000
11	Korrosionswirkung auf Cu (3h bei 50°C)	Korrosionsgrad	EN ISO 2160	k.A.	1,000	k.A.	k.A.	1,000	k.A.
12	Oxidationsstabilität	g/m <sup>3</sup>	EN ISO 12205	<1,000	k.A.	k.A.	<1,000	k.A.	1,100
13	Schlüpfbarkeit	≡m	ISO 12156-1	358,000	401,000	438,000	324,000	413,000	451,000
14	Viskosität bei 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	2,040	2,890	3,440	2,200	2,520	2,930
15	Destillation								
	aufgefangen bei 250°C	Vol. %	prEN ISO 3405	17,000	33,000	56,000	32,000	41,000	51,000
	aufgefangen bei 350°C	Vol. %	prEN ISO 3405	91,000	94,000	97,000	93,000	95,000	98,000
	95 % Punkt	°C	prEN ISO 3405	340,000	354,000	360,000	334,000	347,000	360,000
16	CFPP	°C	EN 116	k.A.	k.A.	k.A.	-28,000	-25,000	-21,000

k.A. = keine Angaben

Dieseldieselkraftstoff ist ein Gemisch von vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen ab einer C-Atomzahl > 4. Paraffinbasischer Diesel beinhaltet zum größten Teil Alkane und Cycloalkane, begleitet von Mono- und Diaromaten sowie verschiedenen Schwefelverbindungen. Alkane sind im Diesel nur in geringen Mengen vorhanden.

Ein Chromatogramm, welches mit einem Gaschromatographen (GC), der eine unpolare 25-m-Quarzkapillare besaß, gemessen wurde, zeigt die Verteilung der *n*-Paraffine nach der Anordnung der C-Atomzahl (Abb. 2-1). Das Chromatogramm wurde durch Wichtung der Einzelflächen gegen die Gesamtfläche erhalten.

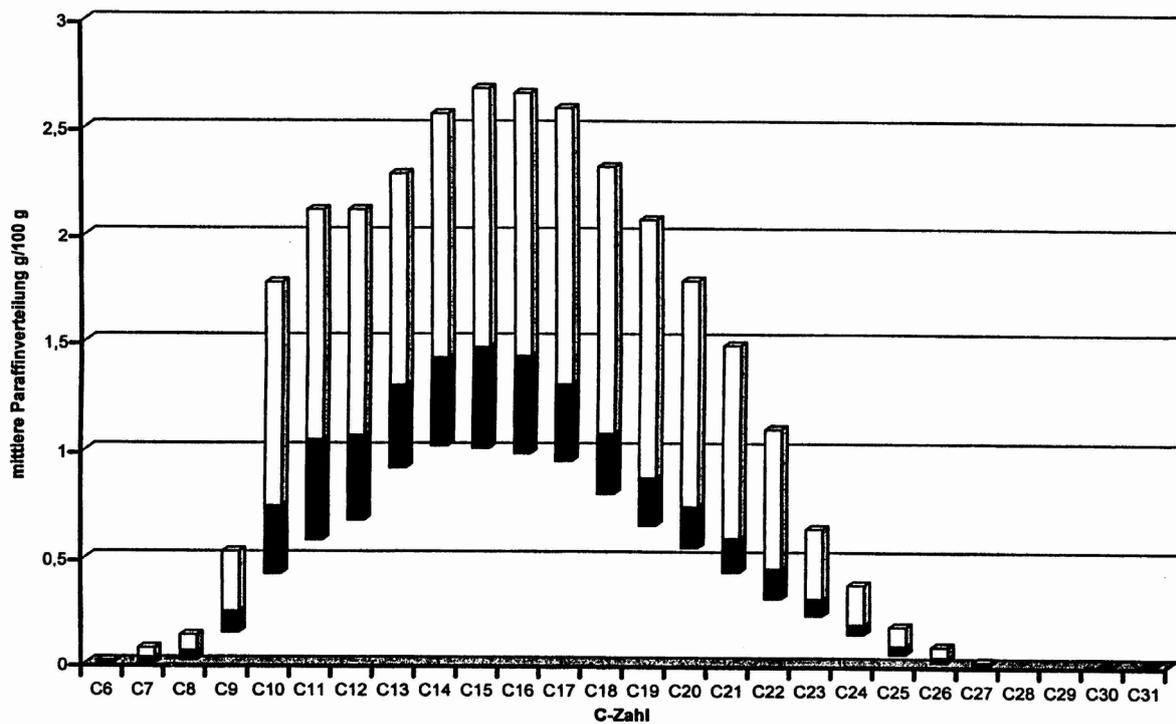
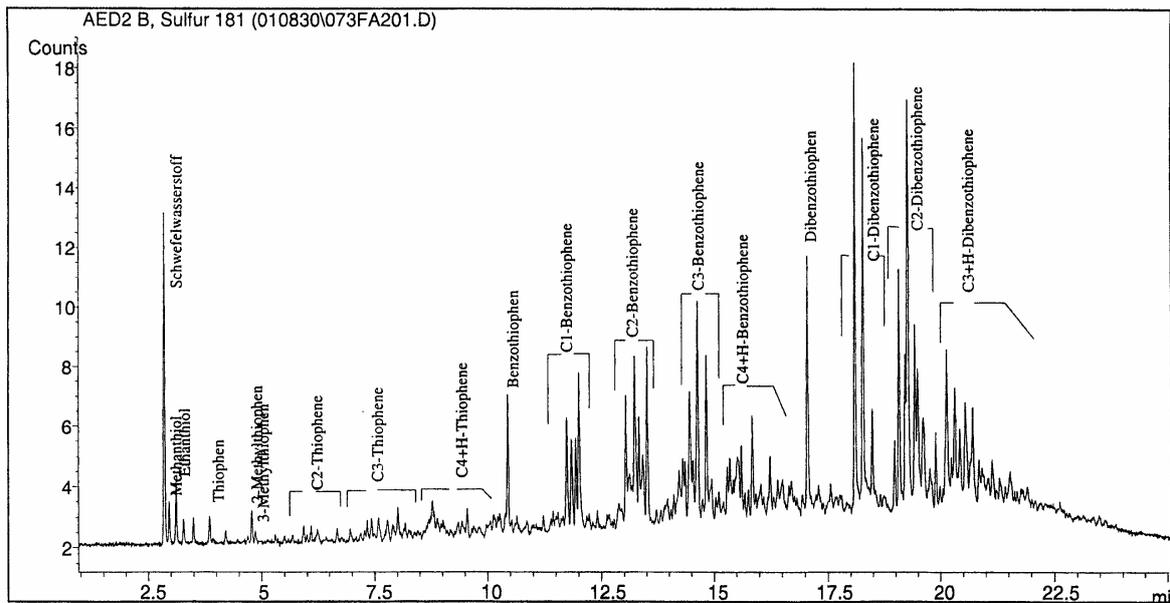


Abb. 2-1: Verteilung der *n*-Paraffine nach der C-Atomzahl in g/100g [DGMK-02]

Deutlich zu erkennen ist in Abb. 2-1, dass der größte Anteil bei Kohlenwasserstoffen zwischen 9 und 24 Kohlenstoffatomen liegt. Mit den Ergebnissen der Bestimmung des *n*-Paraffinanteils ergibt sich, dass sich der Alkananteil zu einem Drittel in *n*-Paraffine und zu zwei Dritteln in iso-Paraffine aufteilt. Die Siedetemperaturen der einzelnen Kohlenwasserstoffverbindungen liegen zwischen 160 °C und 390 °C. Arene bzw. Aromaten dagegen haben in ihren Verbindungen den geringsten Wasserstoffanteil. Die Mischung beider Kohlenwasserstoffverbindungen bestimmt die Zündwilligkeit des Kraftstoffs. Die Zündwilligkeit wird durch die Cetanzahl (CZ) beschrieben [DGMK-02]. Je länger eine Kohlenwasserstoffverbindung ist, umso geringer ist der Energieaufwand, um die kettenförmige Kohlenwasserstoffverbindung aufzuspalten [JANT-60].

Auf Grund der Entstehung aus organischen Materialien beinhaltet das Rohöl verschiedene Schwefelverbindungen. In Abb. 2-2 sind mögliche Haupt-Schwefelverbindungen, die im Diesel vorhanden sein können, in einem Chromatogramm aufgeführt. Der Gesamtschwefelgehalt der dargestellten Dieselprobe wurde in der Literatur [DGMK-02] nicht veröffentlicht.



**Abb. 2-2:** Mögliche Haupt-Schwefelverbindungen im Dieselkraftstoff [JAS-03]

Die Definition von Konzentrationen an Schwefelkomponenten wird in **flüssigen** Kohlenwasserstoffen in Gewichtsprozent<sup>2</sup> angegeben. Dabei entspricht:

- 1 Gew. % = 10.000 ppmw,
- 1 ppmw = 1.000 ppbw und
- 1 ppmw = 1 mg/kg (bezogen auf elementaren Schwefel).

Bei **gasförmigen** Schwefelverbindungen ist die Angabe der volumenspezifischen Konzentration<sup>3</sup> abweichend von der gewichtsspezifischen Konzentration an Schwefel. Die volumenspezifische Schwefelkonzentration entspricht:

- 1 Vol. % = 10.000 ppmv,
- 1 ppmv = 1.000 ppbv und
- 1 ppmv  $\approx 1,43 \text{ mg/m}^3$  (bezogen auf elementaren Schwefel).

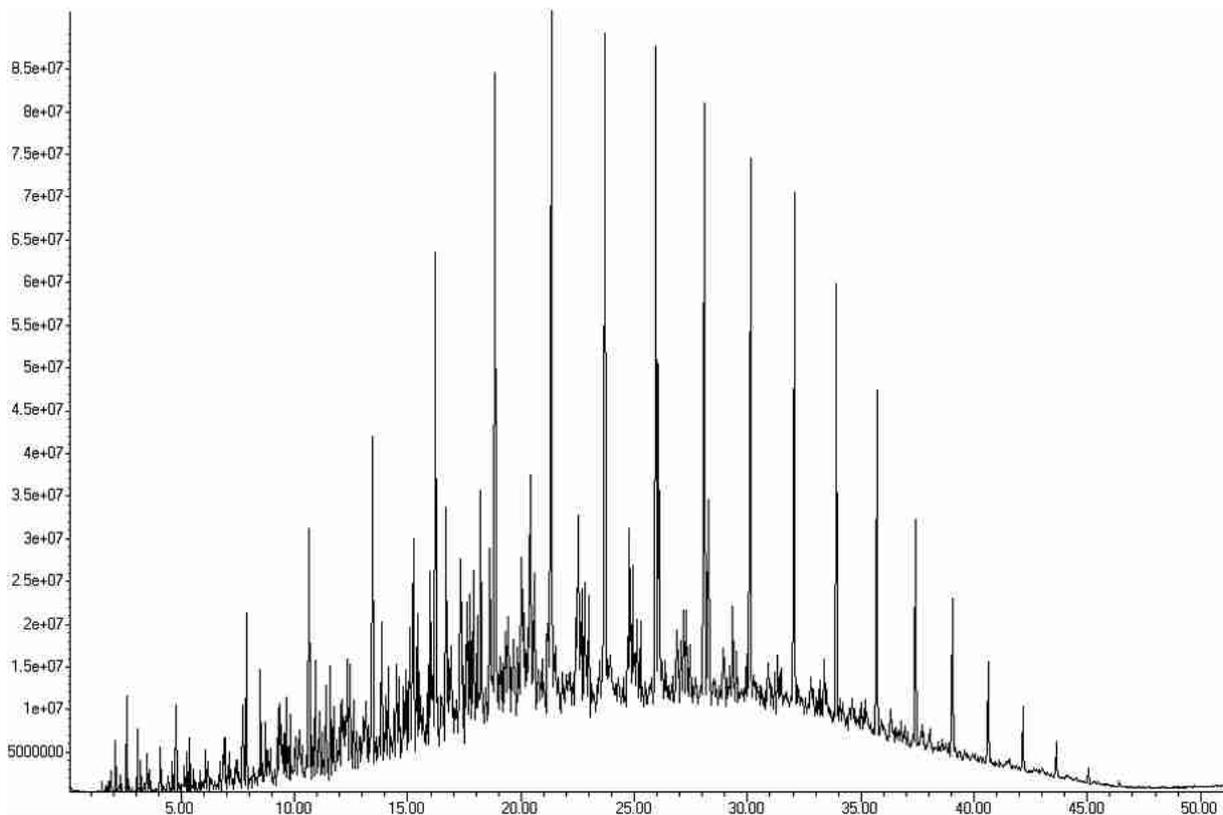
Der für diese Arbeit verwendete Dieselkraftstoff wurde von der Aral-Forschung der Fa. *Global Fuel Technology Bochum* (jetzt *BP-Deutschland*) zur Verfügung gestellt. Der Schwefelgehalt des Kraftstoffes beträgt:

$$7,6 \text{ mg/kg} = 7,6 \text{ ppmw.}$$

In der Abb. 2-3 ist das Chromatogramm des für die Untersuchungen verwendeten Diesels dargestellt. Das Chromatogramm zeigt den für Dieselkraftstoff charakteristischen Verlauf der Kohlenwasserstoffe, wie er schon in Abb. 2-1 dargestellt war.

<sup>2</sup> Konzentrationen, welche sich auf das Gewicht beziehen, werden in der Konzentrationsangabe durch die Endung w (**weight**) gekennzeichnet.

<sup>3</sup> Konzentrationen, welche sich auf das Volumen beziehen, werden in der Konzentrationsangabe durch die Endung v (**volume**) gekennzeichnet.



**Abb. 2-3:** Gaschromatogramm Dieselmessung, aufgenommen mit dem GC/MS

Die Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der Dieselprobe enthalten sind, wurden mittels eines Gaschromatographen (GC) und eines dem GC nachgeschalteten Massenspektroskops (MS) (Abschnitt 12.1) nachgewiesen. Es werden 540 Kohlenwasserstoffverbindungen mit jeweils drei bis sechs Isomeren detektiert. Die Komponenten sind in Anhang 14.7 aufgelistet. Der Grund, warum in Abb. 2-3 eine etwa doppelte Retentionszeit auf der Abszisse aufgetragen ist, liegt darin, dass eine etwa doppelt so lange GC-Säule wie in Abb. 2-2 zum Einsatz kam.

Um das Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-(C/H)-Stoffmengen-Verhältnis zu bestimmen, wurde eine Probe mittels des gängigen Verfahrens (Abschnitt 12.2) analysiert. Dabei wurde folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent ermittelt:

- C            86,16 %,
- H            13,40 %
- N            < 0,2 % und
- S            nicht nachweisbar mit dieser Messtechnik.

Mittels der empirischen Formel (Berechnungsmethode von NYLÉN und WIGREN, [NY-WI-96]) konnte ein C/H-Verhältnis von

$$C/H = 0,536$$

2-1

durch die zuvor gemessenen prozentualen Konzentrationen bestimmt werden. Um die Reaktion von Diesel in einem Katalytischen Cracker vorab in einem Modell zu simulieren, ist das C/H-Verhältnis ein wichtiger Parameter für die Bildung eines Ersatzgemisches, da der reale Dieseldieselkraftstoff zu viele Kohlenwasserstoff-Verbindungen aufweist.

## 2.2 Die technische Katalyse

Die Wasserstofferzeugung durch Katalytisches Cracken findet bei hohen Temperaturen und Atmosphärendruck unter Verwendung eines Katalysators statt. Das wesentliche Merkmal bei Verwendung von Katalysatoren ist, dass die Reaktion (in diesem Fall die Crack-Reaktion) durch Anwesenheit eines Katalysators beschleunigt wird, ohne das thermodynamische Gleichgewicht zu verändern. Das bedeutet, dass die chemische Umsetzung der Crack-Reaktion an der Oberfläche und in den Poren des eingesetzten Katalysators ablaufen muss, da eine Fernwirkung ausgeschlossen ist [BRÖT-75]. Die Katalyse teilt sich je nach Aggregatzustand des Katalysators in die Unterteilung homogene und heterogene Katalyse auf. Bei der heterogenen Katalyse ist der Katalysator für gasförmige oder flüssige Reaktionsmassen eine feste Substanz, wohingegen bei der homogenen Katalyse der Katalysator im Substrat echt oder kolloidal gelöst vorliegt.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ansatzpunkte vorbereitet, welche für die späteren experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit benötigt werden. Dazu werden vorab noch die Teilschritte der heterogenen Katalyse erläutert. Anschließend wird der Einfluss der Adsorption auf die heterogene Katalyse erläutert sowie ein kurzer Einblick in die Reaktionskinetik gegeben, um die Möglichkeiten für eine Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren vorzustellen.

### 2.2.1 Teilschritte der heterogenen Katalyse

Die heterogene Katalyse besteht aus den folgenden chemischen und physikalischen Transport- und Reaktionsprozessen:

1. Diffusion der Edukte aus dem Gasstrom durch die Grenzschicht (Feststoff/Gasphase) an die Oberfläche des Katalysators,
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators,
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren,
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Oberfläche des Katalysators,
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche der Poren,
6. Diffusion der Produkte aus dem Inneren der Poren,
7. Abtransport der Produkte durch Diffusion vom Katalysator durch die Grenzschicht (Feststoff/Gasphase) in den Gasstrom.

In Abb. 2-4 sind die Teilschritte der heterogenen katalysierten Gasreaktion schematisch an einem Katalysator-Pellet dargestellt.

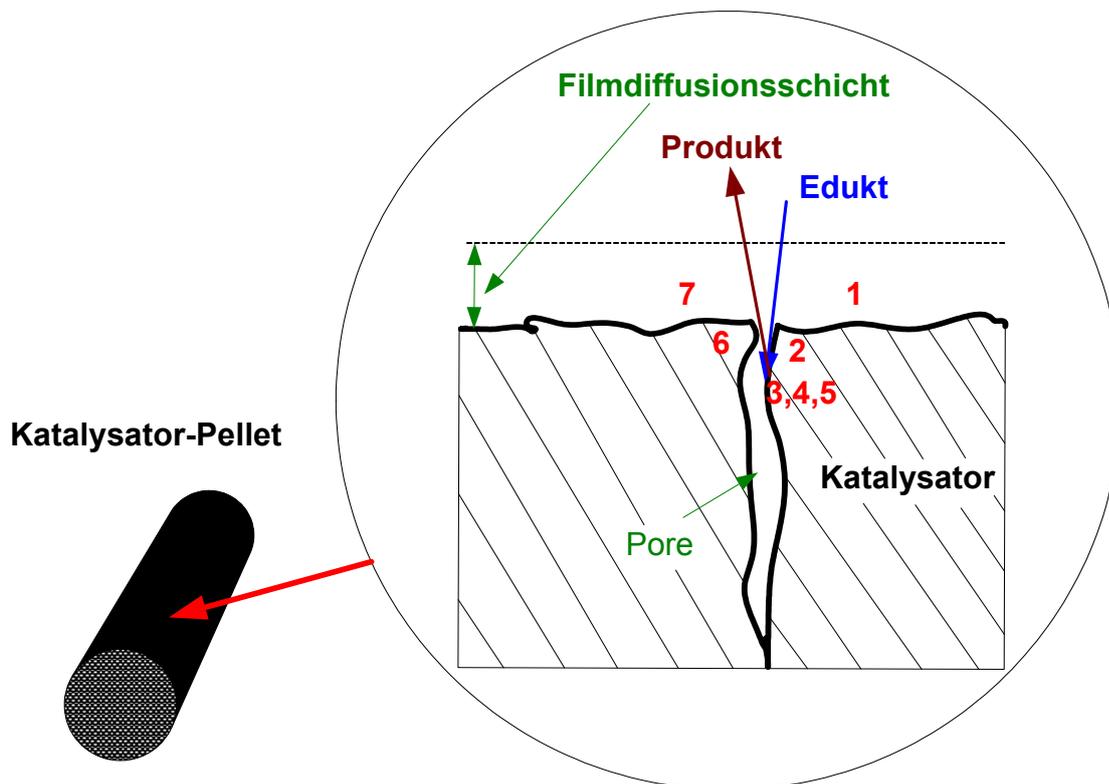


Abb. 2-4: Teilschritte 1 bis 7 der heterogenen Katalyse

Die Adsorption in Teilschritt 3 wird auch als Chemisorption bezeichnet und spielt in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Sie fällt ebenso wie die Desorption (Schritt 5) in den Bereich der Mikrokinetik. Der langsamste dieser drei Teilschritte bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit und prägt der Reaktion die Ordnung auf. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt in Abschnitt 2.2.3.

## 2.2.2 Adsorption und heterogene Katalyse

Die Adsorption unterteilt sich in die Bereiche Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption wird durch VAN DER WAALS-Kräfte verursacht und es entsteht kein Elektronentransfer. Die dabei auftretenden Adsorptionswärmen liegen in dem Bereich der Verdampfungswärme (Enthalpie  $\approx 10$  kJ/mol, [HAGE-96]). Bei der Chemisorption entsteht eine chemische Bindung zwischen dem Katalysator und dem Reaktanden, was dazu führt, dass ein Elektronentransfer stattfindet. Hierbei treten Adsorptionswärmen im Bereich der chemischen Reaktionswärme auf (Reaktionsenthalpie  $\approx 80$  bis 200 kJ/mol, [HAGE-96]).

Da es sich bei den Adsorptionsarten um exotherme Vorgänge handelt, führt eine Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und zusätzlich im Gleichgewicht zu einer Steigerung der Desorption.

Die Oberflächenbedeckung ist bei den beiden Adsorptionsarten unterschiedlich. Bei der Physisorption kann sich eine mehrschichtige Molekularbedeckung bilden, wohingegen bei der Chemisorption nur eine monomolekulare Bedeckung vorliegt.

Bei der Physisorption ist die Größe der Oberfläche entscheidend. Je größer die Oberfläche ist, desto größer ist auch die physisorbierte Menge. Bei der Chemisorption ist nur die aktive Oberfläche entscheidend. Die aktive Oberfläche besitzt eine heterogene Struktur mit Ecken,

Kanten und Gitterdefekten. Auf diesen Erhebungen befinden sich Atome mit freien Valenzen, die als aktive Zentren bezeichnet werden.

### 2.2.3 Kinetische Ansätze

Bei der kinetischen Betrachtung muss zwischen Mikro- und Makrokinetik unterschieden werden. Die Makrokinetik schließt den Stofftransport- und Wärmeaustauschprozess im Reaktor mit ein. Die Mikrokinetik bezieht sich auf die eigentliche chemische Reaktionsgeschwindigkeit und ist von Einflussgrößen wie der Konzentration der Reaktanden, der Temperatur und dem Katalysator abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$

$$r(t) = \frac{1}{m} \cdot \frac{dn}{dt} \quad 2-2$$

wird durch die umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden bezogen auf Katalysatormasse multipliziert mit der Zeit ausgedrückt. Die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  wird über die Arrhenius-Beziehung charakterisiert:

$$k(T) = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad 2-3$$

wobei in Gleichung 2-3  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Reaktion bezeichnet,  $k_0$  der präexponentielle Faktor der Häufigkeitsverteilung und  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist.

Die Charakterisierung von Katalysatoren erfolgt durch die drei Eigenschaften

- Aktivität,
- Selektivität,
- Stabilität.

Die Aktivität  $a(t)$  eines Katalysators ist eine Bewertung der Geschwindigkeit, mit der eine oder mehrere Reaktionen in Gegenwart eines Katalysators ablaufen. Die kinetische Aktivität

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \quad 2-4$$

beruht auf den Ansätzen für die Geschwindigkeit einer irreversiblen Reaktion, die mit zunehmender Einsatzdauer beim Katalytischen Cracken geringer wird, da der C-Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche zunimmt, und dient zur Maximierung des Durchsatzes.

Durch Gleichung 2-3 und 2-4 wird erkennbar, dass die Aktivität durch die drei Möglichkeiten

- Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ ,
- Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der
- Aktivierungsenergie  $E_a$

beschrieben werden kann.

Um die Selektivität (S) zu definieren muss zuerst der Umsatzgrad<sup>4</sup> ( $X_j$ )

$$X_j = \frac{n_{j,0} - n_j}{n_{j,0}} \quad 2-5$$

einer Reaktion erläutert werden.  $X_j$  ist die in bestimmter Zeit umgesetzte Stoffmenge an Edukt j bezogen auf die eingesetzte Menge dieser Komponente.

Des Weiteren muss die Ausbeute einer chemischen Reaktion definiert werden, um die Selektivität zu erhalten. Die Ausbeute (Y) ist die gebildete Stoffmenge an Produkt (Index P) bezogen auf die eingesetzte Menge (Edukt) an Schlüsselkomponenten. Sollten mehrere Komponenten im Edukt enthalten sein, wird die Ausbeute bezogen auf die Leitkomponente (k) angegeben. Die Leitkomponente ist per Konvention derjenige Stoff, welcher nicht im Überschuss vorliegt. Es gilt

$$Y_k = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{k,0}} \cdot \frac{|v_k|}{v_P} \quad 2-6$$

Die Selektivität einer chemischen Umsetzung gibt an, welcher Anteil des insgesamt umgesetzten Ausgangsproduktes unter Berücksichtigung der Stöchiometrie in das gewünschte Produkt umgesetzt wurde. Die Selektivität bezogen auf das Produkt ist definiert als

$$S_P = \frac{Y_k}{X_i} \quad 2-7$$

und ist das Verhältnis der Ausbeute bezogen auf den Umsatz einer chemischen Reaktion [BA-HO-RE-92]. Die Selektivität ist eine der wichtigsten Zielgrößen in der Katalysatorentwicklung [HAGE-96].

Die Stabilität eines Katalysators kennzeichnet die Lebensdauer eines Katalysators gegenüber chemischer, thermischer und mechanischer Beanspruchung. Durch Einflüsse wie Zersetzung, Verkokung und Vergiftung vermindert sich die Stabilität, was sich durch Verringerung der Aktivität oder Selektivität bemerkbar macht.

Die Wichtigkeit der zuvor erklärten drei Katalysatoreigenschaften wird von HAGEN wie folgt angegeben:

Selektivität > Stabilität > Aktivität [HAGE-96].

Beim Vergleich der drei Katalysatoreigenschaften müssen die Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck und die Raumgeschwindigkeit RG

$$RG = \frac{\dot{V}_0}{V_{\text{Kat}}}, \quad 2-8$$

die das Verhältnis eines dem Reaktor zugeführten Volumenstroms  $\dot{V}_0$  zum Katalysatorvolumen beschreibt, konstant sein.

<sup>4</sup> Der Umsatzgrad wird oft auch nur als Umsatz bezeichnet.

## 2.3 Edelmetallkatalysatoren für den Einsatz im Katalytischen Cracker

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten Edelmetallkatalysatoren mit der Edelmetall-Dotierung Palladium, Platin bzw. Bimetall aus Palladium und Platin auf einem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger beschrieben.

### 2.3.1 Trägermaterialien

Bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren handelt es sich um Trägerkatalysatoren. Ein wesentliches Merkmal von geträgerten heterogenen Katalysatoren ist, dass diese nur eine relativ geringe Menge an katalytischen Substanzen benötigen, um katalytisch aktiv zu sein, da das inerte Trägermaterial aus einem porösen Körper besteht und so dem Katalysator eine große Oberfläche zur Verfügung stellt. Bei dem verwendeten Trägermaterial handelt es sich um mit Lanthan (La) stabilisiertes  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das inerte Material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>5</sup> besitzt einen hohen Schmelzpunkt (ca. 2.050 °C).  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eine Zwischenform, welche aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht und aus dem Endprodukt der Dehydratation hergestellt wird. Im Folgenden wird die Temperatur-Abbaufolge von nicht stabilisiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt:



Bei einem Temperatur-Bereich von 400 bis 550 °C spalten sich Hydroxid-Gruppen ab und es entsteht als Zwischenstufe  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei einer weiteren Temperaturerhöhung finden weitere Konvertierungsstufen statt, bis letztendlich die Umwandlung in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollzogen ist.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt bei allen Temperaturen die höchste Stabilität, allerdings verfügt es auch über die geringste Spezifische Oberfläche (ca. 5-10 m<sup>2</sup>/g [HAGE-96]). Durch Zusatz von weiteren Stabilisatoren ist es möglich, das  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  für den Einsatz im Katalytischen Cracker bei den verwendeten Temperaturen etwas zu stabilisieren und so eine größere Oberfläche zu erhalten als beim Einsatz von reinem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [MUCH-76]. Die Größe der Spezifischen Oberfläche von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt bei 160-250 m<sup>2</sup>/g [HAGE-96].

Da der Träger saure Eigenschaften besitzt, führt dieses bei Edelmetallen wie Palladium und Platin als Aktivkomponente zu einer Steigerung der Aktivität [FUJI-01]. In der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich Träger mit sauren Eigenschaften verwendet worden.

### 2.3.2 Edelmetallkatalysatoren

Bei den beiden Stoffen, welche als Aktivkomponente dienen, handelt es sich um Elemente der so genannten Platin-Gruppe<sup>6</sup>. Die Elemente befinden sich im *Periodensystem der Elemente* in der achten Nebengruppe und werden für diese Arbeit jeweils in Reinform und in Verbindung als Aktivkomponente eingesetzt. Die Edelmetalle sind Palladium (Pd) und Platin (Pt).

Der Grund, warum Edelmetalle für die heterogene Katalyse im Katalytischen Cracker zum Einsatz kommen, ist, dass diese im vorliegenden Fall eine bessere Selektivität und Aktivität

<sup>5</sup> Wird auch als Tonerde bezeichnet.

<sup>6</sup> Die Platin-Gruppe beinhaltet die Elemente Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Iridium, Osmium, Ruthenium, Rhodium und Palladium [SVME-03].

besitzen als andere Katalysatoren [SVME-03]. Im Folgenden werden die beiden verwendeten Edelmetalle beschrieben.

### 2.3.3 Palladium

Das Edelmetall Palladium hat eine Molmasse von 106,42 g/mol und ist leichter als Platin. Dabei ist es von silber-weißer Farbe, die stark lichtreflektierende Eigenschaften aufweist. Palladium hat eine Kernladungszahl von 46 und verfügt über die geringste Dichte ( $\rho = 12,02 \text{ g/cm}^3$ ) in der Platin-Gruppe. Der Schmelzpunkt liegt bei einer Temperatur von 1.555 °C und der Siedepunkt des Edelmetalls ist bei einer Temperatur von 3.167 °C erreicht [WE-AS-81]. Bei Raumtemperatur reagiert Pd mit Sauerstoff und bildet das Oxid PdO (Palladium(II)-oxid), welches in dieser Konstellation eine deutlich höhere Aktivität zeigt, als wenn das Pd in der reduzierten Elementform ( $\text{Pd}^0$ ) vorliegt [AH-SI-97]. Durch Untersuchungen der Aktivität bei unterschiedlicher Beladung an Aktivkomponenten zeigte es sich, dass bis zu einer Beladung von  $0,5 \mu\text{mol/m}^2$  durch Erhöhung der Aktivkomponente eine Steigerung der Aktivität gemessen wurde. Bei höherer Beladung stagnierte zwar die Steigerung der Aktivität, sie wirkt sich aber verbessernd auf die Stabilität der Pd-Katalysatoren aus [AH-SI-97].

### 2.3.4 Platin

Das silber-weiße Edelmetall Platin ist mit einer Molmasse von 195,08 g/mol das schwerste Element der Platin-Gruppe. Platin hat eine Kernladungszahl von 78 und besitzt die nahezu doppelte Dichte ( $\rho = 21,45 \text{ g/cm}^3$ ) von Pd. Bei einer Temperatur von 1.769 °C ist der Schmelzpunkt und bei 3.825 °C der Siedepunkt erreicht [WE-AS-81]. Im Vergleich zu Pd oxidiert Pt nicht bei Raumtemperatur. Platin besitzt die Fähigkeit, große Mengen an Sauerstoff und Wasserstoff zu adsorbieren, worauf auch die katalytische Aktivität von Platin beruht [SCHR-90]. Auch beim Edelmetall Platin besteht ein Zusammenhang zwischen der Edelmetall-Beladungsmenge, der Aktivität und der Dispersion des Metalls. Die Aktivität erhöht sich, genau wie beim Pd-Katalysator, bis zu einer bestimmten Beladungsmenge. Bei weiterer Beladungserhöhung tritt keine weitere Steigerung der Aktivität auf, jedoch wiederum eine Verbesserung der Stabilität [AH-SI-97].

### 2.3.5 Palladium-Platin

In dieser Arbeit wurde auch ein Gemisch dieser Metalle als Bimetall-Aktivkomponente auf Trägerkatalysatoren für die zu absolvierenden Untersuchungen genutzt. Durch den Einsatz beider Edelmetalle als Gemisch in den unterschiedlichsten Konzentrationsverteilungen, abhängig von dem Verwendungszweck, wird eine Steigerung der Aktivität erzielt [AH-SI-97]. Dieser Effekt ist wahrscheinlich der Stabilisierung des Palladiums in oxidierte Form durch das Element Platin zuzuschreiben. Allerdings wird durch das Pt die thermische Stabilität um das Fünffache verringert, was dazu führt, dass sich die Oberfläche durch Sinter-Prozesse vermindert [AH-SI-97]. In der Literatur wird die Aktivität des Bimetallkatalysators im Bereich zwischen den Monokatalysatoren eingestuft. Dabei ist Palladium das aktivere Element. Wie auch bei den Monokatalysatoren ist bei Verwendung eines sauren Trägers eine Steigerung der Aktivität zu verzeichnen. Ein wesentlicher Vorteil beim Einsatz von Bimetallen als Aktiv-

komponente, der in der Literatur von AHLSTRÖM-SILVERSAND publiziert wurde, ist, dass eine Schwefel-Resistenz beobachtet wurde [AH-SI-97].

## **2.4 Desaktivierung von Edelmetallkatalysatoren beim Katalytischen Cracker**

Der bis dato bekannte Einfluss von Schwefel als Katalysatorgift und dessen Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften werden im Folgenden näher erläutert. Dabei wird auf die verschiedenen Arten der Desaktivierung eingegangen, die beim Katalytischen Cracken mit schwefelhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Diesel, stattfinden können.

### **2.4.1 Desaktivierung der Aktivkomponente durch Schwefelvergiftung**

Die im flüssigen Kohlenwasserstoff enthaltenen Schwefelverbindungen (Abschnitt 2.1) wirken sich degressiv auf die Eigenschaften von Katalysatoren aus. Elementarer Schwefel sowie Schwefelverbindungen üben eine stark vergiftende Wirkung auf Katalysatoren aus. Dabei reichen schon geringe Mengen aus, um partielle oder völlige Desaktivierung von Katalysatoren hervorzurufen [HAGE-96]. Durch eine starke chemische Bindung des Schwefelatoms an das Edelmetall werden die aktiven Zentren, welche für die eigentliche gewünschte Reaktion zur Verfügung stehen, durch das Schwefelatom blockiert, so dass eine weitere Adsorption unmöglich ist. Dabei entsteht eine Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und dem Edelmetall. Die Desorption des Katalysatorgiftes kann durch Temperaturerhöhung beeinflusst werden [MUCH-76].

Werden weitere Schwefelatome auf die Oberfläche des Edelmetallkatalysators geleitet, vermindert sich die Anzahl an aktiven Zentren, bis letztendlich auch eine Reduktion der Selektivität beobachtet wird [HAGE-96]. Durch die fortlaufende Vergiftung wird die Aktivierungsenergie der katalytisch gewünschten Reaktion erhöht, was zu einem verminderten Umsatz führt.

Schwefel ist für die Edelmetalle Palladium und Platin äußerst toxisch, wobei im Vergleich der beiden Edelmetalle Platin als aktive Komponente eine niedrigere Stabilität gegen Schwefel aufweist als Pd [HU-01].

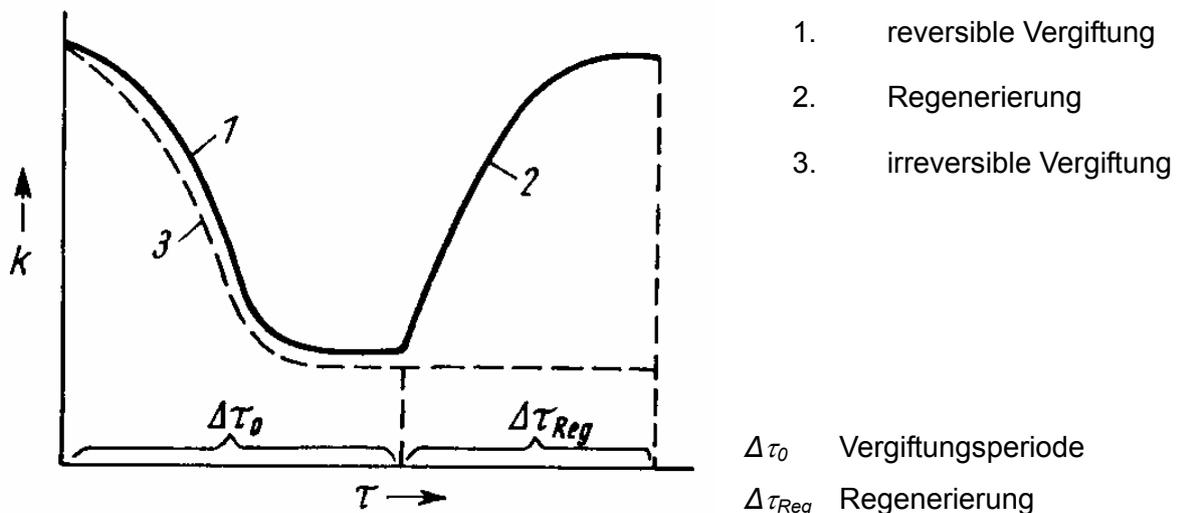
In weiteren Untersuchungen wurden Abhängigkeiten zwischen der relativen Giftwirkung und der Molekülgröße bei monoatomaren Schwefelverbindungen erkannt (Tab. 2-2), [Ou-Wi-85]. Dabei wird die relative Giftwirkung, bezogen auf ein Mol Schwefel, größer, je länger die Verbindung ist [MUCH-76], [OU-WI-85]. Diese Einordnung wurde besonders bei niedrigeren Temperaturen beobachtet [OU-WI-85].

**Tab. 2-2:** Einfluss der Molekülgröße und Anzahl der S-Atome auf die relative Giftigkeit von Schwefelverbindungen auf Katalysatoren [OU-WI-85]

Substanz	relative Giftigkeit
H <sub>2</sub> S	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	3,9
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	6,0
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH	10,1
<i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	13,1
HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	3,1

Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die langen Moleküle über das Schwefel-Atom mit der Oberfläche des Katalysators verbunden sind, dabei eine rotationsartige Bewegung ausüben und so andere Reaktionspartner an der eigentlich gewollten chemischen Reaktion hindern, indem diese Verbindungen nicht adsorbiert werden können. Wenn in der Schwefelverbindung zwei Schwefel-Atome enthalten sind, wird das Molekül an zwei Stellen mit der Oberfläche des Katalysators verankert, was die Bewegungsfreiheit des Moleküls stark beeinträchtigt und so andere gewollte Reaktionspartner nicht behindert [OU-WI-85].

In Abb. 2-5 wird schematisch eine reversible und eine irreversible Vergiftung eines Katalysators gezeigt.

**Abb. 2-5:** Änderung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  über der Zeit durch Schwefelvergiftung [MUCH-76]

Bei der Linie 1 in Abb. 2-5 wird der schematische Degradationsverlauf eines Katalysators bei Kontamination von Schwefel gezeigt. Eine reversible Vergiftung ist dadurch gekennzeichnet, dass bei Beaufschlagung von nicht kontaminierten Edukten auf den Katalysator die ursprüngliche Wirksamkeit des Katalysators wieder erreicht wird (Linie 2). Bleibt die Degradation bestehen, so handelt es sich um eine irreversible Vergiftung (Linie 3 während  $\Delta\tau_{Reg}$ ).

Das saure Trägermaterial kompensiert die Giftwirkung etwas, indem sich eine geringe Menge an Schwefel mit dem sauren Träger verbindet und so einige der aktiven Zentren vor Schwefeladsorption bewahrt. Das bedeutet, wenn eine feine Verteilung der Aktivkomponente (Dispersion) auf einer möglichst großen Oberfläche vorliegt, wird die Empfindlichkeit gegenüber Schwefelkomponenten verringert [MUCH-76]. Entscheidend für den Vergiftungsgrad sind

die d-Orbitale der freien Valenzen des Katalysators. Gehen diese zur Verfügung stehenden Elektronenpaare durch Elektronentransfer eine stabile Bindung mit dem Träger und dem aktiven Metall ein, dann können an den besetzten Verbindungen keine weiteren Bindungen mit Schwefelatomen stattfinden, was dazu führt, dass der Katalysator resistenter gegenüber Schwefel-Kontamination wird [HAGE-96], [RENO-01].

Ein Pt-Katalysator, dessen Träger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, wurde auf seine Schwefeladsorption hin untersucht. Dabei wurde der Pt-Katalysator bei einer Temperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Wasserstoffatmosphäre mit  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt, wobei die adsorbierte Schwefelmasse bezogen auf die Katalysatormasse vermessen wurde. Zum Vergleich wurde die gleiche Menge an unbeschichtetem Trägermaterial mit  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt und vermessen. Dabei zeigt sich, dass die Adsorption am reinen Trägermaterial reversibles Verhalten aufwies, wohingegen am Pt-Katalysator trotz 30 Stunden Spülung mit reinem Wasserstoff nur ein Teil des adsorbierten  $\text{H}_2\text{S}$  wieder desorbierte. Der Rest war irreversibel in einem Verhältnis von 0,4 S-Atom auf ein Pt-Atom adsorbiert [OU-WI-85].

In der Literatur wird der Effekt beschrieben, dass die Vermischung der beiden Edelmetalle einen günstigen Effekt auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber Katalysatorvergiftung durch Schwefelkomponenten ausübt. Dieses wurde in verschiedenen Untersuchungen eruiert [FUJI-01], [HU-01], [BIHA-02]. In diesen Untersuchungen wurde eine erhöhte Aktivität bei Verwendung von Dibenzothiophen (DBT) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) gemessen. Eine Begründung dieses Effektes wird in den schlechteren Sintereigenschaften bei Kombination der beiden Edelmetalle vermutet, da die Vermischung der Elemente Pd und Pt dazu führt, dass die Schmelzpunkte der teilgeschwefelten Edelmetalle deutlich unterhalb der reinen Metalle liegen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass mit einer Vergiftung des Edelmetallkatalysators mit den Aktivkomponenten Pd, Pt und als Kombination Pd-Pt zu rechnen ist. Dabei ist die Edelmetallkomponente Pd empfindlicher bei Schwefelvergiftung als Pt [AH-SI-97]. Allerdings bestehen durch Variation von verschiedenen Parametern Einflussmöglichkeiten auf den jeweiligen Vergiftungsgrad des Katalysators. Diese Parameter sind z.B. ein saurer Träger und Einsatz von Stabilisatoren wie z.B. Lanthan, welches bei Pd-Katalysatoren die Stabilität gegen thermische Desaktivierung erhöht [AH-SI-97]. Explizite Vorhersagen, welcher Katalysator für den Einsatz im Katalytischen Cracker bei Verwendung von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Diesel, am besten ist, wurden bis dato nicht publiziert.

#### **2.4.2 Desaktivierung der Aktivkomponente durch Kohlenstoffablagerung**

Das so genannte *Fouling* und die Verkokung sind weitere Ursachen der Desaktivierung von Edelmetallkatalysatoren beim Katalytischen Cracken. Unter dem Begriff *Fouling* versteht man die physikalische Ablagerung von Komponenten aus der Gasphase auf der Katalysatoroberfläche, die sich mit den aktiven Zentren verbinden oder diese einfach einschließen, so dass sie inaktiv werden [KEIL-99]. Im speziellen Fall des Katalytischen Crackens wird das *Fouling* explizit auf die Kohlenstoffablagerung bezogen. Diese Kohlenstoffablagerung ist im Gegensatz zur Schwefelvergiftung eine reversible Desaktivierung, welche durch thermische Prozesse behoben werden kann. Bei der *Verkokung* handelt es sich um einen dynamischen Prozess, bei dem die langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen durch Dehydrierung zu

kürzeren C-H-Verbindungen aufgebrochen werden. Diese Moleküle bewegen sich über die Oberfläche des Katalysators und besetzen die aktiven Zentren, wodurch die Poreneingänge blockiert werden und somit kein weiterer Transport des Reaktanden in die Katalysator-Pore und aus ihr heraus stattfinden kann. Das Verhältnis von Wasserstoff-Atomen zu Kohlenstoff-Atomen auf der Oberfläche beträgt etwa 1 bis 1,5. Diese Kohlenstoffablagerungen erhalten bei höheren Temperaturen eine graphitische Struktur [KEIL-99].

Im Gegensatz zu den besseren Eigenschaften des sauren Trägers bei Schwefel begünstigt ein saures Trägermaterial die *Verkokung*. Bei einem basischen Träger wird diese Fähigkeit vermindert [HAGE-96]. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf die Untersuchung des Einflusses von Schwefel auf die Katalysatoren gelegt ist, wurde ein saures Trägermaterial für die Untersuchungen ausgewählt.

### 2.4.3 Desaktivierung der Aktivkomponente durch thermische Beanspruchung

Thermische Desaktivierung und Sinterung finden bei sehr hohen Temperaturen statt. Hierbei kann es zum Verdampfen von katalytischen Aktivkomponenten kommen. Neben diesen Effekten kann ein Sintern von Trägermaterialien bzw. dispergierten Metallkristalliten auftreten. Bei Oxidträgern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) finden bei den erhöhten Temperaturen die Sintermechanismen

- Oberflächendiffusion,
- Festkörperdiffusion,
- Korngrenzendiffusion,
- Phasenumwandlung und
- Verdampfungs-/Kondensationsvorgänge

flüchtiger Atome statt. Promotoren/Inhibitoren wie z.B. Schwefel sind für eine Sinterung förderlich.

Der Effekt von Alterung und Sintern von Katalysatoren mit einer Beladung von je 1 bis 10 Gew.% Platin und Palladium auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger wurde von DODGSON und WEBSTER eingehend untersucht [DO-WE-76]. Dabei wurden die Entwicklung der Metall-Oberflächenverteilung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers und die Aktivität bei Temperaturen bis 800 °C in 100 °C-Schritten beobachtet, wobei in Wasserstoff- und Luftatmosphäre unterschieden wurde. Die Versuchsdauer je Temperatur betrug 3 Stunden. Das Ergebnis war, dass der Dispersionsgrad und somit die Verteilung der Aktivkomponente auf der Katalysatoroberfläche und die Aktivität von Pd etwas höher als die des Pt waren. Ab einer Temperatur von 600 °C in einer Wasserstoffatmosphäre wurde eine starke Degradation der Verteilung des Platins erfasst, was somit in Folge zu einer Degradation der Aktivität führt. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist die Umgestaltung der Form und primär der Kristallgröße.

## 2.5 Energieerzeugung mit einem Katalytischen Cracker-Gesamtsystem

Das Diesel-Cracker-Gesamtsystem (KC-Gesamtsystem, Abb. 2-6) besteht aus den drei Haupt-Sektionen: Herstellung eines wasserstoffreichen Gases, Gas-Feinreinigung mittels einer Methanisierung und Niedertemperatur-Brennstoffzelle (PEMFC).

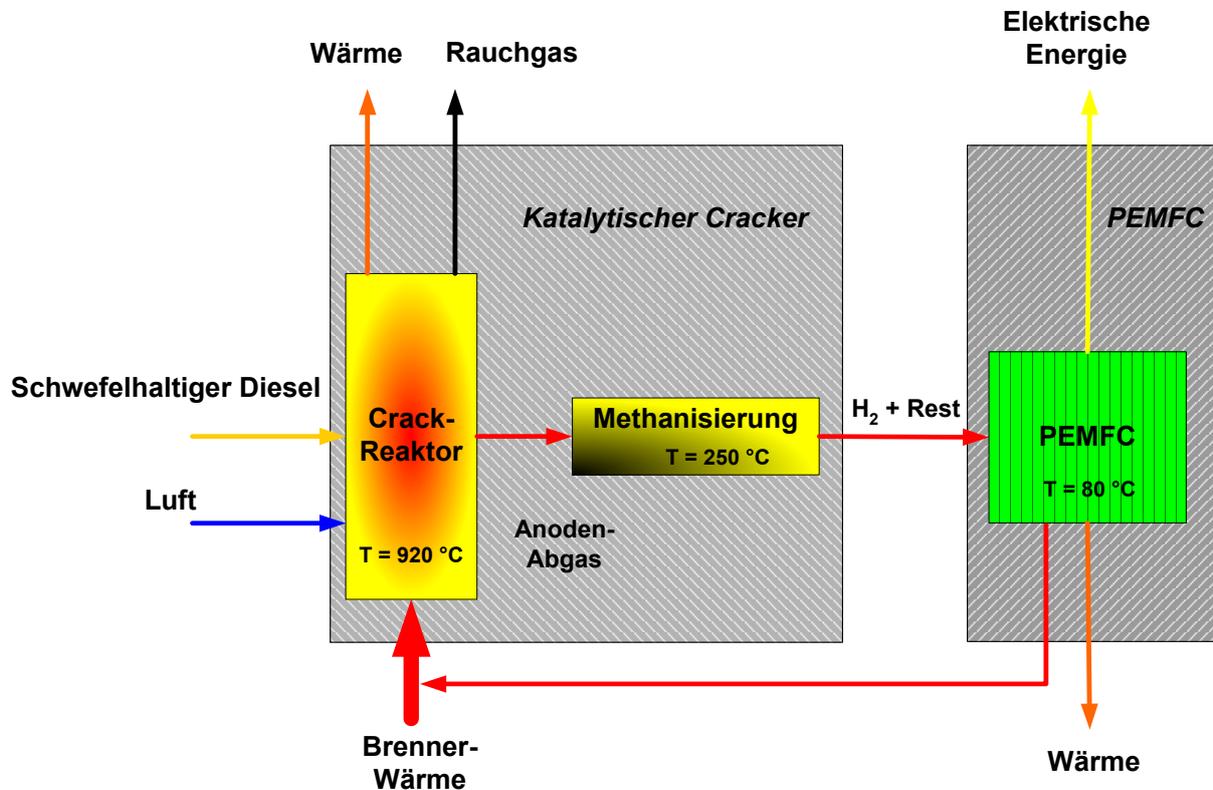


Abb. 2-6: Fließschema Katalytischer Cracker-Gesamtsystem

Zusätzlich werden noch Peripheriekomponenten benötigt, auf die später bei der Darstellung der Teilsysteme eingegangen wird. Die Brennstoffzelle stellt die elektrische Nutzenergie und die Nutzwärme zur Verfügung. Bei dem Katalytischen Cracker wird mittels Wärmeübertrager die Nutzwärme ausgekoppelt.

### 2.5.1 Die Wasserstofferzeugung mit einem Katalytischen Cracker

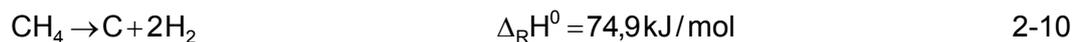
Das Katalytische Cracken wird industriell in Raffinerien zur Zerlegung von langkettigen höheren Kohlenwasserstoffen in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe eingesetzt. An der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, wurde dieses Verfahren erstmals, durch Modifikation der Komponenten und Einsatz neuer Katalysatorarten, zur Wasserstofferzeugung für den Hausenergiesektor eingesetzt [KALK-98]. Bis dato wurde diese Art der Wasserstofferzeugung mittels Methan, Propan oder Erdgas durchgeführt [KALK-98], [POIR-97]. Erste Untersuchungen für den Einsatz mit flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Diesel [KALK-00] zeigten ein mögliches Potenzial an Edukten, welche den Katalytischen Cracker trotz verminderten Wirkungsgrades (dies wird im Abschnitt 3.2 näher erläutert) zu einer leistungsfähigen Möglichkeit der Wasserstofferzeugung im mobilen Sektor wie für Notstromaggregate, im Campingbereich usw. macht. Allerdings wurde in diesen ersten Untersuchungen die Schwefelproblema-

tik nicht beachtet. Erst in weiteren Untersuchungen zeigten sich Probleme an Nickel-Katalysatoren, welche durch Schwefelvergiftung beschädigt wurden.

Die im Katalytischen Cracker anfallenden Haupt-Spaltprodukte sind Wasserstoff, Methan als kleinste mögliche Kohlenwasserstoffverbindung und elementarer Kohlenstoff, welcher sich durch *Fouling* auf der Oberfläche des Katalysators ablegt und so die aktiven Zentren der Katalysatoren zunehmend belegt. Die theoretische Reaktionsgleichung des vollständigen Umsatzes von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_m$  wird wie folgt angegeben:



Die Einsatztemperatur des eigentlichen Crack-Reaktors liegt um 900 °C. Diese Temperatur reicht im realen Betrieb allerdings nicht aus, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Eine ca. 80 - 90 Vol.%ige Wasserstoffkonzentration ist möglich (Abb. 4-28). Das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt sich bei höheren Temperaturen in Richtung des Wasserstoffs. Dabei handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Dieses wird beispielhaft an der Spaltreaktion der kleinsten Kohlenwasserstoffverbindung  $CH_4$

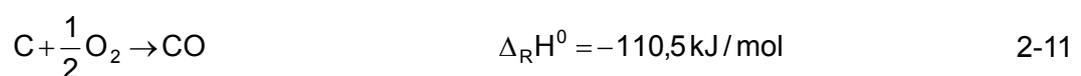


durch die positive Reaktionsenthalpie verdeutlicht. Die für diese Reaktion benötigte Energie wird mittels eines Brenners zugeführt, welcher seine heißen Abgase durch Strahlungs- und Konvektionswärme auf den Reaktor überträgt. Der Brennstoff für den eingesetzten Brenner setzt sich zusammen aus einem Gemisch aus Dieselkraftstoff und dem aus der PEMFC rückgeleiteten Anoden-Abgas, welches als Hauptkomponente  $H_2$  beinhaltet, das somit in der PEMFC nicht umgesetzt wurde (Abb. 2-6).

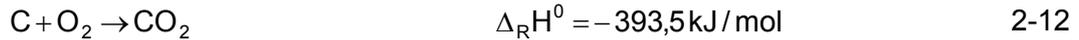
Der abgeschiedene Kohlenstoff blockiert mit zunehmender Crack-Dauer die katalytisch aktiven Zentren so lange, bis nicht mehr genügend freie aktive Plätze vorhanden sind und die Aktivität beeinflusst wird [MUCH-76]. Die Selektivität hingegen bleibt so lange unverändert, bis der Kohlenstoff den Massentransport der Reaktanden in die Poren durch Verstopfung verringert.

Um eine kontinuierliche Wasserstoff-Produktion zu gewährleisten, müssen mindestens zwei Reaktoren vorhanden sein. Bei diesem so genannten Batch-Betrieb wird ein Reaktor zum Katalytischen Cracken eingesetzt, während der zweite Reaktor mit Luft regeneriert wird. Die Volumenströme der Luft müssen dem Crack-Zyklus angepasst werden, so dass die Regenerationszeit geringer als die eigentliche Crack-Zeit ist.

Der auf der Oberfläche des Katalysators abgelagerte Kohlenstoff wird beim Regenerieren mit Luft durch den Sauerstoff nach der folgenden Gleichung



und bei Sauerstoffüberschuss, der sich nach einer geringen Zeit einstellt, zu



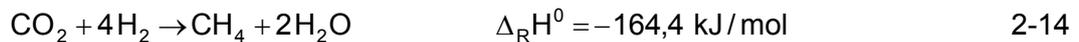
heruntergebrannt. Eine negative Reaktionsenthalpie weist auf eine exotherme Reaktion hin. Durch die exothermen Reaktionen bei Gleichung 2-11 und 2-12 kann es am Katalysator zu so genannten *hotspots* kommen, die den Katalysator durch hohe punktuelle thermische Belastung deaktivieren können.

Auf Grund der exothermen Reaktionen muss dem Reaktor während der Regenerierung keine Wärme von außen zugeführt werden. Die Verbrennungsprodukte CO und CO<sub>2</sub> entstehen, abhängig vom verwendeten Katalysator, etwa mit je 10 Vol.%. Erst wenn die Produktgase diese Komponenten nur noch in Spuren enthalten, gilt der Katalysator als regeneriert. Dann kann er wieder zum Katalytischen Crack-Betrieb eingesetzt werden, und der zweite Reaktor wird regeneriert.

Bei den Crack-Temperaturen um 900 °C wird ein CO-Gehalt von < 1 % während des Betriebs gemessen. Der Sauerstoff wird durch die zuvor eingeleitete Regenerierung in das System eingebracht. Dort reagiert der Sauerstoff an den Reaktorwänden und auf der Katalysatoroberfläche mit Kohlenstoff nach Gleichung 2-11 zu CO. Da dieser CO-Gehalt für den Anodenkatalysator (Pt-Katalysator) der PEMFC vergiftende Wirkung ausübt, muss das Cracker-Produktgas noch in einer Gas-Feinreinigung, der so genannten Methanisierung, auf eine möglichst geringe CO-Konzentration gebracht werden. Dieses erfolgt mittels eines Ruthenium-Katalysators, der bei einer Temperatur von ca. 250 °C gemäß



und



CO und CO<sub>2</sub> in Methan und Wasser konvertiert. Das mit H<sub>2</sub> reagierende CO<sub>2</sub> ist für die dem KC nachgeschaltete PEMFC nur eine inerte Komponente, die über das Anoden-Abgas wieder aus der Brennstoffzelle geleitet wird.

Der Wirkungsgrad eines Katalytischen Crackers  $\eta_{\text{Ges}}$ .

$$\eta_{\text{Ges}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2} + \sum \dot{Q}_{\text{i,Nutz}}}{\dot{n}_{\text{Diesel,KC}} \cdot H_{\text{u,Diesel}} + (\dot{n}_{\text{Diesel,Brenner}} \cdot H_{\text{u,Diesel}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{Offgas}} \cdot H_{\text{u,H}_2} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Offgas}} \cdot H_{\text{u,CH}_4})} \quad 2-15$$

setzt sich aus der Summe der den KC verlassenden H<sub>2</sub>-Leistung und der nutzbaren Wärmeleistungen zusammen, welche im Verhältnis zur Summation der zugeführten Leistungen steht. Die zugeführten Leistungen ergeben sich aus der Diesel-Leistung mit der anfänglichen, ohne Anoden-Abgasrückführung benötigten Brennerleistung abzüglich der Leistung der Anoden-Abgasrückführung, welche sich aus dem rückgeführten H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> ergibt. Die Leistung der Anoden-Abgasrückführung setzt sich aus der Leistung, welche durch die Gas-Komponenten CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> im Brenner erzeugt wird, zusammen.

Das wasserstoffreiche Produktgas wird der PEMFC zugeführt. Das anfallende CH<sub>4</sub> verhält sich wie das CO<sub>2</sub> inert in der PEMFC und wird durch das Anoden-Abgas (Offgas) herausge-

leitet [LA-DI-03].

## 2.5.2 Die Polymer-Membran-Brennstoffzelle

Die Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) besteht aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), die durch einen Elektrolyten (Polymer-Membran) räumlich und gasdicht getrennt sind. Auf der Anodenseite wird der Brennstoff Wasserstoff zugeführt und auf der Kathodenseite wird als Oxidans Luft eingeleitet. Der bei der chemischen Anodenreaktion anfallende Elektronenüberschuss wird extern über einen Leiterkreis abgeführt. Dort kann bei Anschluss eines Verbrauchers Nutzarbeit verrichtet werden (Abb. 2-7).

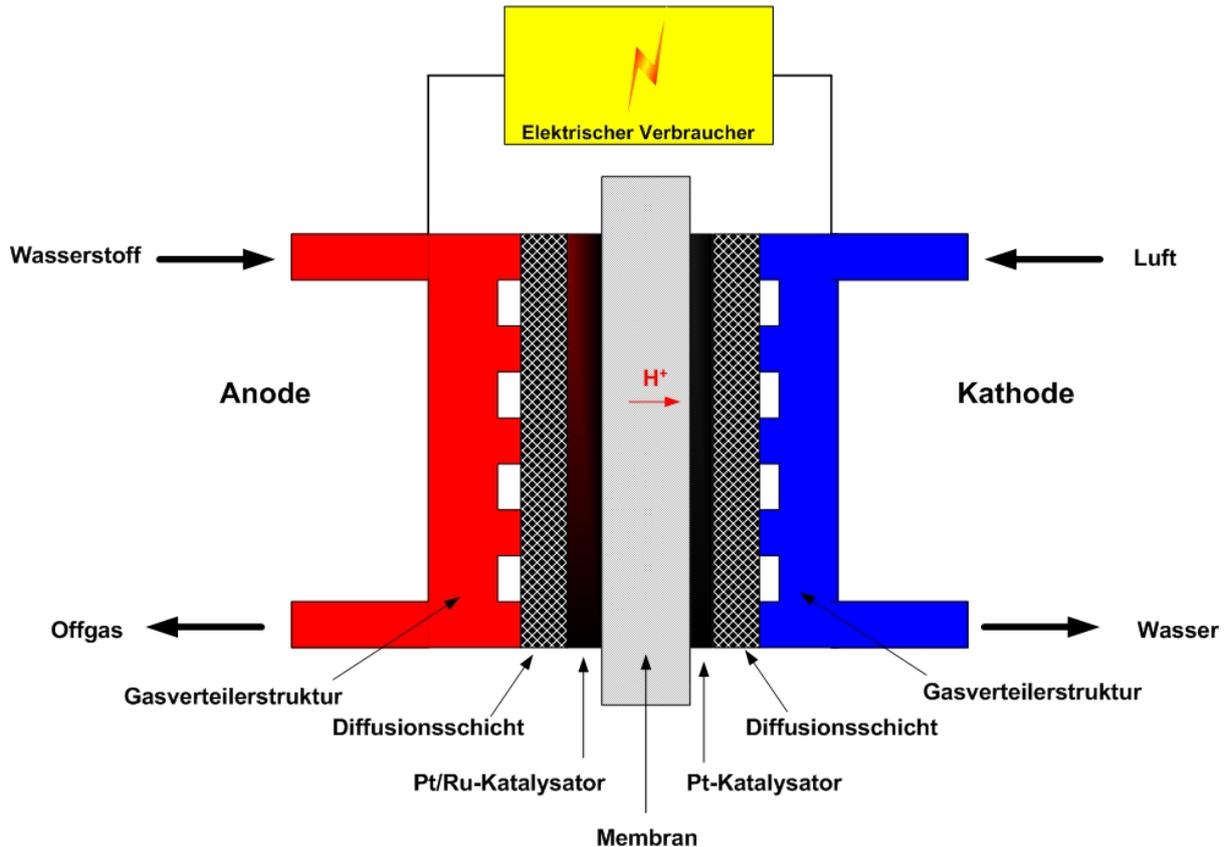


Abb. 2-7: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

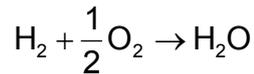
Die Leistung der PEMFC wird durch die Elektronenabgabe bei der chemischen Reaktion an der Anode



und die Elektronenaufnahme bei der Kathodenreaktion



über einen elektrischen Verbraucher geregelt. Als Reaktionsprodukt

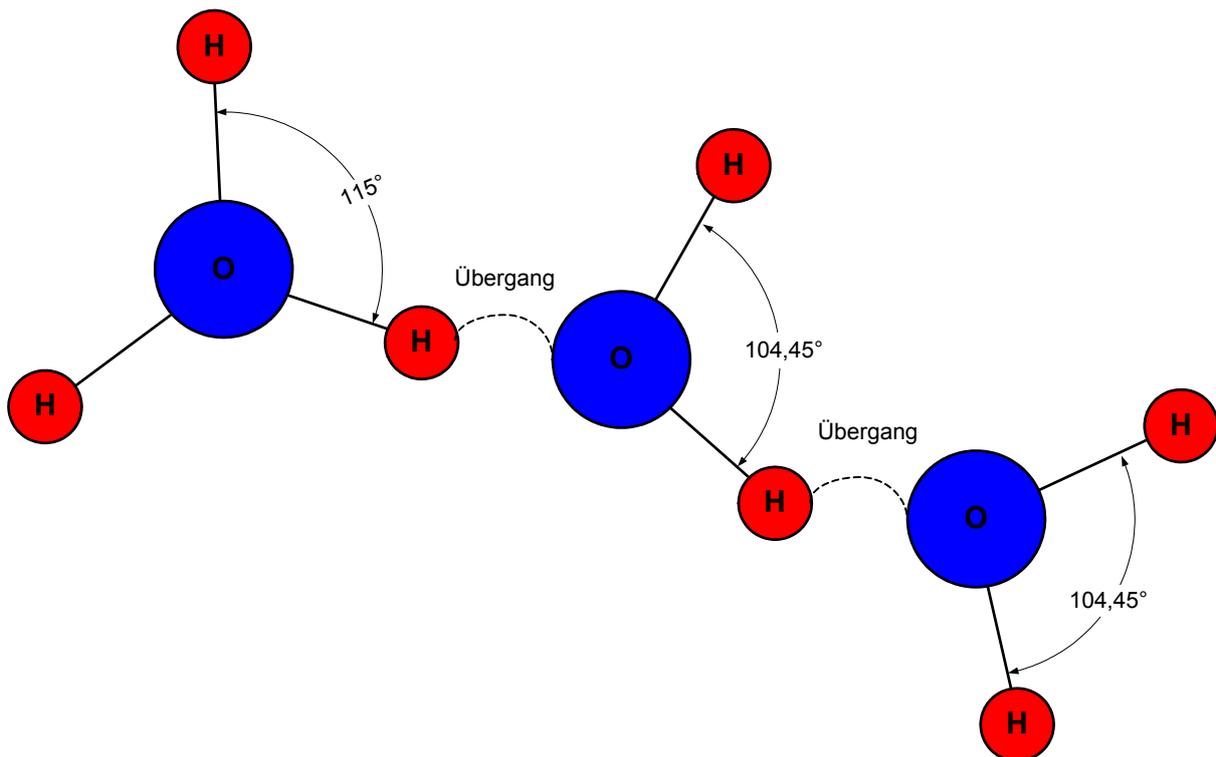


2-18

entsteht ausschließlich Wasser.

Die protonenleitende Elektrolytmembran benötigt im Betriebszustand einen Wassergehalt von 20–40 % [LE-MA-RO-01], um protonenleitfähig zu sein. Um dieses zu gewährleisten, muss sowohl das Anoden- als auch das Kathodengas mit Wasser befeuchtet werden. Außerdem muss verhindert werden, dass durch die Sauerstoffreaktion (Gleichung 2-18) die Kathodenseite geflutet wird, denn sowohl bei zu trockener als auch bei zu feuchter Membran kommt der Betrieb der Zelle zum Erliegen.

Die an der Anode entstehenden Protonen ( $\text{H}^+$ ) wandern im „Wasserträgerprinzip“ durch die semipermeable Membran. Dabei transportieren die Protonen mit ihrer Hydrathülle Wasser zur Kathode. Dieses geschieht, indem ein Proton, welches sich an der Anodenseite anlagert, mit dem in der Membran befindlichen  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_3\text{O}^+$  reagiert. Dann wandert das positiv geladene Proton  $\text{H}^+$  zu einem benachbarten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül über und bildet wieder ein neues  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion (Hydronium-Ion). Diese regellose Wanderung (elektroosmotischer Wassertransport<sup>7</sup>, Abb. 2-8) des positiven Protons über die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch die für Ionen semipermeable Membran zur Kathodenseite wird durch ein negatives Potenzial ausgerichtet [HA-VI-98].



**Abb. 2-8:** Elektroosmotischer Wassertransport in der Membran einer PEMFC [HA-VI-98]

Die in der Luft enthaltenen  $\text{O}_2$ -Moleküle dissoziieren an der Kathodenseite zu zwei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Diese reagieren mit  $\text{H}^+$ -Ionen zu einem  $\text{OH}^-$ -Ion, welches dann mit einem gewanderten  $\text{H}^+$ -Proton zu  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert. Das Reaktionsprodukt  $\text{H}_2\text{O}$  wird zusammen mit dem  $\text{N}_2$  der eingebrachten Luft aus der Kathodenseite der PEMFC abgeführt.

Wasserstoff und Luft werden gleichmäßig über eine mäanderförmige Gasverteilerstruktur auf

<sup>7</sup> Wird in der Literatur auch als quantenmechanischer Tunnelübergang bezeichnet [HA-VI-98].

die Elektrodenoberfläche aufgegeben. Um eine einheitliche Verteilung des Wasserstoffs an der Membran zu gewährleisten, wird der Anodenseite ein größerer Wasserstoff-Volumenstrom zugeführt, als für die Umsetzung benötigt wird. Das überschüssige Gas wird über die Anoden-Abgas-Leitung zum Brenner des Wasserstofferzeugers zurückgeleitet.

### 2.5.3 Aufbau der PEMFC

Die PEMFC besteht im Wesentlichen aus der Elektrolytschicht, auf der sich an beiden Seiten die Gasdiffusionselektroden befinden. Der Elektrolyt besteht aus einem perfluorierten, sulfonierten Polymer (z.B. Nafion<sup>®</sup>), das bei einer Einsatztemperatur von 60-80 °C betrieben werden kann, wobei sich die Zelle durch die exotherme Reaktionswärme selbst erwärmt. Durch den molekularen Aufbau und seine makroskopischen Eigenschaften, wie die Quellsfähigkeit, besitzt der Elektrolyt semipermeable protonenleitende Fähigkeiten. Die Membran ist ein extrem quellsfähiges Polymer, das Wasser unter starker Vergrößerung der geometrischen Oberfläche aufnimmt. Die Gasdiffusionselektroden bilden die Anode und Kathode. Die Gasdiffusionselektroden und die Membran werden als Membran-Elektroden-Einheit (MEA, **M**embrane **E**lectrode **A**ssembly) bezeichnet. Weitere Komponenten von Brennstoffzellen sind die Gasdiffusionsschicht (GDL, **G**as **D**iffusion **L**ayer) und die Endplatten. Die Komponenten einer PEMFC sind in Abb. 2-7 schematisch dargestellt.

Die GDL besteht beispielsweise aus Vliesstoff und erfüllt mehrere Aufgaben. Dabei handelt es sich um ein poröses Medium, welches den Transport der Reaktionsgase zu den Elektroden erlaubt und dabei eine möglichst feine Verteilung der Eduktgase auf die aktive Fläche des Elektrolyten gewährleistet. Des Weiteren ist die GDL elektrisch leitfähig und stellt somit einen sauberen elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden und den Bipolarplatten her. Außerdem zeigt die GDL eine unterstützende Wirkung auf die Austragung des Produktwassers an der Kathodenseite. Somit wird die PEMFC an der Kathodenseite nicht geflutet. Zusätzlich ist die GDL für das Wassermanagement der Membran mitverantwortlich, da diese eine hydrophobe, der Membran zugewandte Seite aufweist und einen Teil der Feuchtigkeit an der Membranseite fixiert, damit die Membran durch das Wasser eine Leitfähigkeit erlangt.

Die Endplatten sind aus metallischem Werkstoff (z.B. Titan) und beinhalten die Gasverteilerstruktur (flow field), welche in mäanderförmigen Kanälen in der der MEA zugewandten Seite angeordnet ist. Zusätzlich fungieren die Endplatten auch als Stromableiter.

### 2.5.4 Thermodynamische Betrachtung der PEMFC

Die bei einer Brennstoffzelle maximal erreichbare Spannung sowie der theoretisch maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad lassen sich durch die Thermodynamik erklären. Die thermoneutrale Zellenspannung  $U_{th}$

$$U_{th} = - \frac{\Delta_R H_o^0}{n_E \cdot F} = 1,48 \text{ V} \quad 2-19$$

wird im Standardzustand bei  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  und  $p_0 = 1,013 \text{ bar}$  für die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff berechnet. Dabei ergibt sich  $U_{th}$  aus dem Verhältnis von

Brennwert des Wasserstoffs,  $\Delta_R H_o^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$ , bezogen auf die Anzahl der Elektroden, die an der Reaktion beteiligt sind ( $n_E = 2$ ), und der Faraday-Konstanten  $F$

$$F = e \cdot N_A = 96.487 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad 2-20$$

welche sich aus der Avogadrozahl ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und der Elementarladung ( $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) ergibt. Dabei wird die Avogadro-Konstante nur für die Wandelung der Einheiten benötigt.

Durch eine elektrochemische Reaktion wird die im Brennstoff enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie konvertiert. Wenn die Reaktanden und das Produktwasser bei derselben Temperatur aus der Zelle geleitet werden, dann ist die maximale Arbeit, die aus der direkten Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie gewonnen wird, gleich der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta S \quad 2-21$$

der Brennstoffzellenreaktion. Wird die aus der Brennstoffzelle unter Standardbedingungen abgegebene maximale elektrische Arbeit, welche der freien Reaktionsenthalpie für flüssiges Wasser  $\Delta_R G_o^0 = -237,3 \text{ kJ/mol}$  (für gasförmiges Produktwasser beträgt die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_u^0 = -228,6 \text{ kJ/mol}$ ) entspricht, anstatt des Brennwertes  $\Delta_R H_o^0$  des Wasserstoffs eingesetzt, so ergibt sich die reversible Zellspannung  $U_{\text{rev}}^0$

$$U_{\text{rev}}^0 = -\frac{\Delta_R G_o^0}{n_E \cdot F} = 1,23 \text{ V} , \quad 2-22$$

welche der Ruhespannung entspricht, die zwischen den Elektroden vorliegt.

Die reversible Spannung ist durch die Temperatur- und Druckverhältnisse in der Zelle und die Abhängigkeit von  $\Delta_R G$  zu diesen beiden Parametern nicht konstant. Die Entropieänderung  $\Delta S$  wird durch die Temperaturänderung, die bei der exothermen Reaktion auftritt, verursacht. Die Druckänderung hingegen entsteht durch die Volumenänderung, welche bei der Reaktion hervorgerufen wird. Betrachtet man die reversible Spannung mit den Temperatur- und Druckabhängigkeiten, so kann die reversible Spannung durch die Nernst'sche Gleichung wie folgt beschrieben werden:

$$U_{\text{rev}}(T, p) = U_{\text{rev}}^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{n_E F} \log \left[ \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}} \right] + \frac{1}{n_E F} \int_{298\text{K}}^T \Delta S dT \quad 2-23$$

In der Nernst'schen Gleichung sind die allgemeine Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ J/K mol}$ , die absolute Temperatur  $T$  sowie die Partialdrücke  $p_i$  der beteiligten Gase enthalten. Die Nernst'sche Gleichung zeigt, dass mit steigender Temperatur die reversible Spannung abfällt, wohingegen bei Druckerhöhung eine Zunahme der reversiblen Spannung zu erkennen ist.

Stellt man die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_o^0$  ins Verhältnis mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_o^0$  (bezogen auf den Brennwert), bekommt man den reversiblen Brennstoffzellenwirkungsgrad  $\eta_{\text{Max}}$ . Je nach Aggregatzustand des austretenden Wassers (flüssig oder gasförmig) aus

der Brennstoffzelle ergibt sich bei der flüssigen Phase ein maximaler Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Max}}^{\text{fl}} = \frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{o}}^0}{\Delta_{\text{R}}H_{\text{o}}^0} \quad 2-24$$

von 83 %. Bei Betrachtung der gasförmigen Phase für die Reaktanden muss für die Berechnung des maximalen Wirkungsgrades in der Gasphase  $\eta_{\text{Max}}^{\text{g}}$  die freie Reaktionsenthalpie für gasförmiges Wasser  $\Delta_{\text{R}}G_{\text{u}}^0$  mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H_{\text{u}}^0$  (bezogen auf den Heizwert) ins Verhältnis gebracht werden. Dabei stellt sich ein maximaler Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Max}}^{\text{g}} = \frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{u}}^0}{\Delta_{\text{R}}H_{\text{u}}^0} \quad 2-25$$

von 94,5 % für eine Brennstoffzelle ein.

Neben dem maximalen Wirkungsgrad gibt es noch eine Reihe anderer Wirkungsgrade bei einer Brennstoffzelle, die im Folgenden erläutert werden.

Der Spannungswirkungsgrad  $\eta_{\text{U}}$

$$\eta_{\text{U}} = \frac{U}{U_{\text{rev}}^0} \quad 2-26$$

beschreibt das Verhältnis der Arbeitsspannung  $U$  im Betriebspunkt zur reversiblen Spannung  $U_{\text{rev}}^0$ .

Der Stromwirkungsgrad  $\eta_{\text{l,i}}$

$$\eta_{\text{l,i}} = \frac{I}{n_{\text{E}} \cdot F \cdot N_{\text{i}}} \quad 2-27$$

ist das Verhältnis vom Stromfluss  $I$  zum Stoffmengenstrom  $N_{\text{i}}$ , der sich durch die elektrochemische Reaktion einstellt.

Durch das Produkt der Einzel-Wirkungsgrade erhält man den Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{\text{ges}}$

$$\eta_{\text{ges}}^{\zeta} = \eta_{\text{Max}}^{\zeta} \cdot \eta_{\text{U}} \cdot \prod \eta_{\text{l,i}} \quad 2-28$$

einer PEMFC bezogen auf den Betriebspunkt, wobei die Bezeichnung  $\zeta$  beim maximalen Wirkungsgrad für die gewünschte Phase (flüssig oder gasförmig) steht.

Bei der erzeugten Spannung bzw. dem erzeugten Strom der PEMFC handelt es sich um Gleichspannung  $U$  bzw. Gleichstrom  $I$ , so dass die elektrische Leistung  $P_{\text{el}}$  der PEMFC

$$P_{\text{el}} = U \cdot I \quad 2-29$$

aus dem Produkt der Gleichspannung mit dem Gleichstrom hervorgeht. Indem die erzeugte elektrische Leistung der PEMFC mit dem Produkt des zugeführten Brenngases  $\text{H}_2$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H^0$  bei Standardbedingungen ins Verhältnis gesetzt wird, ergibt sich

der elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el}$

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{\dot{n}_{H_2} \cdot \Delta_R H^0} \quad 2-30$$

Wird anstatt des Gleichstroms  $I$  in 2-29 die Stromdichte  $j$

$$j = \frac{I}{A} \quad 2-31$$

eingesetzt, welche das Verhältnis von Strom zur Elektrodenfläche  $A$  ist, so ergibt sich die flächenbezogene Leistungsdichte  $P_A$

$$P_A = U \cdot j \quad 2-32$$

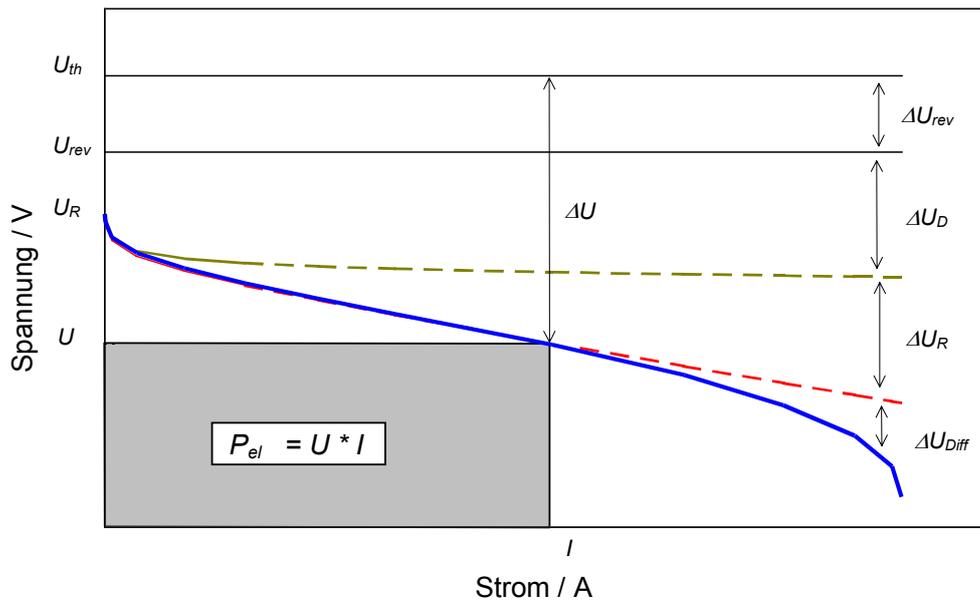
Die maximal erreichbare Leistungsdichte  $P_{A, Max}$

$$P_{A, Max} = 0,5 \cdot \Delta U_R \cdot j \quad 2-33$$

ergibt sich aus dem Produkt der Konstanten 0,5, die sich aus der Extremwert-Bildung aus  $P_A$  ableiten lässt, der Ohm'schen Widerstandsspannung  $\Delta U_R$  und der Stromdichte. Dabei charakterisiert die maximal erreichbare Leistungsdichte  $P_{A, Max}$  das Verhältnis von Arbeitsspannung zu Ruhespannung.

### 2.5.5 Spannungsverluste

Die im Innern ablaufenden Prozesse einer PEMFC sind für ihre Strom-Spannungs-Charakteristik kennzeichnend. Die an den Einzelelektroden auftretenden Spannungsverluste  $\Delta U$  sowie der Spannungsabfall durch den elektrolytischen Widerstand werden durch eine Überlagerung der reversiblen Spannungsdifferenz  $\Delta U_{rev}$ , der Durchtrittsspannung  $\Delta U_D$ , der Widerstandsspannung  $\Delta U_R$  und der Konzentrationsspannung  $\Delta U_{Diff}$  erzeugt. In Abb. 2-9 ist eine schematische Beschreibung einer Strom-Spannungs-Kurve mit den zugehörigen Spannungsverlusten aufgeführt [LE-MA-RO-01].



**Abb. 2-9:** Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve [LE-MA-RO-01]

Die bei ansteigendem Strom fallende Strom-Spannungs-Kurve in Abb. 2-9 ergibt sich, weil  $U_{rev}$  schon bei geringen Belastungen durch Verluste verringert wird. Bei höherer Stromstärke wird die Spannungs-Abnahme von der Widerstandsspannung  $\Delta U_R$  bestimmt. Ab einer bestimmten Stromstärke wird der Spannungsverlauf von der Konzentrationsüberspannung bestimmt, was bei weiterer Strom-Erhöhung zu einer starken Degradation der Spannungs-Kurve führt.

Die Spannungsverluste  $\Delta U$

$$\Delta U = \Delta U_{rev} + \Delta U_D \quad 2-34$$

im stromlosen Zustand setzen sich zusammen aus der reversiblen Spannungsdifferenz  $\Delta U_{rev}$  und der Durchtrittsüberspannung  $\Delta U_D$ , welche durch permanenten Ladungsträgerwechsel der Phasengrenze in beide Richtungen erzeugt wird. Dieser in beide Richtungen gleich große Strom wird als Austauschstromdichte  $j_0$  bezeichnet und ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Ladungsträger im Gleichgewichtszustand.

Wenn die Brennstoffzelle Last aufnimmt und somit Strom fließt, vergrößern sich die Spannungsverluste  $\Delta U$

$$\Delta U = \Delta U_{rev} + \Delta U_D + \Delta U_{Diff} + \Delta U_R \quad 2-35$$

an den Elektroden und an der MEA, indem sich die Konzentrationsüberspannung  $\Delta U_{Diff}$  und die Widerstandsspannung  $\Delta U_R$  zusätzlich addieren.

### 2.5.5.1 Die reversible Spannungsdifferenz

Unter der reversiblen Spannungsdifferenz  $\Delta U_{rev}$  wird die Spannungsdifferenz (Verlust) verstanden, welche sich bei unbelasteter Brennstoffzelle aus der thermoneutralen Spannung  $U_{th}$  und der realen Spannung  $U_{rev}$  ergibt. Selbst im Ruhezustand der Zelle finden irreversible Prozesse statt, die zu einem Spannungsverlust führen (Gleichung 2-34).

### 2.5.5.2 Die Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung  $\Delta U_D$  ist durch die endliche Geschwindigkeit des Elektronendurchtritts durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Membran begründet, wobei ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $j$  und der Durchtrittsüberspannung  $\Delta U_D$  besteht, welcher durch die Butler-Volmer-Gleichung

$$j = j_+ - |j_-| \quad 2-36$$

beschrieben wird, die sich aus der Differenz der anodischen Teilstromdichte der Elektrode  $j_+$

$$j_+ = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n_E \cdot F}{R \cdot T} \Delta U_D} \quad 2-37$$

und der kathodischen Teilstromdichte  $j_-$

$$j_- = j_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n_E \cdot F}{R \cdot T} \Delta U_D} \quad 2-38$$

ergibt, welche sich jeweils aus dem Produkt der Austauschstromdichte  $j_0$  mit einem exponentiellen Faktor zusammensetzt, in dem neben  $F$ ,  $n_E$ ,  $R$ ,  $T$  und  $\Delta U_D$  auch der Symmetriefaktor  $\alpha$  enthalten ist. Der Symmetriefaktor  $\alpha$  beschreibt den Bereich der Helmholtz'schen Doppelschicht. Dort entsteht der Übergangszustand der Reaktion.

Liegt eine geringe Durchtrittsüberspannung von  $\Delta U_D \leq 0,1 \text{ V}$  vor, kann man bei vertretbaren Fehlern ( $\approx 6 \%$ ) die Reihenentwicklung nach dem linearen Glied abbrechen und erhält die Gleichung

$$\Delta U_D = \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F \cdot j_0} \cdot j = \Phi \cdot j, \quad 2-39$$

welche proportional (Proportionalfaktor  $\Phi$ ) zur Stromdichte vorliegt [WEDL-87]. Der Proportionalfaktor  $\Phi$  wird auch als Polarisationswiderstand bezeichnet.

Bei höheren Durchtrittsüberspannungen von  $\Delta U_D > 0,1 \text{ V}$  wird der zweite Exponentialterm der Butler-Volmer-Gleichung infinitesimal klein, so dass dieser vernachlässigt werden kann. Damit ergibt Gleichung 2-36 in der logarithmischen Darstellung eine lineare Funktion und  $\Delta U_D$  wird wie folgt beschrieben:

$$\Delta U_D = -\frac{R \cdot T}{n_E \cdot F \cdot \alpha} \cdot \ln j_0 + \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F \cdot \alpha} \cdot \ln j \quad 2-40$$

Bei einer großen negativen Überspannung gilt analog zu Gleichung 2-40 eine  $\Delta U_D$

$$\Delta U_D = \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F \cdot (1-\alpha)} \cdot \ln j_0 - \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F \cdot (1-\alpha)} \cdot \ln j \quad 2-41$$

Der Term  $RT/n_E F \alpha$  bzw.  $RT/n_E F (1-\alpha)$  wird als Tafel-Steigung bezeichnet, welche für die Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen eine wichtige Größe darstellt.

### 2.5.5.3 Die Widerstandsüberspannung

Die Widerstandsüberspannung  $\Delta U_R$  ergibt sich durch Ohm'sche Verluste, welche sich durch Widerstände beim Ionen-Transport durch die Membran und den Elektronen-Transport durch den Elektrolyten sowie die Stromableiter einstellen. Die Summe der Einzel-Widerstände wird als Gesamtwiderstand  $R_{ohm}$  der PEMFC zusammengefasst. Die Widerstandsüberspannung  $\Delta U_R$

$$\Delta U_R = j \cdot R_{ohm} \quad 2-42$$

verhält sich somit proportional zur momentanen Stromdichte  $j$ .

Um höhere Leistungsdichten zu erlangen, werden mehrere Zellen in Reihe, zu so genannten Stapeln (Stacks), zusammengefasst. Die Gasverteilerstruktur wird durch doppelseitige Strukturen (Bipolarplatten), bei denen auf der einen Seite die Brenngase ( $H_2$ ) und auf der anderen Seite Luft zugeführt werden, realisiert.

An den Elektroden, Anode und Kathode, fällt jeweils eine Spannung ab, die benötigt wird, um die effektive Spannung  $U_{eff}$  der PEMFC zu beschreiben. Die anodische Überspannung  $U_a$

$$U_a = U_{D,a} - U_{Konz,a} \quad 2-43$$

ergibt sich aus der Differenz der Durchtrittsspannung  $U_{D,a}$  und der Konzentrationsspannung  $U_{Konz,a}$  an der Anode und analog die kathodische Überspannung  $U_k$  aus

$$U_k = U_{D,k} - U_{Konz,k} \quad 2-44$$

Indem die Überspannungen der Anode und Kathode sowie die Ohm'sche Überspannung von der reversiblen Spannung subtrahiert werden, ergibt sich die effektive Zellspannung  $U_{eff}$

$$U_{eff} = U_{rev} - U_a - U_k - \Delta U_R, \quad 2-45$$

mit der die bei einem Brennstoffzellen-Prozess freigesetzte Wärmestromdichte  $\dot{q}$  berechnet wird. Die Wärmestromdichte  $\dot{q}$  mit der Einheit  $W/cm^2$  ist definiert als

$$\dot{q} = \left( \frac{\Delta_R H}{n_E \cdot F} - U_{eff} \right) \cdot j \quad 2-46$$

und ist der Differenzbetrag zwischen elektrischer Energie und Reaktionsenthalpie.

### 2.5.5.4 Die Konzentrationsüberspannung

Die Konzentrationsüberspannung  $\Delta U_{Diff}$  ist der Spannungsabfall, der durch den Stofftransport an der Elektrodenoberfläche ausgelöst wird. Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche vermindert sich durch die elektrochemische Umwandlung der Reaktionspartner. Um diese Konzentration zu stabilisieren, muss der Zelle neues Eduktgas zugegeben werden, was einen Stofftransportwiderstand hervorruft. Die Konzentrationsüberspannung berechnet sich aus dem Differenzpotenzial innerhalb des Elektrolyten E

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F} \ln c^0 \quad 2-47$$

und dem Potenzial an der Elektrodenoberfläche  $E^S$

$$E^S = E^0 - \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F} \ln c^S \quad 2-48$$

zu  $\Delta U_{\text{Diff}}$

$$\Delta U_{\text{Diff}} = E - E^S = \frac{R \cdot T}{n_E \cdot F} \ln \frac{c^S}{c^0} \quad 2-49$$

wobei  $c^0$  die ungestörte Konzentration und  $c^S$  die Konzentration an der Elektrodenoberfläche beschreibt.

Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche nimmt mit zunehmender Strombelastungszeit zu, bis sich näherungsweise ein stationärer Betrieb einstellt (Abb. 2-10).

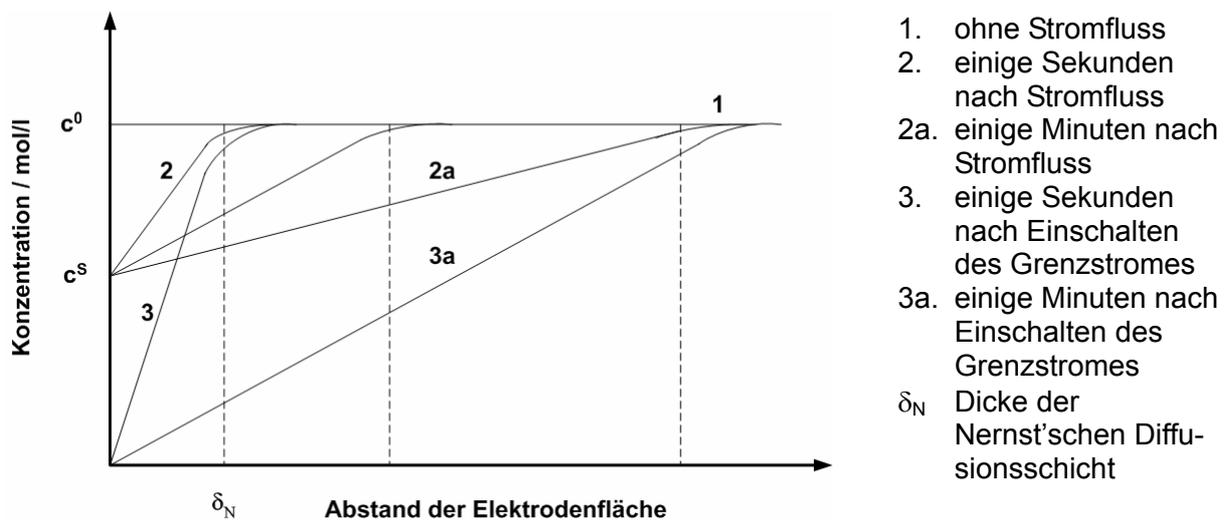


Abb. 2-10: Konzentrationsverteilung in Elektrolyten [HA-VI-98]

Die gestrichelten Linien in Abb. 2-10 zeigen die Schnittpunkte bei Tangentenverlauf der Konzentrationslinien mit  $c^0$ . Indem die PEMFC mit einer höheren Eduktgas-Menge beaufschlagt wird, als es für den Umsatz an der Membran nötig ist, wird eine nahezu stationäre Konzentrationsspannung erreicht.

## 2.5.6 Bewertung der Brenngasmenge

Der Betrieb einer Brennstoffzelle ist abhängig von der Menge der zugeführten Brenngase. Es besteht eine direkte Kausalität zwischen dem erzeugten elektrischen Strom und der in der PEMFC umgesetzten Menge an Wasserstoff. Durch die Menge an umgesetztem Wasserstoff ist auch die Menge an Sauerstoff bestimmt, welche für die Gesamtreaktion (Gleichung 2-18) der PEMFC benötigt wird. Der Mindest-Volumenstrom an Wasserstoff berechnet sich stöchiometrisch über das ideale Gasgesetz

$$p\dot{V}_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{H}_2} RT \quad 2-50$$

und die Stromstärke  $I$

$$I = \dot{n}_{\text{el.}} \cdot F, \quad 2-51$$

welche sich aus dem Produkt der im Wasserstoff enthaltenen Elektronen ( $\dot{n}_{\text{el.}}$ ) und der Faraday-Konstanten (Gleichung 2-21) ergibt. Unter der Betrachtung, dass

$$\dot{n}_{\text{el.}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot n_E \quad 2-52$$

ist, kann der Mindest-Volumenstrom an Wasserstoff  $\dot{V}_{\text{H}_2}$

$$\dot{V}_{\text{H}_2} = \frac{R \cdot T}{p \cdot n_E \cdot F} \cdot I \quad 2-53$$

durch Einsetzen von Gleichung 2-50, 2-51 und 2-52 berechnet werden.

Die Gleichung 2-53 gilt nur für einen vollständigen Umsatz des in die PEMFC eingeleiteten Brenngases. Dieses wird als so genannter *Dead-End-Betrieb* bezeichnet. Beim Einsatz von Brenngas, welches aus Kohlenwasserstoffen erzeugt wurde, sind neben dem  $\text{H}_2$  noch andere Komponenten im Brenngas enthalten, welche nicht an der Gesamtreaktion (Gleichung 2-18) beteiligt sind. Das Eduktgas, welches nicht am Umsatz beteiligt ist, wird als Spülrate  $\iota$

$$\iota = \frac{\dot{V}_{\text{Eduktgas}} - \dot{V}_{\text{H}_2, \text{um}}}{\dot{V}_{\text{Eduktgas}}} \quad 2-54$$

bezeichnet. Indem eine hohe Spülrate an der PEMFC eingestellt wird, kann die Konzentration der im Brenngas befindlichen Komponenten an der Elektrodenoberseite erhöht werden, so dass am Elektrolyten nahezu die Eingangs-Konzentration des in die PEMFC eingeleiteten Brenngases vorliegt (Abb. 2-10), was aber zu einer Verschlechterung des PEMFC-Wirkungsgrades führt.



### 3 Prozess-Simulationen eines KC-Gesamtsystems

Im folgenden Kapitel werden die Simulationen sowie die rechnerischen Ergebnisse der Simulation eines Katalytischen Cracker-Gesamtsystems und die Auswirkungen von verschiedenen Schwefelkonzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff, wie Diesel, beschrieben. Mit einem verfahrenstechnischen Simulationsprogramm, welches im Fachgebiet Energietechnik der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, vorhanden ist, wurde ein KC-Gesamtsystem simuliert. Die Simulation erfolgte, indem zunächst eine grafische Oberfläche mit einem nacheinander zu verarbeitenden modularen Ablauf erstellt wurde. In das grafische Modell wurden alle benötigten Stoffdaten implementiert. Das Simulationsprogramm ist in der Lage, das grafische Modell in ein mathematisches Modell zu konvertieren, um so alle Stoff- und Energieströme durch Berücksichtigung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte zu berechnen. Die Simulationssoftware ist fähig, Sensitivitätsanalysen durch sukzessive Berechnungen bei variierenden Parametern vorzunehmen. Dadurch werden Erkenntnisse über die maximal zu erwartende Menge an Reaktionsprodukten, Stoff- und Energiemengen sowie die optimalen Betriebszustände erzielt. Mit der eingesetzten Simulationssoftware lassen sich ausschließlich stationäre Betriebszustände simulieren. Die Berechnungen erfolgen ohne kinetische Betrachtungsweisen und resultieren ausschließlich aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Das Gleichgewicht wird errechnet, indem das Simulationsprogramm zuerst die GIBBS'sche Enthalpie  $\Delta G$

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot n_i \quad 3-1$$

bestimmt, die sich aus der Summation der Produkte der einzelnen Stoffmengen  $n_i$  mit den jeweilig zugehörigen chemischen Potenzialen  $\mu_i$

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_{0i}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} + RT \ln x_i \quad 3-2$$

ergibt. Anschließend wird durch eine iterative Extremwertberechnung

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p} = 0 \quad 3-3$$

der Minimalwert von  $\Delta G$  errechnet, welcher dann das thermodynamische Gleichgewicht beschreibt.

Das für die Simulation verwendete Edukt ist ein aus 25 Kohlenwasserstoff-Komponenten bestehendes Diesel-Ersatz-Gemisch nach AMPHLETT mit der zusätzlichen Schwefel-Komponente Dibenzothiophen (DBT), Summenformel  $C_{12}H_8S$ , die mit einem Gehalt von 7,6 ppmw (Abschnitt 2.1) eingesetzt wird [AMPH-98]. Die Kohlenwasserstoffkomponenten unterteilen sich in *n*-Alkane, *n*-Alkylbenzole und 1-Alkylnaphtalene. In Tab. 3-1 sind alle Komponenten mit den in die Simulation eingesetzten Massen- und Stoffanteilen aufgeführt.

**Tab. 3-1:** Diesel-Ersatzgemisch für das Simulationsmodell

Komponenten	Summenformel	C	H	S	Massenanteil	Stoffmengenanteil	C/H	Molmasse / g/mol
<i>n</i> -Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	9	20	0	0,012210962	0,01715273	0,450	128,26
<i>n</i> -Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	10	22	0	0,024321835	0,03079833	0,455	142,28
<i>n</i> -Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	11	24	0	0,051746456	0,05964424	0,458	156,31
<i>n</i> -Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	12	26	0	0,091281949	0,09654791	0,462	170,34
<i>n</i> -Tridecan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	13	28	0	0,200880341	0,19630068	0,464	184,37
<i>n</i> -Tetradecan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	14	30	0	0,196076028	0,17806532	0,467	198,39
<i>n</i> -Pentadecan	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	15	32	0	0,098088059	0,08319464	0,469	212,42
<i>n</i> -Hexadecan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	16	34	0	0,049044030	0,03902011	0,471	226,45
<i>n</i> -Heptadecan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	17	36	0	0,024522015	0,01837257	0,472	240,47
<i>n</i> -Octadecan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	18	38	0	0,012210962	0,00864444	0,474	254,50
<i>n</i> -Nonadecan	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	19	40	0	0,006105481	0,00409639	0,475	268,53
<i>n</i> -Eicosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	20	42	0	0,003102786	0,00197848	0,476	282,55
<i>n</i> -Pentylbenzen	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	11	16	0	0,002702426	0,00328429	0,688	148,25
<i>n</i> -Hexylbenzen	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	12	18	0	0,004103684	0,00455616	0,667	162,27
<i>n</i> -Heptylbenzen	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	13	20	0	0,005504942	0,00562565	0,650	176,30
<i>n</i> -Octylbenzen	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	14	22	0	0,005805212	0,00549529	0,636	190,33
<i>n</i> -Nonylbenzen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	15	24	0	0,005905302	0,00520634	0,625	204,35
<i>n</i> -Decylbenzen	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	16	26	0	0,006505841	0,00536738	0,615	218,38
<i>n</i> -Undecylbenzen	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	17	28	0	0,003002696	0,00232774	0,607	232,41
<i>n</i> -Dodeclbenzen	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	18	30	0	0,002001797	0,00146350	0,600	246,44
Naphtalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	10	8	0	0,030227137	0,04248879	1,250	128,17
1-Methylnaphtalen	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	11	10	0	0,065458766	0,08293595	1,100	142,20
1-Ethylnaphtalen	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	12	12	0	0,045340705	0,05228864	1,000	156,23
1-Propylnaphtalen	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	13	14	0	0,032228934	0,03410549	0,929	170,25
1-Butylnaphtalen	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	14	16	0	0,021519319	0,02103895	0,875	184,28
Dibenzothiophen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	12	8	1	0,000007600	0,00000744	1,500	184,00
<b>Summe</b>		<b>362</b>	<b>624</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,580</b>	<b>192,64</b>

Im Folgenden werden Sensitivitätsanalysen für den KC-Reaktor sowie die Simulation des KC-Gesamtsystems beschrieben. Die aus den Berechnungen ermittelten Erkenntnisse zeigen das mögliche verfahrenstechnische Verhalten eines KC-Gesamtsystems bei Verwendung von schwefelhaltigem Dieselkraftstoff.

### 3.1 Sensitivitätsanalysen

Um zu erkennen, wie die Gleichgewichtskonzentrationen des Produktgases nach dem Durchlaufen des Crack-Reaktors sind, wurden Sensitivitätsanalysen bei Temperatur- und Druck-Variierung vorgenommen. Zur Berechnung der Sensitivität auf die Temperatur im Crack-Reaktor wurde diese von 100 bis 1.000 °C in 10 °C-Schritten bei Atmosphärendruck erhöht. Die Druck-Sensitivitätsanalyse wurde in 0,1 bar-Druckerhöhungsstufen von 0 bis 10 bar simuliert. In Abb. 3-1 ist das grafische Simulationsmodell dargestellt, welches für die Sensitivitätsanalysen erstellt wurde.

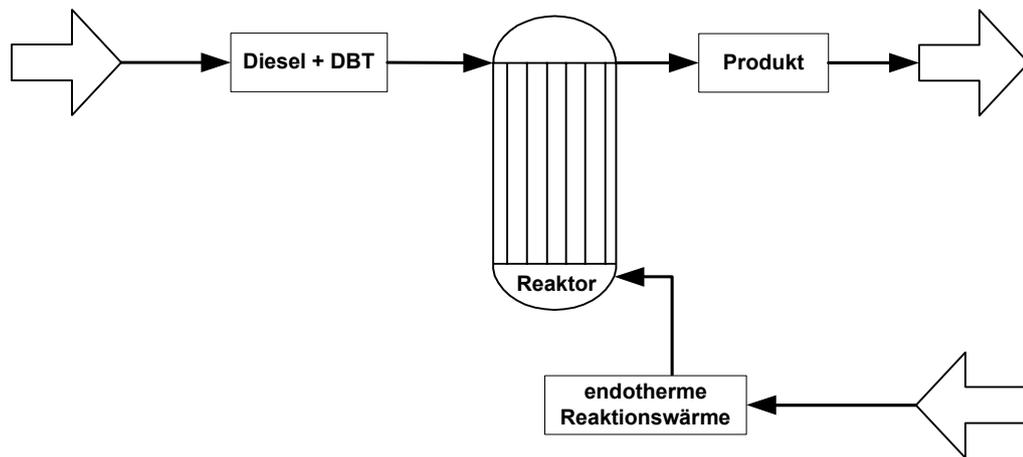


Abb. 3-1: Fließschema der Sensitivitätssimulation

In Abb. 3-2 sind die Ergebnisse der Temperatursensitivitätsberechnung grafisch in einem Diagramm dargestellt. Dabei sind neben den vorhandenen Reaktionsprodukten einige nicht vorhandene Produkte aufgelistet worden. Damit soll gezeigt werden, dass die Komponenten über den gesamten Temperaturbereich nicht im Produktgas enthalten sind.

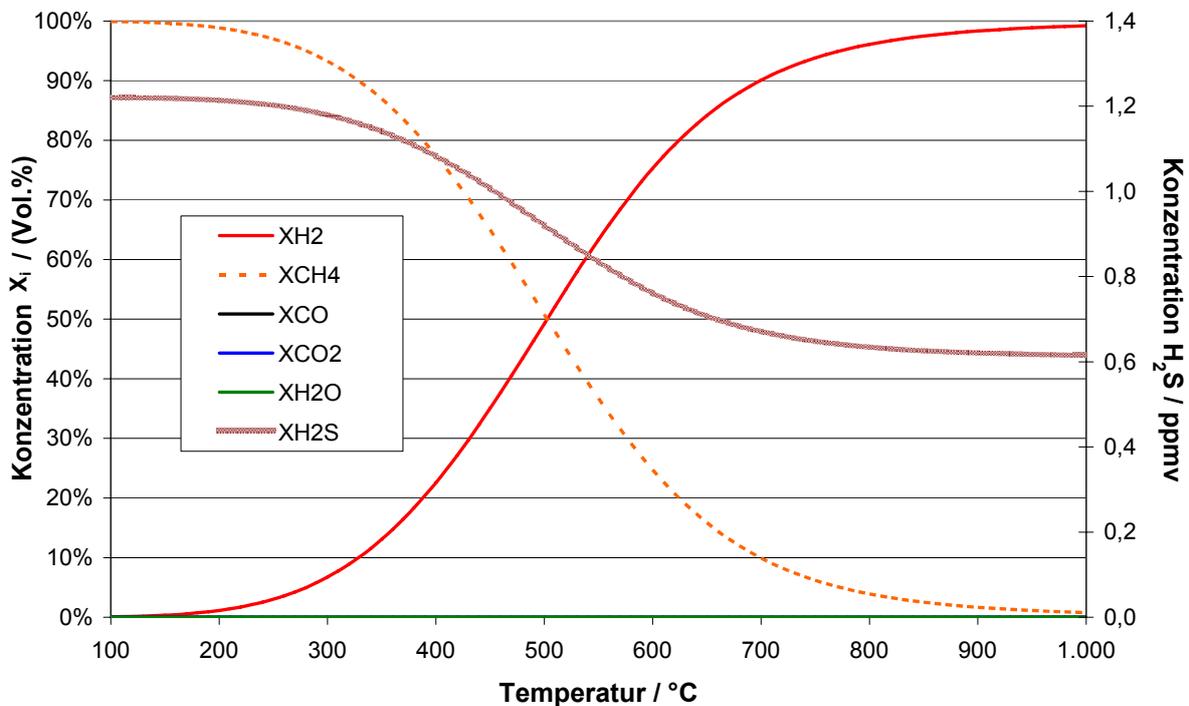
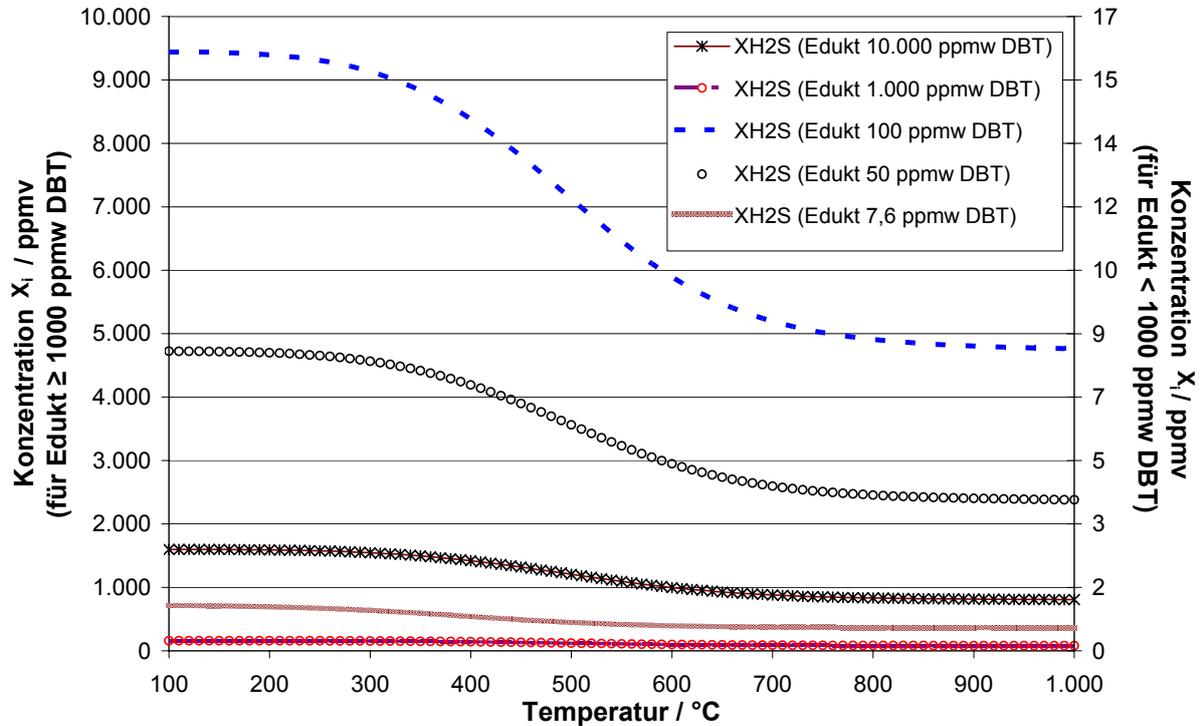


Abb. 3-2: Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei  $p_{\text{abs.}} = 1,013$  bar

Höhere Kohlenwasserstoffe als  $\text{CH}_4$  lagen im Produktgas nicht vor, da sie vollständig in die Produkte  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  umgewandelt werden. Als Produkt-Schwefelkomponente wurde in der Simulation ausschließlich  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Durch die Variation der Temperatur wird klar, dass  $\text{CH}_4$  bei Temperaturen über  $900\text{ }^\circ\text{C}$  nur noch in geringen Stoffmengen-Konzentrationen vorliegt. Die dominierende Gaskomponente ist  $\text{H}_2$ . Die hohe Reinheit der  $\text{H}_2$ -Konzentration ist einer der wesentlichen Vorteile des Crack-Prozesses. Der Kohlenstoff, der sich bei der Zerlegung der langkettigen Kohlenstoffverbindungen abspaltet, adsorbiert an der Oberfläche des Katalysators und würde diesen, beim Katalytischen Cracken, nach einer gewissen Crack-Zeit desaktivieren. Die Schwefelkomponente DBT, welche mit einer massenspezifischen Konzentration von  $7,6\text{ ppmw}$  im Edukt vorliegt, reagiert im gasförmigen Zustand ausschließlich zu  $\text{H}_2\text{S}$ . Der Grund für die abfallende Konzentration des Schwefelproduktes ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in Abb. 3-2

ist durch die Molenzunahme zu erklären. Bei Erwärmung werden die langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen im Diesel in kürzere Verbindungen aufgebrochen, was zu einer größeren Gesamt-Teilchenzahl führt. Die Stoffmenge an Schwefel bleibt dabei konstant. Bei Temperaturen oberhalb von 900 °C ist nur noch eine volumenspezifische H<sub>2</sub>S-Konzentration von 615 ppbv vorhanden.

Inwieweit die Höhe der Edukt-Konzentration der Schwefelkomponente einen Einfluss auf die Konzentration des Reaktionsproduktes H<sub>2</sub>S besitzt, zeigt Abb. 3-3.



**Abb. 3-3:** Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei  $p_{\text{abs.}} = 1,013$  bar und verschiedenen DBT-Konzentrationen im Edukt

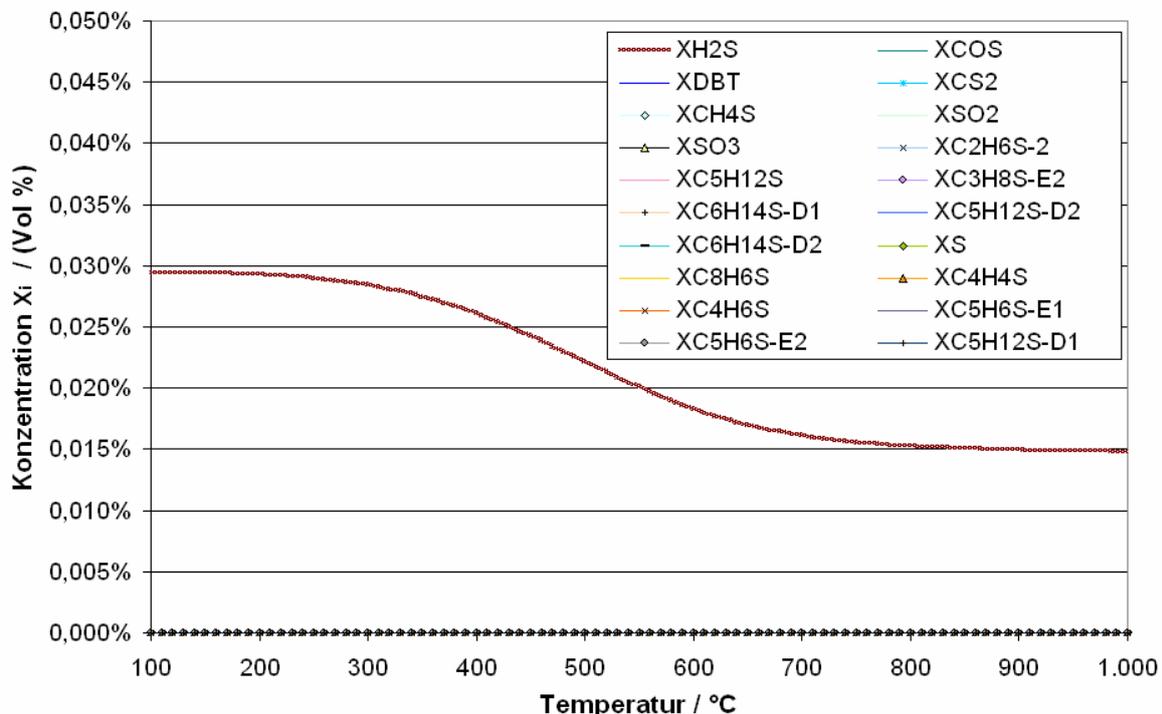
In Abb. 3-3 sind die beiden Ordinaten den eingangs massenspezifischen Konzentrationen des DBT im flüssigen Dieseleratzstoff zugeordnet und zeigen das Reaktionsprodukt H<sub>2</sub>S volumenspezifisch an. Die unterschiedliche Schwefelbelastung im Edukt hat außer der Höhe der Produkt-Konzentration keinen Einfluss auf die Reaktionsprodukte und die Reaktionsverläufe. Durch die Molenzunahme während der Temperaturerhöhung sind nur noch 16 % der anfänglichen massenspezifischen DBT-Konzentration enthalten. Durch die Reaktion von DBT zu H<sub>2</sub>S in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre ist bei hohen Temperaturen, durch die Volumenvergrößerung im Produktgas, letztendlich nur noch 50 % bezogen auf die gasförmige Edukt-Konzentration an H<sub>2</sub>S im Produkt enthalten. Diese Verhältnisse sind bei allen DBT-Konzentrationen analog simuliert worden.

Um die Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Schwefelkomponenten zu simulieren, wurden dem schwefelhaltigen Edukt (Tab. 3-1) in einem weiteren Simulationslauf mögliche Schwefelverbindungen (Abb. 2-2) zu jeweils gleicher Menge zugegeben, so dass das aufgeschwefelte Edukt einen massenspezifischen Gesamt-Schwefelgehalt von 2,5 % aufweist. Die eingesetzten Schwefelkomponenten sind in Tab. 3-2 aufgelistet.

**Tab. 3-2:** Schwefelkomponenten im Edukt

Komponente	Summenformel
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S
Carbonyl-Sulfid	COS
Carbon-Disulfid	CS <sub>2</sub>
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>
Schwefeltrioxid	SO <sub>3</sub>
Schwefel (gasförmig)	S
Methyl-Mercaptan	CH <sub>4</sub> S
Dimethyl-Sulfid	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S
Methyl-Ethyl-Sulfid	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S
Thiophen	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
Tetra-Hydrothiophen	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S
2-Methylthiophen	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S
3-Methylthiophen	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S
1-Pentanthiol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S
Methyl- <i>tert</i> -Butyl-Sulfid	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S
Methyl- <i>n</i> -Butyl-Sulfid	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S
Di- <i>n</i> -Propyl-Sulfid	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S
Methyl- <i>tert</i> -Pentyl-Sulfid	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S
Benzothiophen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S
Dibenzothiophen (DBT)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S

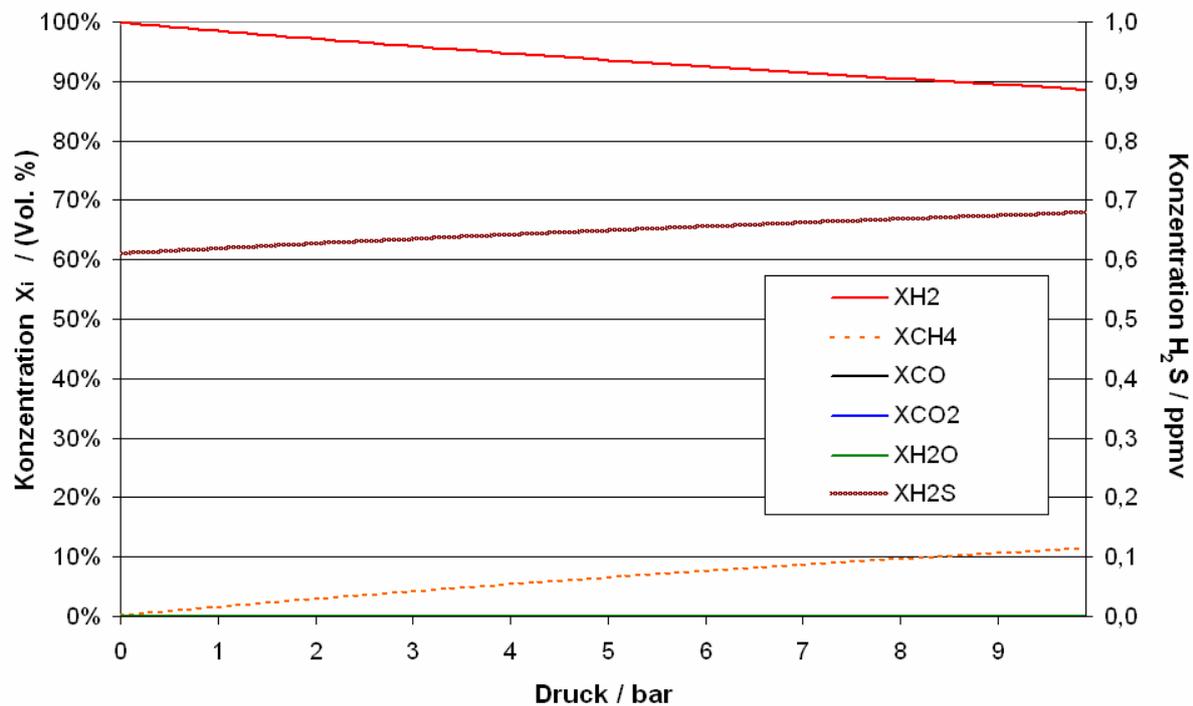
Das Simulationsergebnis ist in Abb. 3-4 dargestellt. Es wird deutlich, dass auch hier alle Schwefelverbindungen bei allen Temperaturen zu H<sub>2</sub>S nach dem thermodynamischen Gleichgewicht reagieren. Das bedeutet, dass mit H<sub>2</sub>S als Haupt-Schwefelkomponente nach dem Katalytischen Cracken zu rechnen ist.


**Abb. 3-4:** Darstellung der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Schwefelkomponenten im Edukt

Das Schwefel-Konzentrationsverhältnis von Edukt zu Produkt ist gleich dem wie bei der alleinigen Schwefelkomponente DBT. Die Art der Schwefelkomponente im flüssigen Edukt hat somit keinen Einfluss auf das Reaktionsprodukt in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Als Nächstes wird das Gleichgewichtsverhalten beim Katalytischen Cracken bei der Variation des Druckes betrachtet. Da die Konzentration an H<sub>2</sub> oberhalb von 900 °C eine Reinheit von

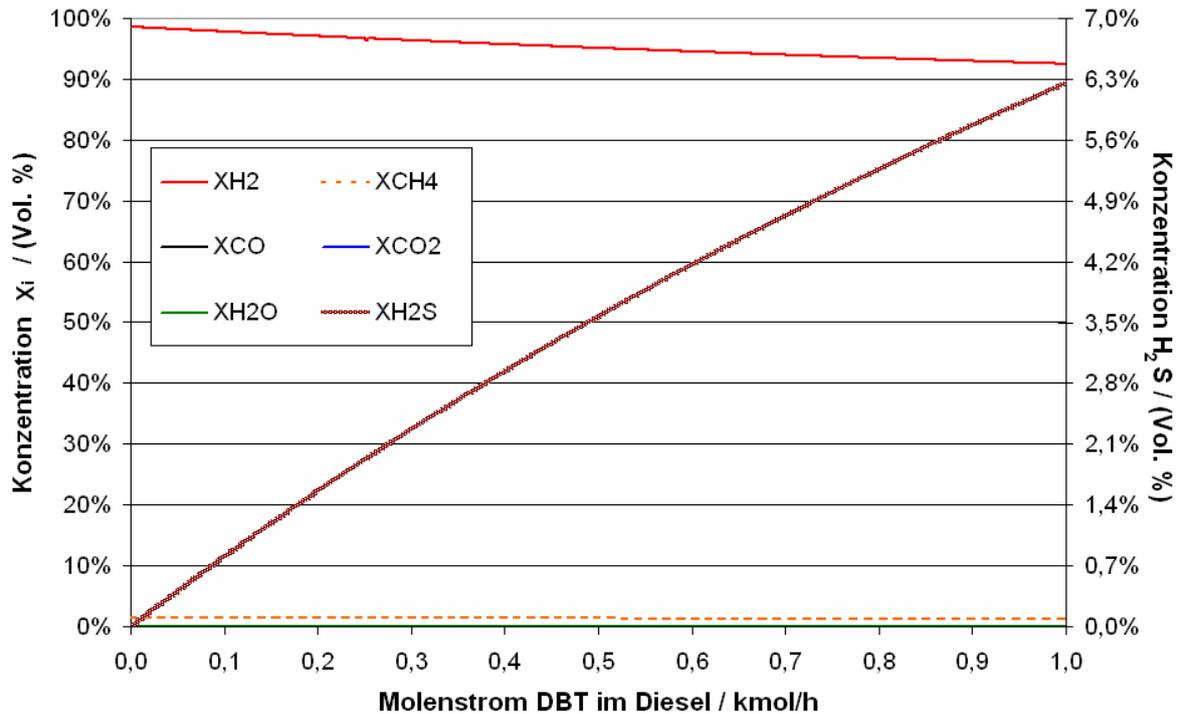
99 % aufweist (Abb. 3-2), wird eine Crack-Betriebstemperatur von 920 °C gewählt. Das Edukt wird für diese Sensitivitätsanalyse in seiner Konsistenz nicht verändert. In Abb. 3-5 sind die Simulationsergebnisse der Druck-Variation dargestellt. Auch in diesem Diagramm wurde die Darstellung auf sechs Produkt-Komponenten beschränkt.



**Abb. 3-5:** Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei T = 920 °C

Bei der Sensitivität der Stoffmenge auf den Druck zeigt sich, dass die H<sub>2</sub>-Gaskonzentration im Produkt mit steigendem Druck abfällt und der Gehalt an CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>S zunimmt. Dieses erklärt sich dadurch, dass nach dem Gesetz des kleinsten Zwanges Reaktionen, deren Produkte eine höhere Molenzahl aufweisen, durch ein niedrigeres Druckniveau begünstigt werden, so dass sich bei Druckerhöhungen das chemische Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschiebt.

Bei einer kontinuierlichen Erhöhung des DBT-Gehaltes im Edukt zeigt sich, dass durch den Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration eine H<sub>2</sub>-Degradation um etwa diesen Anteil stattfindet (Abb. 3-6).



**Abb. 3-6:** Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei  $T = 920 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{abs.}} = 1,013 \text{ bar}$  und zunehmendem DBT-Molenstrom

Die Produktkomponente  $\text{CH}_4$  verändert sich bei einer Erhöhung der absoluten DBT-Menge nicht.

Die Ergebnisse der Sensitivitäts-Simulation zeigen, dass beim Katalytischen Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen im Produkt ausschließlich  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  anfallen. Der Schwefel, welcher an Kohlenwasserstoffe gebunden ist, reagiert in der Simulation ausschließlich zu  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei die Masse an Schwefel im Edukt nur Auswirkung auf die Höhe der Konzentration im Produktgas hat.

### 3.2 Simulation des KC-Gesamtsystems

Die Gesamtsimulation wird bei den fixierten Parametern Temperatur ( $920 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Druck ( $1,013 \text{ bar}$ ) durchgeführt. Dabei werden die Stoff- und Energieströme in einem Verfahrens-Fließbild dargestellt. Mit den aus der Simulation ermittelten Energieströmen erfolgt eine Wirkungsgrad-Betrachtung des KC-Gesamtsystems. Die Energie- und Stoffströme sind durch Stoff- und Energiebilanzen mit Hilfe von Simulationsrechnungen ermittelt worden. Die Simulationsergebnisse geben Aufschluss über den Wirkungsgrad eines KC-Gesamtsystems bei Verwendung von höheren Kohlenwasserstoffen wie Diesel. Der Wirkungsgrad des KCs wird zusätzlich von der Art der Wärme-Verschaltung im KC beeinflusst.

Die Höhe des Diesel-Heizwertes, welcher für die Berechnung der zugeführten Diesel-Kraftstoffleistung eingesetzt wird, besitzt einen nach DIN 51900 definierten mittleren Heizwert von  $H_{u,\text{Diesel}} = 42,649 \text{ MJ/kg}$ . Die elektrische Brutto-Leistung des KC-Gesamtsystems beträgt  $1 \text{ kW}_{\text{el.}}$ . In der Simulation wurden keine parasitären Energieverbraucher implementiert. Abgeführte Energie- und Stoffströme werden durch negative Vorzeichen gekennzeichnet. In Abb. 3-7 ist das Fließbild des KC-Gesamtsystems mit Luftregenerierung dargestellt.

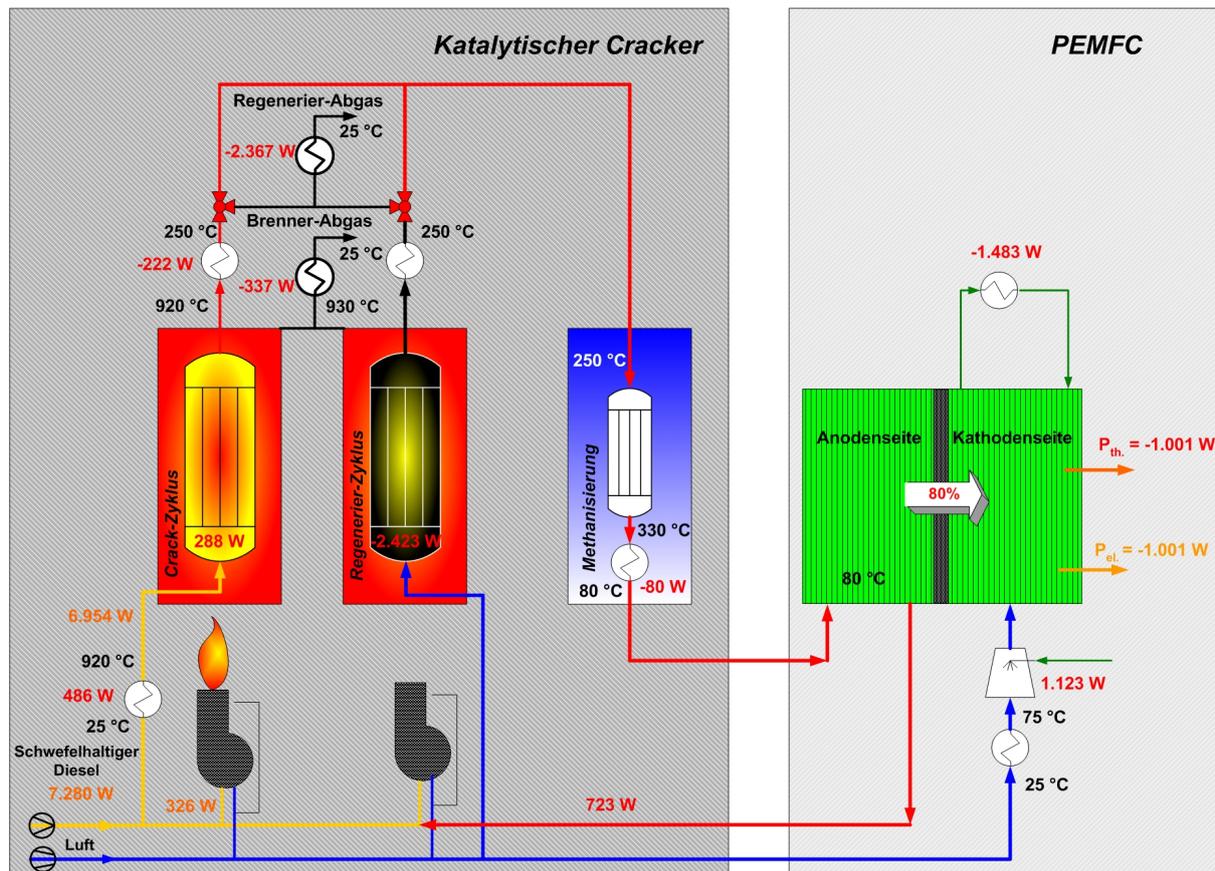


Abb. 3-7: Fließschema des KC-Gesamtsystems mit Luftregenerierung

Das KC-Gesamtsystem besteht aus zwei Reaktoren mit jeweils einem Brenner, einer Gasfeinreinigung in Form einer Methanisierung und einer sich daran anschließenden PEMFC.

Der Dieselkraftstoff mit einer Gesamtleistung von 7.280 W wird über eine Pumpe in das System befördert. Dabei teilt sich der Kraftstoffstrom in zwei Teilströme auf.

Ein Teilstrom mit einer Dieselleistung von 326 W wird einem atmosphärischen Brenner zugeführt. Zusätzlich gelangt eine Anoden-Abgas- $H_2$ -Leistung von 723 W, welche aus der Anodenseite der PEMFC ausgekoppelt wird, in den Brenner. Für die Verbrennung des flüssigen Diesels und des Gas-Gemischs wird ein Luftverhältnis von  $\lambda = 1,1$  in der Simulation verwendet. Die dabei entstehende Rauchgastemperatur wird mittels einer Zielfunktion bei einer Temperatur von 930 °C fixiert. Der Brenner wird mit einem Wirkungsgrad von  $\eta_{\text{Brenner}} = 88\%$  simuliert, was dazu führt, dass eine Brennerleistung von 326 W zugeführt werden muss, um die benötigten 288 W für die endotherme Crack-Reaktion des Kohlenwasserstoffs bereitzustellen. Durch die Abkühlung des Rauchgases auf ein Temperaturniveau von zuerst 60 °C und anschließend bis auf 25 °C kann eine Wärmeleistung von -337 W ausgekoppelt werden.

Der zweite Diesel-Teilstrom mit einer Leistung von 6.954 W wird durch eine Wärmezufuhr von 486 W auf eine Temperatur von 920 °C erhitzt. Anschließend wird der verdampfte Diesel im Crack-Reaktor durch eine endotherme Reaktion bei 920 °C katalytisch gespalten (gecrackt), bis letztendlich die Reaktionsprodukte Wasserstoff und Methan vorliegen. Bei der zuvor beschriebenen Reaktion wird eine Wasserstoffkonzentration von 98,5 % erreicht. Die Konzentration an Methan beträgt 1,4 %. Die Schwefelkomponente DBT reagiert in einer  $H_2$ -Atmosphäre nach dem thermodynamischen Gleichgewicht zu dem Reaktionsprodukt  $H_2S$ , welches in einer Konzentration von 619 ppbv hinter dem Crack-Reaktor vorliegt. Des Weiteren befinden sich auch geringe Mengen an  $CO_2$  und  $CO$  im Produktgas. Das  $CO$  bzw.  $CO_2$

ist ein Reaktionsprodukt von Sauerstoff mit Kohlenstoff. Der Sauerstoff gelangt durch Adsorption am Katalysator und den Reaktorwänden während der Kohlenstoff-Regenerierung in das System. Um diesen realen Effekt zu simulieren, werden die aus früheren Crack-Versuchen [KALK-00] ermittelten  $\text{CO}_2$ - und CO-Konzentrationen dem KC-System zusätzlich zugeführt, so dass das Produktgas des Crack-Reaktors eine  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 0,1 % und eine CO-Konzentration von 1 % aufweist.

Das Crack-Reaktor-Produktgas wird hinter dem Reaktor auf eine Temperatur von 250 °C abgekühlt, wobei eine Wärme von -222 W freigesetzt wird. Diese Temperaturabsenkung des Produktgases muss erfolgen, damit die Reaktor-Umschaltventile durch zu heißes Produktgas nicht beschädigt werden. Die Reaktor-Umschaltventile schalten die beiden Reaktoren jeweils auf den Crack- oder Regenerierungs-Zyklus.

Um das im abgekühlten Crack-Reaktor-Produktgas enthaltene CO nach Gleichung 2-13 in die Reaktionsprodukte Methan und Wasser zu überführen, wird das abgekühlte Cracker-Produktgas in eine adiabate Methanisierungsstufe geleitet, wobei die frei werdende Reaktionsenergie den Produktgasstrom der Methanisierungsstufe auf eine Temperatur von 330 °C erwärmt. Die  $\text{H}_2$ -Konzentration im Produktgas der Methanisierungsstufe beträgt 96,2 %. Der Methan-Gehalt steigt dabei auf 2,6 % an. Die Konzentration an  $\text{H}_2\text{S}$  verändert sich gegenüber dem Crack-Reaktor nicht. Die Komponente CO ist nur noch in Spuren enthalten. Zusätzlich tritt durch die Reaktion (Gleichung 2-13) Wasserdampf in einer Konzentration von 1,2 % auf. Anschließend wird das Produktgas auf die PEMFC-Betriebstemperatur von 80 °C abgekühlt, dabei wird eine Wärme von -80 W ausgekoppelt.

Das KC-Produktgas mit einer Wasserstoffleistung von -2.500 W wird in die PEMFC geleitet, wo das Produktgas mit einem Umsatzgrad von 80 % und einer doppelten stöchiometrischen Luftmenge ( $\lambda = 2$ ) elektrochemisch umgesetzt wird. Die restlichen 20 % werden durch das Anoden-Abgas dem Brenner zugeführt. Der elektrische Wirkungsgrad der PEMFC bezieht sich auf den Heizwert des umgesetzten Wasserstoffs und wird mit 50 % angesetzt, was dazu führt, dass die elektrische Leistung von -1.001 W der thermischen Leistung entspricht.

Für die Befeuchtung wurde eine externe Variante simuliert, wobei die Befeuchtung der Kathodenluft auf eine relative Feuchte von 100 % fixiert wird, so dass ein Wärmestrom von 1.124 W benötigt wird. Durch die Abkühlung und Kondensation des kathodenseitigen Abgases bis auf 25 °C wird eine Wärmemenge von -1.483 W ausgekoppelt, so dass bei Einleitung der ausgekoppelten Kondensatwärme in die Befeuchtungs-Einheit noch eine Wärmemenge von -360 W weiter verwendet werden kann.

Im Regenerierungs-Reaktor wird der Kohlenstoff, welcher während der Crack-Reaktionen im Crack-Reaktor anfällt, stöchiometrisch mit Luft verbrannt. Die Produkt-Komponente  $\text{CO}_2$  erreicht eine Konzentration von 20,7 %. Der simulierte Luftstrom, welcher für die Regenerierung der Kohlenstoffablagerungen benötigt wird, hat eine relative Feuchte von 50 %, dadurch befindet sich im Produktgas noch eine Wasserkonzentration von 1,5 %. Durch die exotherme Verbrennung des Kohlenstoffs steigt die Temperatur, bei Verwendung eines adiabaten Reaktors, bis 1.200 °C an. Aus diesem Grunde wurde die Einsatztemperatur des Regenerations-Reaktors bei dieser Temperatur fixiert. Durch Abkühlen des Produktgases auf 25 °C lässt sich eine Wärmemenge von -2.367 W abführen.

Durch die Ergebnisse der Simulation lassen sich verschiedene Wirkungsgrade des KC-

Gesamtsystems bestimmen. Dabei zeigt sich, dass ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad von 14 % möglich ist. Der thermische Wirkungsgrad berechnet sich zu 86 %. Durch die Summation der beiden Einzelwirkungsgrade erhält man den Gesamtwirkungsgrad von 100 %.

In Tab. 3-3 sind alle Wärmen und Leistungen sowie der elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el}$  und der thermische Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  der Simulation des KC-Gesamtsystems noch einmal komprimiert zusammengefasst.

**Tab. 3-3:** Simulationsergebnisse der Wärmeströme, Leistungen und Wirkungsgrade bei Luftregenerierung

	Komponente	Eintritt Temp. Niveau / °C	Austritt Temp. Niveau / °C	Temperatur / °C	Wärme/Leistung / W
<b>Cracker</b>	Crack-Reaktor			920	288
	Regenerier-Reaktor			1.200	-2.423
	Methanisierung	250	330		0
	Brenner			930	-288
	WÜ-Dieselerdampfung	25	930		486
	WÜ-Methanisierung-Edukt	920	250		-222
	WÜ-Methanisierung-Produkt	330	80		-80
	WÜ-Regeneration	1.200	25		-2.367
<b>Heizwerte</b>	WÜ- Brennerabgas I	930	60		-269
	WÜ- Brennerabgas II	60	25		-68
	Diesel-Cracken				6.954
	Diesel-Brenner				326
<b>PEMFC</b>	Diesel-Gesamt				7.280
	Cracker-Produkt H <sub>2</sub>				2.500
	BZ-th.-Leistung				-1.001
	BZ el.-Leistung				-1.001
	WÜ-Luftzufuhr Humi - PEMFC	25	75		1.124
<b>Σ</b>	WÜ Produktgas Kondensation	80	25		-1.483
	Wärme-Differenz				-360
<b>η</b>	Wärme				-6.303
	Wärme und Leistung				-7.304
					%
<b>η</b>	el. Wirkungsgrad				14
	th. Wirkungsgrad				86
	Ges. Wirkungsgrad				100

WÜ = Wärmeübertrager

BZ = Brennstoffzelle

Ein wesentlicher Vorteil dieses KC-Gesamtsystems ist die vielseitige Einsetzbarkeit, z.B. als Notstromaggregat oder als Energieversorgung im Camping-Sektor, da der KC trotz des geringen möglichen elektrischen Wirkungsgrades seine Vorteile durch die geringe Anzahl an Komponenten, die Einsatzmöglichkeit von höheren flüssigen Kohlenwasserstoffen und die hohe Wasserstoffreinheit besitzt.

Durch Modifikationen des Verfahrensschemas ist eine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades möglich. Dieses beinhaltet aber, dass sich der Aufbau des KC-Systems vergrößert, da eine größere Anzahl von Reaktoren benötigt wird, was ein komplexeres Gesamtsystem darstellt. Die Brennerführung vereinfacht sich, da bei dieser Verschaltung nur ein Brenner benötigt wird. In Abb. 3-8 wird das Fließschema des modifizierten KC-Gesamtsystems, welches den abgelagerten Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche mit Wasser regeneriert, schematisch dargestellt.

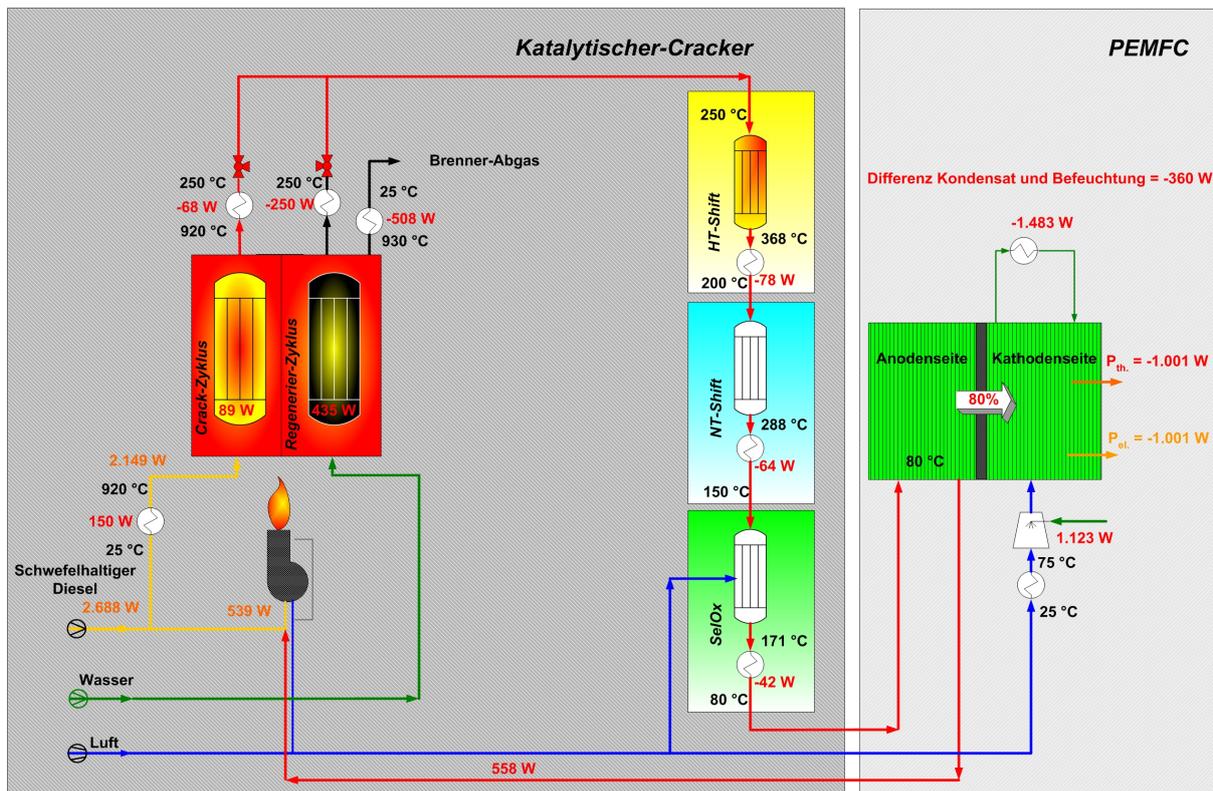


Abb. 3-8: Fließschema des modifizierten KC-Gesamtsystems mit Wasserregenerierung

Im Folgenden wird ein solches modifiziertes KC-Gesamtsystem mit Wasserregenerierung simuliert. Dieses ist nicht Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, wird aber der Vollständigkeit halber mit in Betracht gezogen. Es werden ausschließlich die Simulationsergebnisse diskutiert. Weitere Untersuchungen zu dieser Art der Verschaltung und Regenerierung sind nicht gemacht worden.

Eine Möglichkeit der Optimierung eines zuvor dargestellten KC-Gesamtsystems liegt darin, dass das Regenerierungsmedium Luft durch Wasser ersetzt wird. Der beim Crack-Prozess anfallende Kohlenstoff wird mit Wasser nach folgender endothermen Reaktion



regeneriert. Das Regenerierungs-Produktgas, welches bei einer Temperatur von 900 °C entsteht, kann auf Grund des Wasserstoffanteils dem Cracker-Produktgas zugeführt werden. Das so in den Haupt-Produktgasstrom eingeleitete CO ist für die dem KC nachgeschaltete PEMFC allerdings sehr schädlich [LE-MA-RO-01]. Aus diesem Grund müssen bei dieser Verschaltungsvariante anstatt einer Methanisierung zwei Shift-Stufen, HT-Shift (Hochtemperatur-Shift) und NT-Shift (Niedertemperatur-Shift), für die CO-Konvertierung mit anschließender Se/Ox (Selektive katalytische Oxidation) ins KC-System implementiert werden. Die CO-Konvertierung in den Shift-Stufen erfolgt nach der exothermen homogenen Reaktion mit Wasserdampf.



Das für diese exotherme Reaktion benötigte Wasser wird über den Regenerierungs-Reaktor in die Shift-Stufen geleitet. Den Gleichungen 3-4 und 3-5 entsprechend erfolgt dies als zu C doppelte Menge an Wasser.

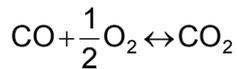
Für das Katalytische Cracken mit anschließender Wasserregenerierung wird insgesamt eine Kraftstoffleistung von 2.688 W benötigt, welche über eine Kraftstoff-Pumpe in das System befördert wird und sich auf die Teilströme Crack-Reaktor und Brenner aufteilt.

Die benötigte Dieselleistung von 539 W ist bei diesem Verfahren höher, da die endothermen Wärmen beider Reaktoren (Crack- und Regenerierungs-Reaktor) mit einer Summe von 523 W von der Brenner-Einheit in das System eingebracht werden müssen. Zusätzlich werden 558 W aus dem Anoden-Abgas der PEMFC in den Brenner geleitet. Die Ursache, dass die hier eingeleitete Anoden-Abgas-Leistung geringer ist als bei der Luftregenerierung, liegt im geringeren  $\text{CH}_4$ -Gehalt im KC-Produktgas. Die Verbrennung des flüssigen Diesel und des Anoden-Abgases wird mit dem gleichen Luftverhältnis  $\lambda$  (1,1-fache Luftmenge) überstöchiometrisch verbrannt. Auch die Abgastemperatur wird analog dem zuvor beschriebenen Verfahren bei einer Temperatur von 930 °C fixiert. Bei der Abkühlung der Rauchgase auf 60 °C wird eine Wärme von -408 W frei. Durch weiteres Abkühlen bis auf 25 °C ist ein weiterer Wärmegewinn von -100 W möglich.

Der Dieselteilstrom für die Crack-Reaktion mit einer Leistung von 2.149 W ist bei diesem Verfahren geringer als bei der Luftregenerierung. Somit muss auch nur eine geringere Leistung von 150 W für die Verdampfung des flüssigen Kraftstoffs aufgebracht werden. Die Reaktionswärme des Crack-Prozesses beträgt 89 W. Die Gas-Komponenten-Konzentrationen sind analog denen bei der Luftregenerierung. Bei der Abkühlung dieses Produktgasstroms, auch hier aus Schutzgründen für die Schaltventile, auf die maximale Einsatztemperatur von 250 °C wird eine Wärme von -68 W freigesetzt.

Das Produktgas nach der Regenerierung mit der in der Simulation eingegebenen zu C stöchiometrisch doppelten Menge an Wasser besitzt einen  $\text{H}_2$ -Gehalt von 43 %, einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von 23,65 %, 23,65 % CO und 9,7 %  $\text{CO}_2$ . Um die Schaltventile, welche vom Produktgasstrom der Regenerierung durchströmt werden, vor Beschädigungen durch zu hohe Temperaturen zu schützen, wird das Regenerier-Produktgas auf die maximal zulässige Temperatur von 250 °C der Schaltventile gekühlt. Dabei wird eine Wärmemenge von -250 W freigesetzt. Nachdem die beiden Produktgasströme Crack-Reaktor und Regenerier-Reaktor vermischt wurden, setzt sich das Gasgemisch, welches in den HT-Shift geleitet wird, aus 56,3 %  $\text{H}_2$ , 18 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 18 % CO, 7,38 %  $\text{CO}_2$ , 0,3 %  $\text{CH}_4$  und 147 ppbv  $\text{H}_2\text{S}$ , zusammen. Nach der HT-Shift-Stufe steigt der  $\text{H}_2$ -Gehalt auf 66,1 % an. Die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}$  fällt dabei auf 8 %. Die Komponente  $\text{H}_2\text{S}$  verhält sich bei allen Stufen inert. Der Gehalt an  $\text{CO}_2$  steigt auf 17,2 %, wobei CO auf 8,1 % reduziert wird. Die bei der CO-Konvertierung anfallende Wärme (Gleichung 3-5) wird in den Produktstrom des HT-Shift überführt, da diese Shift-Stufe in der Simulation als adiabat betrachtet wird. Dabei wird der Gasstrom auf eine Temperatur von 368 °C erwärmt. Bei der Abkühlung des Gasstroms auf eine NT-Shift-Eintrittstemperatur von 200 °C wird eine Wärme von -78 W ausgekoppelt. Auch die NT-Stufe wird als adiabater Reaktor simuliert. Die dabei anfallende Reaktionswärme erhitzt das NT-Shift-Produktgas bis auf eine Temperatur von 288 °C. Um diesen Gasstrom der SelOx zuführen zu können, muss er auf eine Temperatur von 150 °C abgekühlt werden. Dabei lässt sich eine Wärme von -78 W auskoppeln.

Für die Rest-Konvertierung des CO-Gehaltes wird eine Selektive Oxidation (SelOx) in das Simulationsmodell implementiert, indem in ein Reaktor-Simulationsmodul eine geringe Menge an Luft zudosiert wird, so dass die Reaktion



$$\Delta_R H^0 = -283 \text{ kJ/mol}$$

3-6

stattfinden kann. Durch die adiabate Simulation dieser Komponente erwärmt sich das Produktgas bis auf 171 °C. Um das SelOx-Produktgas auf die Betriebstemperatur der PEMFC zu überführen, wird eine Wärme von -42 W ausgekoppelt. Das KC-Produktgas, welches in die PEMFC geleitet wird, weist eine H<sub>2</sub>-Konzentration von 73,74 % auf sowie 0,42 % H<sub>2</sub>O, 25,3 % CO<sub>2</sub>, 9,3 ppmv CO, 0,55 % CH<sub>4</sub> und 147 ppbv H<sub>2</sub>S.

Die Verschaltung der PEMFC ist analog der bei der Luftregenerierung. In Tab. 3-4 sind alle Wärmen und Leistungen sowie die Wirkungsgrade der Simulation des modifizierten KC-Gesamtsystems mit Wasserregenerierung zusammengefasst.

**Tab. 3-4:** Simulationsergebnisse der Wärmeströme, Leistungen und Wirkungsgrade bei Wasserregenerierung mit anschließender Implementierung in das KC-Gesamtsystem

	Komponente	Eintritt Temp. Niveau / °C	Austritt Temp. Niveau / °C	Temperatur / °C	Wärme/Leistung / W
<b>Cracker</b>	Crack-Reaktor			920	89
	Regenerier-Reaktor			920	435
	HT-Shift	250	368		0
	NT-Shift	200	288		0
	SelOx	150	171		0
	Brenner				-523
	WÜ-Dieselerdampfung	25	920		150
	WÜ-Wasserdampfung	25	920		558
	WÜ-HT	930	250		-68
	WÜ-NT	368	200		-78
	WÜ-SelOx	288	150		-64
	WÜ-Produkt	171	80		-42
	WÜ-Regeneration	930	250		-250
	WÜ- Brennerabgas I	930	60		-408
WÜ- Brennerabgas II	60	25		-100	
<b>Heizwerte</b>	Diesel-Cracken				2.149
	Diesel-Brenner				539
	Diesel-Gesamt				2.688
	Cracker-Produkt H <sub>2</sub>				2.500
<b>PEMFC</b>	BZ-th.-Leistung				-1.001
	BZ el.-Leistung				-1.001
	WÜ-Luftzufuhr Humi - PEMFC				1.124
	WÜ Produktgas Kondensation				-1.483
	Wärme-Differenz				-360
<b>Σ</b>	Wärme				-1.662
	Wärme und Leistung				-2.662
<b>η</b>					%
	el. Wirkungsgrad				37
	th. Wirkungsgrad				63
	Ges. Wirkungsgrad				100

WÜ = Wärmeübertrager

BZ = Brennstoffzelle

Bei dieser Art der Verschaltung mit Wasserregenerierung ist ein elektrischer Wirkungsgrad ohne parasitäre Energieverbraucher von 37 % möglich. Der thermische Wirkungsgrad beträgt bei Nutzung aller Wärmen in dieser Verschaltung 63 %. Die Summation beider Einzelwirkungsgrade liefert den Gesamtwirkungsgrad des Systems mit einer Ausbeute von 100 %. Der elektrische Wirkungsgrad verbessert sich, gegenüber der einfacheren Anlagenstruktur mit Luftregenerierung, um 23 %. Allerdings ist durch den komplexeren Aufbau mit einer schwierigeren Regelbarkeit des Systems zu rechnen.

Die Sensitivitätsanalysen bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen und verschiedenen Schwefelkomponenten im Diesel haben in der verfahrenstechnischen Simulation eines Kata-

lytischen Crackers gezeigt, dass die verschiedenen Schwefelkomponenten, die im Dieselkraftstoff vorhanden sein können (hauptsächlich DBT), bei Cracker-Reaktor-Temperaturen von 920 °C nach dem thermodynamischen Gleichgewicht im Katalytischen Cracker zu H<sub>2</sub>S konvertiert werden, was bei höheren Schwefeleintrittskonzentrationen nur zu einer höheren H<sub>2</sub>S-Menge im Produktgas führt. Da an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, für die verfahrenstechnischen Simulationen des eingesetzten Simulationsprogramms nur ein statisches Simulations-Modul vorhanden ist, stellt sich die Frage, ob es einen realen Einfluss von Schwefel auf das Gesamtsystem bzw. die Teilsysteme gibt.

## 4 Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefel im Katalytischen Cracker

In den folgenden Kapiteln wird auf die kinetischen Aspekte in einem KC-Gesamtsystem eingegangen. Zuerst wird der Einfluss einer im Diesel hauptsächlich vorkommenden Schwefelkomponente (DBT) auf die KC-Katalysator-Eigenschaften experimentell überprüft. Dabei wird eine andere Reihenfolge der drei Charakteristika vorgenommen als die von HAGEN als Rangfolge bezeichnete Prioritätenliste (Abschnitt 2.2.3), wobei die Prioritäten analog zu HAGEN bleiben. Die geänderte Reihenfolge musste erfolgen, um die folgenden Untersuchungen durchzuführen. Zuerst wird die Stabilität der aktiven Oberfläche der verwendeten Katalysatoren bei KC-Betriebstemperatur untersucht. Mit der sich bei Cracker-Betriebstemperatur einstellenden aktiven Oberfläche des jeweiligen Katalysators konnte, nachdem in einer weiteren Untersuchung die Massenzunahme über der Zeit bei unterschiedlichem DBT-Gehalt im Diesel ermittelt wurde, ein mathematisches Modell erstellt werden, welches Auskunft über die Aktivität bei unterschiedlichen Konzentrationen an Schwefelkomponenten, wie DBT, liefert. Zusätzlich wird gezeigt, ob die Kohlenstoff- und Schwefel-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche mit der Regenerierung durch Luft vollständig abgebrannt werden. Anschließend erfolgt eine Untersuchung des Einflusses der drei Edelmetallkatalysatoren auf die Wasserstoff-Selektivität bei unterschiedlicher Schwefelbelastung in flüssigen Kohlenwasserstoffen. Um das Ergebnis der Schwefelreaktionsprodukte der in Kapitel 3 erläuterten Simulationen zu verifizieren, wird das Produktgas des Katalytischen Crackers chromatographisch auf H<sub>2</sub>S und weitere Schwefelverbindungen untersucht.

Um die Auswirkungen von Schwefel im Katalytischen Cracker zu untersuchen, wird handelsüblicher *schwefelfreier*<sup>8</sup> Diesel verwendet. Damit auch Aussagen getroffen werden können, wie die Auswirkungen bei höheren Schwefelkonzentrationen sind, wird der schwefelfreie Diesel (S-Gehalt 7,6 ppmw, Abschnitt 2.1) mit DBT auf genau definierte Schwefelgehalte angereichert. Um die benötigten zuzuführenden Mengen an DBT für die verschiedenen S-Konzentrationen im Diesel zu bestimmen, wurde die folgende Berechnung zu Grunde gelegt. Die Molmassen von Schwefel und DBT berechnen sich nach

$$M_S = \frac{m_S}{n_S} \quad 4-1$$

und

$$M_{DBT} = \frac{m_{DBT}}{n_{DBT}} \quad 4-2$$

Da im DBT nur ein Schwefelatom enthalten ist, gilt

$$n_{DBT} = n_S \quad 4-3$$

Mit Gleichung 4-3 folgt aus Gleichung 4-2

<sup>8</sup> Schwefelfreier Kraftstoff besitzt einen Gesamtschwefelgehalt  $\leq 10$  ppmw [ERDO-03].

$$M_{\text{DBT}} = \frac{m_{\text{DBT}}}{n_{\text{S}}} \quad 4-4$$

Indem Gleichung 4-4 mit Gleichung 4-1 ins Verhältnis gesetzt wird

$$\frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{DBT}}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{DBT}}}, \quad 4-5$$

kann Gleichung 4-5 nach der Masse von DBT

$$m_{\text{DBT}} = \frac{m_{\text{S}} \cdot M_{\text{DBT}}}{M_{\text{S}}} \quad 4-6$$

umgestellt werden. Die einzusetzende Menge Schwefel ergibt sich mit der Masse an verwendetem Diesel  $m_{\text{D}}$  zu

$$m_{\text{S}} = \frac{m_{\text{D}} \cdot \text{Gehalt in ppmw}}{10^6} \quad 4-7$$

Um den tatsächlichen Schwefelgehalt  $m_{\text{S-vorhanden}}$  des aufgeschwefelten Diesel zu bestimmen, muss die im Diesel enthaltene Konzentration an Schwefel  $m_{\text{S,D}}$  subtrahiert werden

$$m_{\text{S-vorhanden}} = m_{\text{S}} - m_{\text{S,D}}, \quad 4-8$$

da sonst der Schwefelgehalt des aufgeschwefelten Kraftstoffs um den enthaltenen Schwefel im Diesel zu hoch wäre.

Als Null-Schwefelreferenz-Kohlenwasserstoff wird Decalin (Decahydronaphthalen, Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) eingesetzt. Decalin ist ein Reinstoff, der weder farbliche noch zu riechende Merkmale aufweist. Decalin besteht aus zwei Cyclohexanringen, die durch zwei gemeinsame C-Atome und ihre Bindung in Sesselform miteinander verbunden sind.

Im Folgenden wird eine Auflistung der verwendeten Konzentrationen an Schwefel im Diesel vorgenommen, wobei sich die Konzentrationen auf Massenprozent DBT beziehen:

- 0 ppmw, Decalin, schwefelfreier Referenz-Kohlenwasserstoff,
- 7,6 ppmw, Diesel, welcher die Spezifikation *schwefelfrei* führt,
- 50 ppmw, durch DBT angereicherter *schwefelfreier* Diesel,
- 100 ppmw, durch DBT angereicherter *schwefelfreier* Diesel.

### **Vorbemerkung**

Am Anfang der Untersuchungen zeigte es sich, dass Schwefelverbindungen an metallischen Oberflächen adsorbieren. Diese Adsorption findet bis zu einem charakteristischen Gleichgewicht statt. Nach Erreichen des Gleichgewichtes kann der adsorbierte Schwefel unkontrolliert desorbieren und so die Messungen bzw. die Wirksamkeit der Katalysatoren beeinflussen. Ob es sich bei dieser Adsorption um Chemisorption, Physisorption oder eine Überlagerung bei-

der Adsorptionsarten handelt, ist unbekannt. Um die Arten der Adsorption zu charakterisieren, müssten weitere Arbeiten bezüglich der Oberflächenanalyse bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Damit unkontrollierte Schwefel-Chemisorption an den metallischen Werkstoffen ausgeschlossen werden kann, sind an allen Versuchsständen für die benötigten Untersuchungen alle Metalleitungen durch PTFE-Leitungen [MYUN-97] ersetzt worden sowie alle metallischen Anschlüsse mit dem schwefelinerten Material *Sulfinert*<sup>TM</sup> der Fa. *Restek GmbH* beschichtet. Somit kann nur noch Physisorption an den verwendeten Materialien stattfinden, die durch Erhöhung der Temperatur an den jeweiligen Materialien minimiert wird [SMIT-03].

Alle Experimente mit den verwendeten Katalysatoren sind bei einer Crack-Reaktor-Temperatur von 920 °C und einem Betriebsdruck von 1,013 bar durchgeführt worden.

#### **4.1 Bestimmung der aktiven Katalysator-Oberfläche von Edelmetallkatalysatoren bei KC-Betriebstemperaturen**

In der folgenden Untersuchung wird zuerst die aktive Oberfläche der später verwendeten Edelmetallkatalysatoren bei KC-Betriebstemperatur bestimmt. Zum einen zeigt diese Untersuchung, wie groß die Degradation der aktiven Oberfläche bei KC-Temperaturen ist, und zum anderen wird der jeweils ermittelte aktive Oberflächenwert der verschiedenen Edelmetallkatalysatoren in einem nachfolgenden mathematischen Modell benötigt.

Bei hoher Temperatureinwirkung ist damit zu rechnen, dass sich die aktive Oberfläche von Edelmetallkatalysatoren durch Sintern und/oder Konvertierung des Trägers von der  $\gamma$ - in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase verringert [BEGU-01], [BURT-01]. Um zu erkennen wie groß die Degradation bei KC-Betriebstemperatur ist, werden drei verschiedene Edelmetallkatalysatoren verwendet. Dabei werden für die folgenden Experimente die jeweiligen Edelmetallbeladungen der drei unterschiedlichen Katalysatoren ausgewählt, deren aktive Fläche nach der Untersuchung bei KC-Temperaturen nahezu gleich bei allen drei Edelmetallkatalysatoren sind.

Bei den ausgewählten Edelmetallkatalysatoren handelt es sich um Lanthan stabilisierte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren, deren jeweilige aktive Komponente Palladium (Pd), Platin (Pt) oder Palladium-Platin (Pd-Pt) ist (Abb. 4-1).



**Abb. 4-1:** Fotografische Darstellung der verwendeten Edelmetall-Katalysatoren

Beim Pd-Katalysator handelt es sich um einen an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, hergestellten Katalysator, der für das Katalytische Cracken von Methan ( $\text{CH}_4$ ) entwickelt wurde [KALK-00] und eine Edelmetallbeladung von 0,3 Gew.% aufweist. Der Platin-Katalysator ist ein handelsüblicher Katalysator mit einer Edelmetallbeladung von 1 Gew.% Platin. Beide Monokatalysatoren haben eine zylindrische Trägerform mit den Abmaßen ( $\text{Ø} \times \text{l}$ ) (3,2 x 3,2) mm. Der Bimetallkatalysator ist mit Palladium-Platin im Verhältnis 2 : 1 mit einer Pd-Beladung von 1,2 Gew.% belegt. Der Bimetallkatalysator ist wie der Pt-Katalysator ein handelsüblicher Katalysator, der sich zum Unterschied zu den Monokatalysatoren auf kugelförmigen Trägern mit einem Durchmesser von 2 mm befindet. In Tab. 4-1 werden grundlegenden Daten der Katalysator-Pellets zusammengefasst dargestellt.

**Tab. 4-1:** Gegenüberstellung der Katalysatormassen pro Pellet

	Pd-Katalysator	Pt-Katalysator	Pd-Pt-Katalysator
Gewicht pro Pellet	0,0475 g/Pellet	0,0488 g/Pellet	0,0224 g/Pellet
Anzahl Pellets pro Gramm Katalysator	21	20,5	45
Abmaße pro Pellet	(3,2 x 3,2) mm	(3,2 x 3,2) mm	Ø 2 mm

Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchung ist die Bestimmung der aktiven Oberfläche bei KC-Betriebstemperaturen. Dazu wird die chemische Aufnahmekapazität von  $\text{H}_2$  auf einer Katalysator-Probe bei unterschiedlichen Drücken und zwei verschiedenen Temperaturen durch die Chemisorptionstechnik des Autosorb<sup>®</sup>-1-C gemessen. Das Messgerät Autosorb<sup>®</sup>-1-C wird ausführlich in Anhang 12.3 erläutert. Die Stufen der Chemisorptionstechnik sind:

- Probenvorbereitung,
- Aufnahme kombinierter Isothermen für Physi- und Chemisorption,
- Aufnahme der Physisorptionsisotherme,
- Auswertung mit dem Bracketing-Verfahren.

Die Probenvorbereitung beinhaltet, dass alle adsorbierten Komponenten von der jeweiligen Katalysator-Probe desorbiert werden. Dazu wird die Probe mit  $\text{H}_2$  reduziert, wobei die Reduzierungsdauer edelmetallspezifisch ist, und anschließend bei gleicher Temperatur evakuiert. Die Evakuierungsdauer ist ebenfalls abhängig von der Art des Edelmetalls. Die vorgegebenen Zeiten sind für die Edelmetallarten vom Messgerät-Hersteller vorgegeben.

Bei der Chemisorptionsmessung werden Isothermen aufgenommen, indem bei konstanter Temperatur an 10 Druckpunkten das verbrauchte Gasvolumen des jeweiligen Druckpunktes aufgezeichnet wird, bis sich am jeweiligen Druckpunkt ein konstantes Niveau eingestellt hat. Die erste aufgenommene Isotherme ist eine kombinierte Isotherme, welche die Physis- und Chemisorption beinhaltet. Durch Evakuierung wird dann der physisorbierte Anteil der Adsorption an  $H_2$  von der Oberfläche entfernt. Nachdem physisorbiertes  $H_2$  vollständig desorbiert ist, wird an denselben Druckpunkten erneut das jeweilige verbrauchte Gasvolumen aufgezeichnet. Da die chemisch aktiven Zentren durch Chemisorption auch nach der Desorption noch belegt sind, wird bei Aufnahme der zweiten Isothermen nur der Anteil der Physisorption erfasst.

Da das Autosorb<sup>®</sup>-1-C nur aufgenommene Gasvolumina analysieren kann, muss, um die Isotherme der Chemisorption zu erhalten, die zuletzt ermittelte Isotherme der Physisorption von der kombinierten Isotherme, welche zuerst ermittelt wurde, subtrahiert werden. Dieses Verfahren wird als Bracketingmethode bezeichnet. In Anhang 12.3 wird diese Auswertemethode vertieft dargestellt. Die chemisch aktive Oberfläche wird mit  $A_0$  benannt. In Tab. 4-2 sind alle verwendeten Parameter, welche für die Ermittlung der Isothermen benötigt wurden, explizit aufgeführt.

**Tab. 4-2:** Materialspezifische Parameter für die Bestimmung von  $A_0$

Edelmetall	Pd	Pt	Pd-Pt
Reduktionstemperatur / °C	400	400	400
Reduktionszeit / min	360	120	277
Evakuierungszeit / min	560	900	667
Evakuierungstemperatur / °C	400	400	400
Messtemperatur / °C	90	30	70
Anzahl Messpunkte	10	10	10
Druckbereich / mbar	2,664-266,644	5,333-53,329	19,998-199,983

Die aus der Chemisorption ermittelte aktive Oberfläche wurde bei einer Temperatur von 400 °C untersucht. Allerdings wurden zwei unterschiedliche Startkriterien betrachtet. Einmal wurde der Katalysator direkt vermessen und zum anderen bei der Crack-Temperatur von 920 °C fünf Stunden in einem Muffelofen ausgelagert. Dabei sollten Erkenntnisse über die Oberflächen-Stabilität bei der experimentellen Cracker-Einsatztemperatur gewonnen werden.

Mit dem Autosorb<sup>®</sup>-1-C Bimetallkatalysatoren zu untersuchen ist sehr schwierig, da der Einfluss der Wechselwirkung beider Edelmetalle nicht zu bestimmen bzw. einzuschätzen ist. Aufgrund der Tatsache, dass Pd und Pt nahezu die gleichen Edelmetall-Atom-Querschnittsflächen aufweisen und die Chemisorptions-Stöchiometrie ( $S_A$ )<sup>9</sup> vom Hersteller (*Quantachrom GmbH*) mit dem gleichen Wert ( $S_A = 2$ ) angegeben ist, wurde, um die aktive Fläche des Bimetallkatalysators abzuschätzen, ein virtuelles Substitutions-Element mit den Edelmetallverhältnissen Pd : Pt = 2 : 1 erstellt. Die Parameter, welche am Messgerät eingestellt werden müssen, sind die durchschnittlichen Edelmetall-Atom-Querschnittsflächen. Bei Pd wird ein Wert von  $7,874 \text{ \AA}^2/\text{Atom}$  und bei Pt eine Fläche von  $8 \text{ \AA}^2/\text{Atom}$  angegeben [QUAN-99]. Daraus ergibt sich eine Substitutions-Atom-Querschnittsfläche von  $7,916 \text{ \AA}^2/\text{Atom}$ , welche für die Messung der aktiven Oberfläche verwendet wurde. Die Chemisorptions-Stöchiometrie wird für den Bimetallkatalysator mit einem Verhältnis von 2 für das

<sup>9</sup> Als Chemisorptions-Stöchiometrie ( $S_A$ ) wird die Anzahl der Katalysator-Oberflächenatome (Pd oder Pt) bezeichnet, welche durch ein chemisorbiertes Gasmolekül ( $H_2$ ) bedeckt werden [QUAN-99].

Substitutions-Atom gewählt, voraus folgt, dass ein H<sub>2</sub>-Molekül zwei Substitutions-Atome bedeckt.

In Abb. 4-2 sind die gemittelten aktiven Oberflächen der ausgewählten unterschiedlichen Edelmetallkatalysatoren bei beiden Temperaturniveaus dargestellt, wobei die Einsatztemperatur von 400 °C als „nicht ausgelagert“ und bei 920 °C als „ausgelagert“ bezeichnet wird.

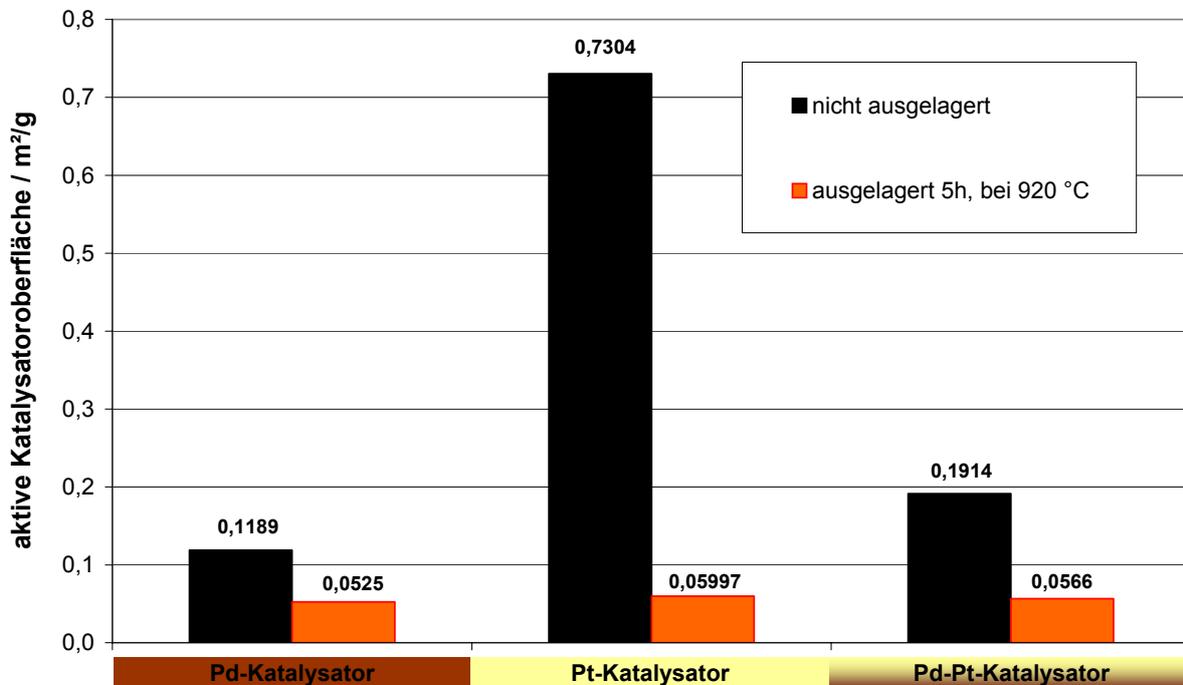


Abb. 4-2: Degradation der aktiven Oberflächen von Edelmetallkatalysatoren bei KC-Einsatz-Temperatur

Die aktive Oberfläche aller Katalysatoren degradiert bei der geforderten Crack-Temperatur von 920 °C. Obgleich eine unterschiedliche Gewichts-Beladungsmenge an Edelmetallen bei den jeweiligen Katalysatoren vorhanden ist, ergibt sich, nachdem die Proben bei einer Temperatur von 920 °C fünf Stunden in einem Muffelofen ausgelagert wurden, für alle drei Katalysatoren nahezu die gleiche aktive Fläche. Obwohl sich die aktive Oberfläche durch die hohe Temperatur von 920 °C stark verringert, ist die aktive Oberfläche pro Gramm Katalysator um ein Vielfaches größer als die geometrischen Oberflächen bei allen verwendeten Edelmetallkatalysatoren. Die aktive Oberfläche pro Gramm Pd-Katalysator ist um das 52fache größer als die geometrische Fläche pro Gramm Pd-Katalysator. Am Pt-Katalysator ist die aktive Oberfläche pro Gramm Katalysator sogar um das 59fache größer als die geometrische Fläche. Beim Bimetallkatalysator ist die aktive Oberfläche um das 75fache größer als die kugelförmige Oberfläche.

Um eine bessere Beschreibung der Messunsicherheit für die Messergebnisse des Autosorb®-1-C mit und ohne Auslagerung darzustellen, werden die Standardabweichungen in Abb. 4-3 aufgeführt.

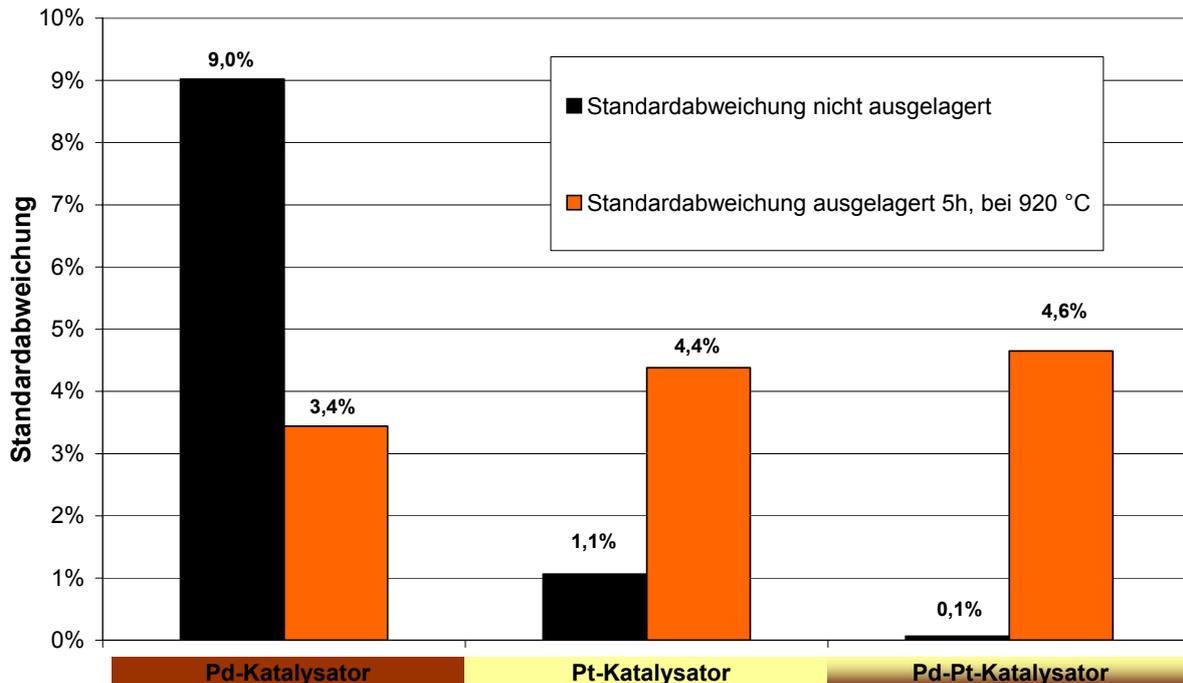


Abb. 4-3: Standardabweichungen der Degradation an der aktiven Oberflächen von Edelmetallkatalysatoren

In Tab. 4-3 sind alle gemessenen Daten mit der zugehörigen Auswertung zusammengefasst. Die prozentuale Standardabweichung vom Pd-Katalysator, welcher nicht ausgelagert wurde, hat als einzige im Vergleich zu den anderen Katalysatortypen einen hohen Wert. Da aber für die Untersuchungen die Werte der Oberflächen für die ausgelagerten Katalysatoren verwendet werden, wird die hohe Abweichung des Pd-Katalysators nicht weiter beachtet.

Tab. 4-3: Auflistung der Messergebnisse des Autosorb<sup>®</sup>-1-C mittels Chemisorption

Messung	Probe nicht ausgelagert			Probe bei 920 °C, 5h ausgelagert		
	Pd / m <sup>2</sup> /g	Pt / m <sup>2</sup> /g	Pd-Pt / m <sup>2</sup> /g	Pd / m <sup>2</sup> /g	Pt / m <sup>2</sup> /g	Pd-Pt / m <sup>2</sup> /g
1	0,1090	0,7204	0,1000	0,05356	0,06194	0,0400
2	0,1139	0,7393	0,1912	0,05395	0,05626	0,0539
3	0,1338	0,7315	0,1915	0,04994	0,06172	0,0592
<b>A<sub>0</sub> Mittelwert</b>	<b>0,1189</b>	<b>0,7304</b>	<b>0,1914</b>	<b>0,0525</b>	<b>0,05997</b>	<b>0,0566</b>
Standardabweichung	0,0107	0,0078	0,0001	0,0018	0,00263	0,0026
<b>Standardabweichung %</b>	<b>9,0%</b>	<b>1,1%</b>	<b>0,1%</b>	<b>3,4%</b>	<b>4,4%</b>	<b>4,6%</b>

Die Untersuchung der aktiven Fläche der Katalysatoren hat gezeigt, dass zwar bei KC-Betriebstemperaturen eine Degradation der aktiven Fläche zu verzeichnen ist, diese aber immer noch um ein Vielfaches größer ist als die jeweilige zugehörige geometrische Fläche der verwendeten Katalysatoren. Für die folgende Untersuchung der Aktivität werden die gemittelten aktiven Oberflächen der Katalysatoren, welche 5 h bei 920 °C erhitzt wurden, für die sich der experimentellen Auswertung anschließenden mathematischen Modellierungen genutzt.

## 4.2 Untersuchung zur Auswirkung von Schwefel auf die Katalysatoraktivität beim Katalytischen Cracken

Um die Katalysatoraktivität beim Katalytischen Cracken mit unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im Diesel zu charakterisieren, wurden die drei zuvor untersuchten Edelmetallkatalysatoren in einer Magnetschwebewaage der Fa. *Rubotherm Präzisionstechnik GmbH* bezüglich ihres Crackverhaltens gravimetrisch vermessen. Dafür musste die in der Abteilung

Energietechnik der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, vorhandene Magnet-schwebewaage modifiziert werden. Der Versuchsaufbau wird im folgenden Abschnitt erläutert. Das Ziel dieser Untersuchung ist, die Aktivität in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Diesel an den drei ausgewählten Edelmetall-Katalysatoren zu charakterisieren. Dieses geschieht durch die Massenzunahme der Katalysatorprobe als Funktion der Zeit durch die Ablagerung von Kohlenstoff und durch die Chemisorption von Schwefel am Edelmetall. Die Kohlenstoff-Regeneration erfolgt mit Sauerstoff aus der Luft, welcher in den Cracker eingeleitet wird. Durch den exothermen Vorgang der Kohlenstoffverbrennung (Gleichung 2-11 und 2-12) kann eine Aussage über die Reversibilität der Kohlenstoffablagerung getroffen werden. Damit wird gezeigt, ob die Edelmetallkatalysatoren für einen Langzeiteinsatz in einem Katalytischen Cracker geeignet sind.

#### 4.2.1 Versuchsaufbau

In Abb. 4-4 ist ein Fließschema des Versuchsaufbaues mit allen verwendeten Komponenten dargestellt. Der Versuchsaufbau lässt sich in die Bereiche Gas-/Dieseldosierung, Magnet-schwebewaage und Messdatenerfassung unterteilen

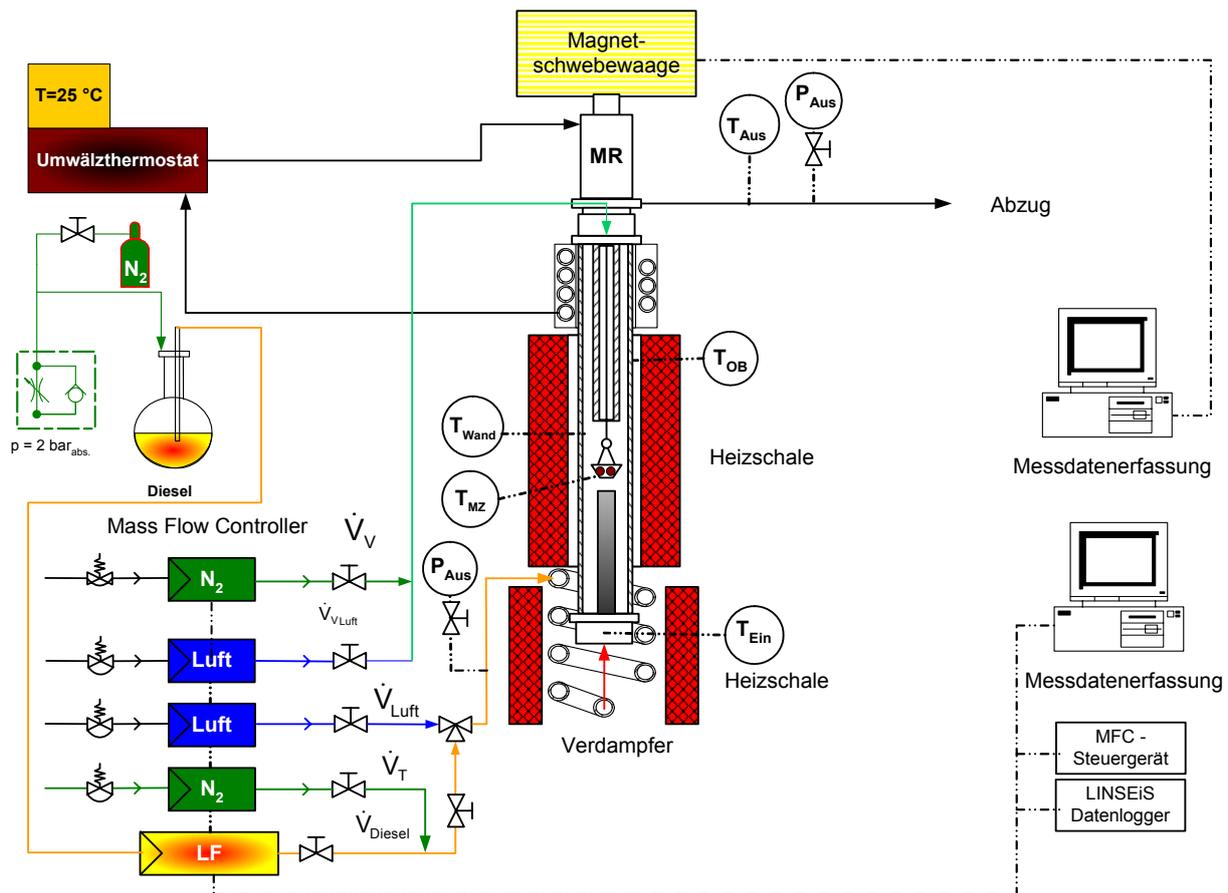


Abb. 4-4: Fließschema des Versuchsaufbaues

Die Gasdosierung wird durch Massenflussregler (MFC, **Mass Flow Controller**) der Fa. *MKS Instruments GmbH* gewährleistet und teilt sich in die Unterbereiche Trägergas ( $\dot{V}_T$ ), Luft ( $\dot{V}_{Luft}$ ) und Verdünnungsgasstrom ( $\dot{V}_V$ ) auf. Das Trägergas wird benötigt, um die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die durch einen Massenflussregler Typ L für Flüssigkeiten (LF, *Liqui-Flow*<sup>®</sup>) der Fa. *HITEC Bronkhorst* in das System gelangen, in Strömungsrichtung von unten

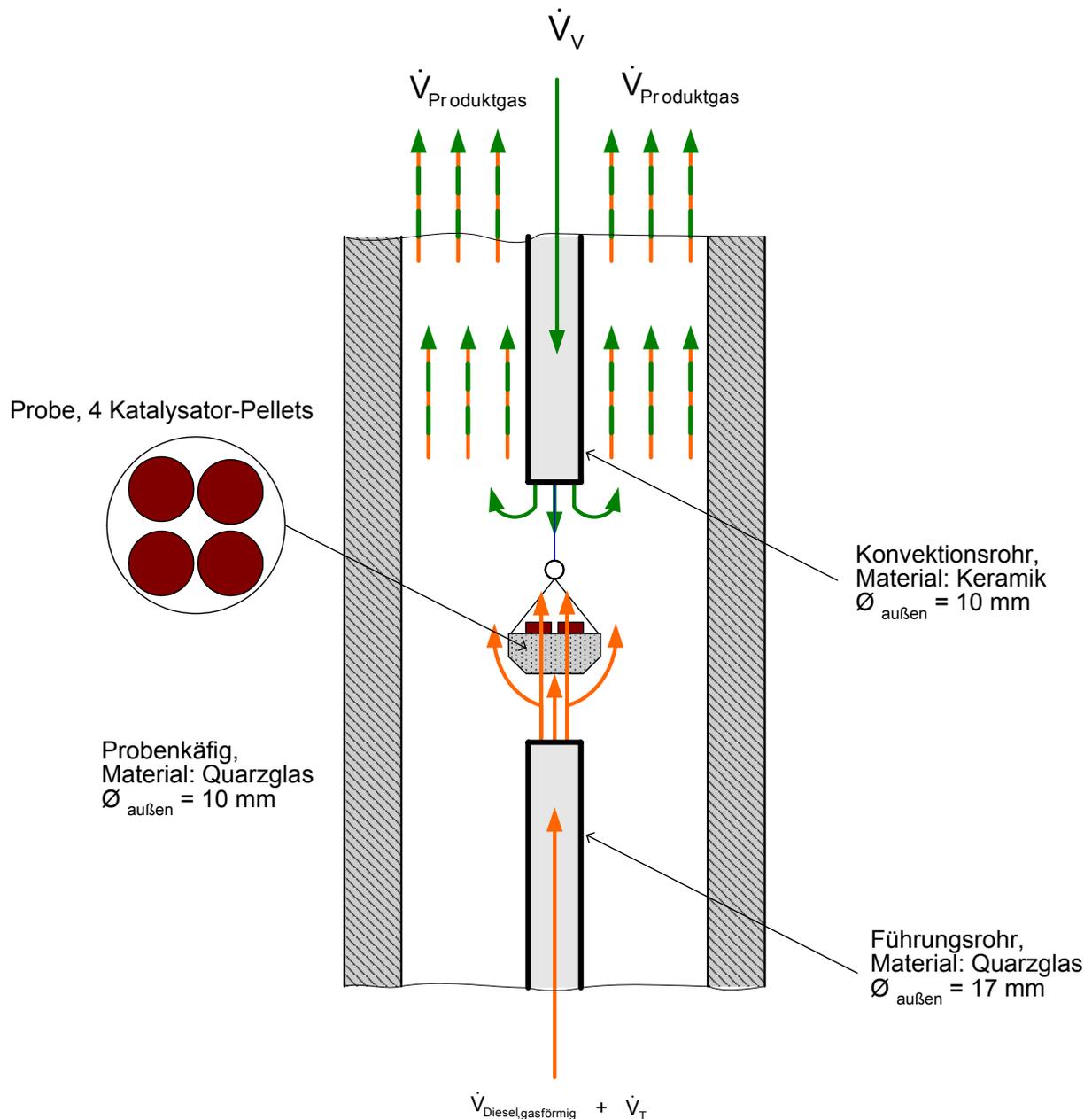
nach oben durch das gesamte System Magnetwaage zu befördern. Der Volumenstrom an flüssigem Kohlenwasserstoff beträgt 0,1 ml/min. Der Taupunkt des Eduktes wird durch die Vermischung herabgesetzt ( $T_{\text{Tau}} = 130 \text{ °C}$ ). Durch die Taupunkt-Absenkung des Kraftstoffes wird bei einer Reaktoreintrittstemperatur von  $T_{\text{Ein}} = 200 \text{ °C}$  eine vollständige Verdampfung des flüssigen Kraftstoffes gewährleistet. Somit wird die *Viton<sup>TM</sup>*-Dichtung der Eintritts-Reaktorverschraubung ( $T_{\text{Max}} = 200 \text{ °C}$ ), welche die Verbindung zum Verdampferaustritt abdichtet, nicht durch zu hohe Gas-Eintrittstemperaturen beschädigt.

Die Menge an Trägergas wurde vorab durch ein Simulationsmodell mittels des in Kapitel 3 verwendeten Simulationsprogramms über eine Sensitivitätsanalyse des Taupunktes des Diesel/Stickstoff-Gemisches ermittelt. Der Luftvolumenstrom ( $\dot{V}_{\text{Luft}}$ ) wird für die Regenerierung der mit Kohlenstoff und Schwefel beladenen Edelmetallkatalysatoren nach einem Crack-Zyklus benötigt.

Der Messraum (MR) der Magnetschwebewaage darf laut Hersteller die maximale Einsatztemperatur von  $240 \text{ °C}$  nicht überschreiten. Diesel besitzt einen Siedebereich von  $170 \text{ °C}$  bis  $390 \text{ °C}$  [WIKI-DIE-05]. Bei den Katalysatoruntersuchungen wird nur ein geringer Teil des Diesels umgesetzt, so dass ein Großteil des Produktgases aus verdampftem Diesel besteht. Damit bei der Einhaltung der maximalen Messraumtemperatur das austretende Produktgas in der Messzelle nicht kondensiert und so das Messergebnis verfälscht bzw. die Messeinrichtung beschädigt, muss der Taupunkt des austretenden Produktgases herabgesetzt werden. Dieses wird erreicht, indem dem System in dem oberen Bereich der Magnetschwebewaage ein Verdünnungsvolumenstrom aus Stickstoff ( $\dot{V}_V$ ) zugeführt wird.

Die MFCs und der LF werden über das MFC-Steuergerät der Fa. *MKS Instruments GmbH* (Anhang 12.8) geregelt und wie die Reaktor-Temperaturen und -Drücke über den Datenlogger *LSB 36 III* der *LINSEiS Messgeräte GmbH* von einem PC mit Hilfe des Datenerfassungsprogrammes *C.A.R.-Lab* aufgezeichnet. Es werden die Eintritts- und Austritts-Temperaturen sowie die zugehörigen Drücke ( $T_{\text{Ein}}$ ,  $T_{\text{Aus}}$ ,  $p_{\text{Ein}}$  und  $p_{\text{Aus}}$ ) gemessen. Innerhalb der Messzelle werden die Temperaturen ausschließlich für drei unterschiedliche Stellen ( $T_{\text{MZ}}$ ,  $T_{\text{Wand}}$  und  $T_{\text{OB}}$ ) ermittelt. Die Magnetschwebewaage wird elektronisch geregelt und die Datenaufzeichnung der Differenzmassen erfolgt an einem zweiten PC über die Software *MessPro* der *RUBOTHERM Präzisionstechnik GmbH*.

Das Edukt, bestehend aus flüssigem Diesel ( $\dot{V}_{\text{Diesel}}$ ) und dem Trägergas Stickstoff ( $\dot{V}_T = 700 \text{ ml/min}$ ), wird von unten durch einen Verdampfer vollständig verdampft und über ein Führungsrohr der Probe (vier Edelmetallkatalysator-Pellets, die sich in einem gasdurchlässigen Quarzglas-Probenkäfig befinden) zugeleitet (Abb. 4-5).



**Abb. 4-5:** Anordnung der Probe innerhalb des Reaktors (Größen sind nicht maßstabsgerecht)

Die Temperatur im Reaktor wird durch die Heizschale auf 920 °C geregelt. Ein geringer Teil des gasförmigen Diesel reagiert, bei einer Temperatur von 920 °C und atmosphärischem Druck, mit dem Katalysator, wobei sich Kohlenstoff und/oder Schwefel bzw. Schwefelverbindungen an der Katalysatoroberfläche anlagern. Dies löst eine Gewichtsveränderung aus, die über eine Sensorspule erfasst wird. Oberhalb des Probenkörpers vermischt sich der aufsteigende Gasstrom mit dem von oben durch das Platindraht-Schutzrohr (Konvektionsrohr) eintretenden Verdünnungsgasstrom ( $\dot{V}_V$ ), anschließend verlässt das gesamte Produktgas die Katalytische Crack/Waage-Einheit am oberen Ende des Reaktors bzw. der Messzelle. Nach dem Crack-Zyklus erfolgt der Regenerierungs-Zyklus. Dazu wird die Diesel- und Stickstoffzufuhr unterbrochen und die Volumenströme an N<sub>2</sub> und Luft werden für den Regenerierungs-Zyklus eingestellt. Dabei wird die für die Regeneration ( $\dot{V}_{\text{Luft}}$ ) benötigte Luft von unten durch die Edukt-Leitung (Dieselzuführung) in das System eingeführt und ein Verdünnungsgasstrom ( $\dot{V}_{V,\text{Luft}}$ ) an Luft durch das Konvektionsrohr geleitet.

Bevor eine Messung aufgezeichnet wird, findet beim Programmstart eine Tarierung der

Waage statt, bei der der Nullpunkt sowie das Gesamtgewicht der ersten Messung aufgenommen werden. Dabei wird zu Beginn an einem diskreten, fixierten Messpunkt die Gesamtmasse des ersten Messpunktes aufgezeichnet. Diese Gesamtmasse des ersten Messpunktes ( $m_{MP,1}$ )

$$m_{MP,1} = m_{Käfig} + m_{Pt-Draht} + m_{Messkorb} + m_{Probe} \quad 4-9$$

setzt sich aus einer Summation der Massen des Messlastkäfigs mit Haken ( $m_{Käfig}$ ), des Platindrahtes ( $m_{Pt-Draht}$ ), des Messkorbs ( $m_{Messkorb}$ ) und der zu vermessenen Probe ( $m_{Probe}$ ) zusammen. Danach folgen alle 15 Sekunden weitere Messpunkte, bis die Messreihe beendet wird. Die zu messende Gewichtsveränderung ( $\Delta m_{i,j}$ )

$$\Delta m_{i,j} = m_{MPi,j} - m_{MP1,j} \quad 4-10$$

ergibt sich aus der Differenz des jeweiligen Messwertes mit dem ersten aufgenommenen Messpunkt der Messreihe. Um einen Nullpunktdrift-Fehler, der durch alternierende Lageänderung (von MP in den NP, Anhang 12.4) des Permanentmagneten bei einer Messung entstehen kann, zu vermeiden, wird die zu messende relevante korrigierte Gewichtsveränderung ( $\Delta m_{Korr.,j}$ )

$$\Delta m_{Korr.,j} = \Delta m_{i,j} - m_{NP,j} \quad 4-11$$

von der Software *Messpro* berechnet, indem die Masse des Schwebemagneten und des Kupplungsstabes  $m_{NP,j}$  automatisch in der Nullpunktlage ermittelt wird.

Es wird die Annahme getroffen, dass die Auftriebsmassendifferenz<sup>10</sup>, die durch das von unten nach oben strömende Gas erzeugt wird, während eines Crack- oder Regenerierungs-Zyklus konstant ist, somit nur eine infinitesimal geringe Gewichtszunahme über der Zeit bewirkt und deshalb vernachlässigt werden kann. Außer bei der Umschaltung von Crack- auf Regenerierungs-Zyklus entsteht eine Abweichung durch veränderte Volumenströme im System, die aber für die Auswertung nicht herangezogen wird.

## 4.2.2 Versuchsdurchführung

Um die Aktivität an den drei verwendeten Edelmetallkatalysatoren bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im flüssigen Kohlenwasserstoff zu bestimmen, wird zuerst die Massenzunahme in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Anschließend erfolgt eine mathematische Approximation der gemessenen Massenzunahmen. Durch Einsetzung der Proportionalitätsfaktoren aus der mathematischen Approximation der Massenzunahme in ein weiteres mathematisches Modell wird die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet. Abschließend werden die ermittelten Katalysator-Aktivitäten der verwendeten Edelmetallkatalysatoren einander gegenübergestellt.

Um die Massenzunahme der verschiedenen Katalysatoren bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im flüssigen Kohlenwasserstoff zu ermitteln, wird jeweils eine Probenmenge von vier

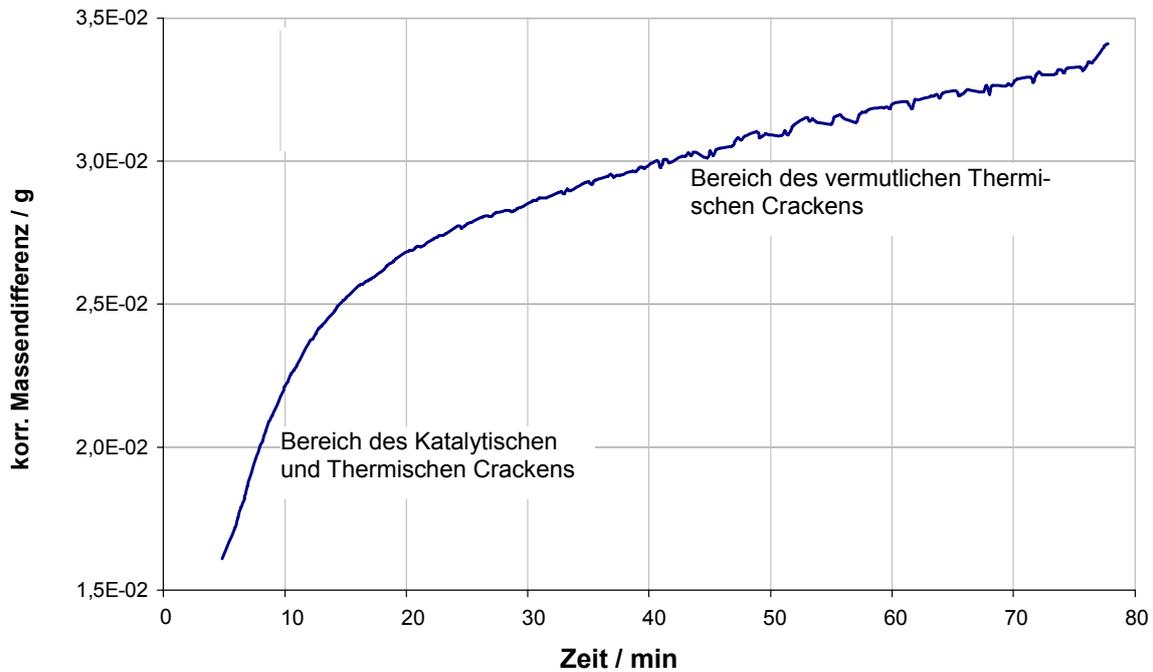
<sup>10</sup> Auftrieb eines Körpers, Archimedes.

Katalysator-Pellets mit den auf Seite 51 aufgelisteten Schwefelkonzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff gasförmig beaufschlagt und in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Dabei findet zunächst eine Massenzunahme durch Kohlenstoffablagerung und Schwefeladsorption (Chemisorption) an der Probe statt.

Zur Auswertung wird die korrigierte Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Zeit beim Cracken und Regenerieren aufgetragen. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden an allen Katalysatoren vier Messungen mit jedem zu untersuchenden S-Gehalt im flüssigen Kohlenwasserstoff durchgeführt.

Um die optimalen Einsatzzeiten für das Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Edelmetallkatalysatoren sowie für die dazugehörige Kohlenstoff-Regenerierung zu ermitteln, wurde, bevor die eigentlichen Untersuchungen stattfanden, eine Test-Messung mit einem Palladium-Katalysator durchgeführt. Die ermittelten Zyklus-Zeiten wurden für alle Messungen beibehalten. Für alle Untersuchungen werden die beim Cracken einzustellenden Volumenströme Diesel ( $\dot{V}_{\text{Diesel}} = 0,1 \text{ ml/min}$ ), Träger-Stickstoff ( $\dot{V}_{\text{T}} = 700 \text{ ml/min}$ ) sowie der Verdünnungsgasstrom an Stickstoff ( $\dot{V}_{\text{V}} = 400 \text{ ml/min}$ ) eingehalten. Die benötigten Volumenströme an Luft für die Regeneration ( $\dot{V}_{\text{Luft}} = 100 \text{ ml/min}$ ) sowie der Verdünnungsgasstrom ( $\dot{V}_{\text{V,Luft}} = 20 \text{ ml/min}$ ) werden ebenfalls für alle Messungen fixiert. Der Grund für die geringeren Volumenströme der Regenerierungs-Zyklen gegenüber den Crack-Zyklen liegt darin, dass nur ein geringer Luftvolumenstrom eingesetzt wird, um die bei der Regenerierung stattfindende stark exotherme Reaktion von C mit  $\text{O}_2$  (Gleichung 2-12), die bei dem normalerweise verwendeten Luftvolumenstrom zu lokalen Temperaturspitzen bis  $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$  führt, abzuschwächen. Durch die Verminderung der Luftmenge werden lokale Temperaturen  $< 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$  an der Katalysatoroberfläche erreicht.

Auf Grund großer Datenansammlungen durch eine kleine Datenerfassungszeitdifferenz von 15 Sekunden werden in Abb. 4-6 und Abb. 4-7 keine Datenmesspunkte abgebildet.



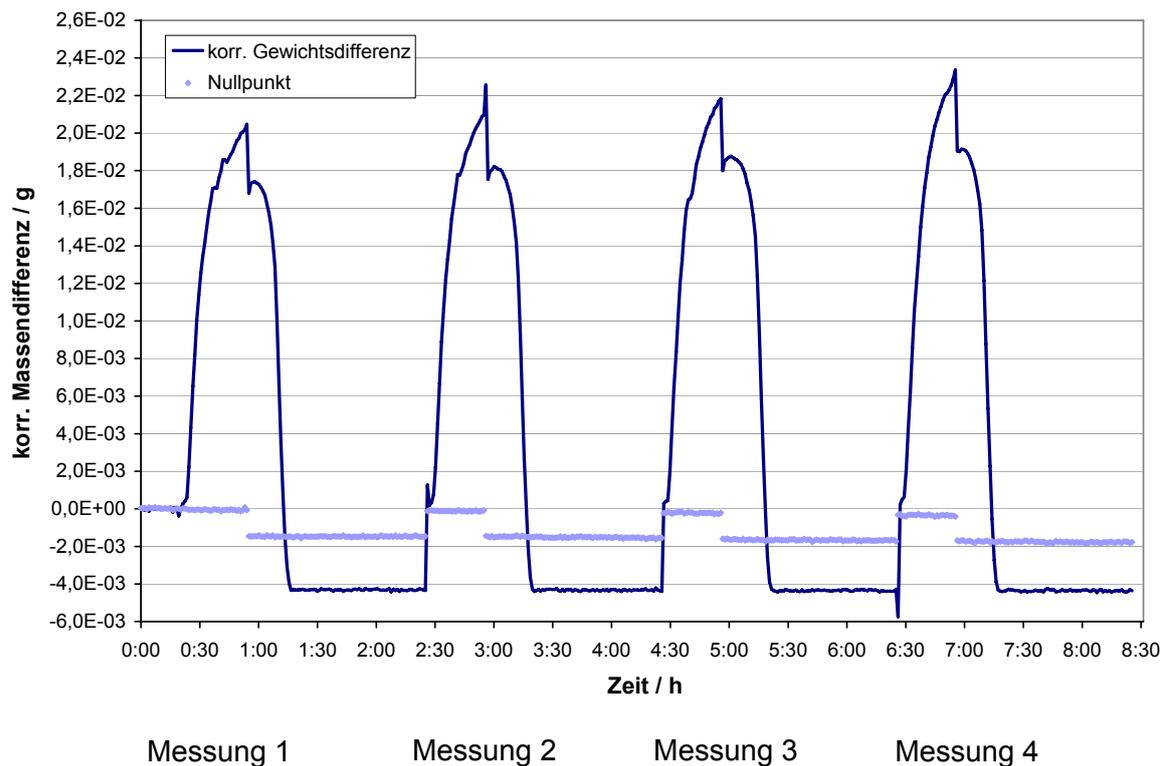
**Abb. 4-6:** Messung zur Ermittlung der optimalen Einsatz-Crack-Zeit

In Abb. 4-6 wird die Massenzunahme über der Zeit bei der Testmessung gezeigt. Dabei wird die Massenzunahme erst nach einer Zeit der Reaktionshemmung dargestellt. Die Zeit der Reaktionshemmung wird als Anlaufzeit bezeichnet und ist bei allen Katalysatoren und Schwefelkonzentrationen unterschiedlich (Abb. 4-8 *Bereich I*). Da nicht klar ist, welche kinetischen Vorgänge an der Oberfläche des Katalysators stattfinden und in dieser Arbeit die Massenänderungen und nicht die kinetischen Prozesse *en detail* betrachtet werden, wird dieser Bereich der Reaktionshemmung nicht für die Untersuchung der Massenzunahme herangezogen. Bis zu einer Messzeit von 10 Minuten ist eine Massenzunahme mit großer linearer Steigung zu erkennen. Dann fällt die Steigung der Massenzunahme langsam, bis sich, ab einer Messzeit von 20 Minuten Cracken, eine linear geringer ansteigende Massenzunahme einstellt. Daher wird postuliert, dass nach einer Crack-Zeit von 20 Minuten kein Katalytisches Cracken mehr stattfindet, sondern vermutlich ein Thermisches Cracken der Kohlenwasserstoffe einsetzt. Genauere Untersuchungen zum Thermischen Crack-Verhalten erfolgen im Abschnitt 4.3. Um sicherzugehen, dass eine komplette Beladung der Oberfläche des Katalysators erfolgt, wird für alle Messungen eine Crack-Zeit von 30 Minuten gewählt.

Im Anschluss an den Crack-Zyklus folgte der Regenerier-Zyklus. Der Verlauf der aufgenommenen Massendifferenz zeigt, dass nach einer Regenerierungszeit von 30 min eine vollständige Regeneration der Katalysator-Oberfläche durch Abtrennung der angelagerten Kohlenstoff/Schwefel-Schicht stattgefunden hat. Durch eine optische Kontrolle der Messzelle zeigte sich jedoch, dass noch große Ablagerungen von Kohlenstoff und Schwefel an den Reaktorwänden der Messzelle vorhanden waren. Nach einer Regenerierungszeit von 1,5 Stunden wurden keine Ablagerungen mehr festgestellt. Um keine Messfehler bzw. Messstörungen durch abfallende Kohlenstoff oder Schwefel-Ablagerungen zu erhalten, welche den Probenkorb beschädigen oder diesen in pendelförmige Schwingungen versetzen können, wurde eine Regenerierungszeit von 1,5 Stunden für alle Messungen festgelegt.

Um die Methodik der Auswertung der aufgezeichneten Messdaten zu erklären, wird beispielhaft die Messreihe des Palladium-Katalysators bei Einsatz von schwefelfreiem Decalin vor-

gestellt (Abb. 4-7).



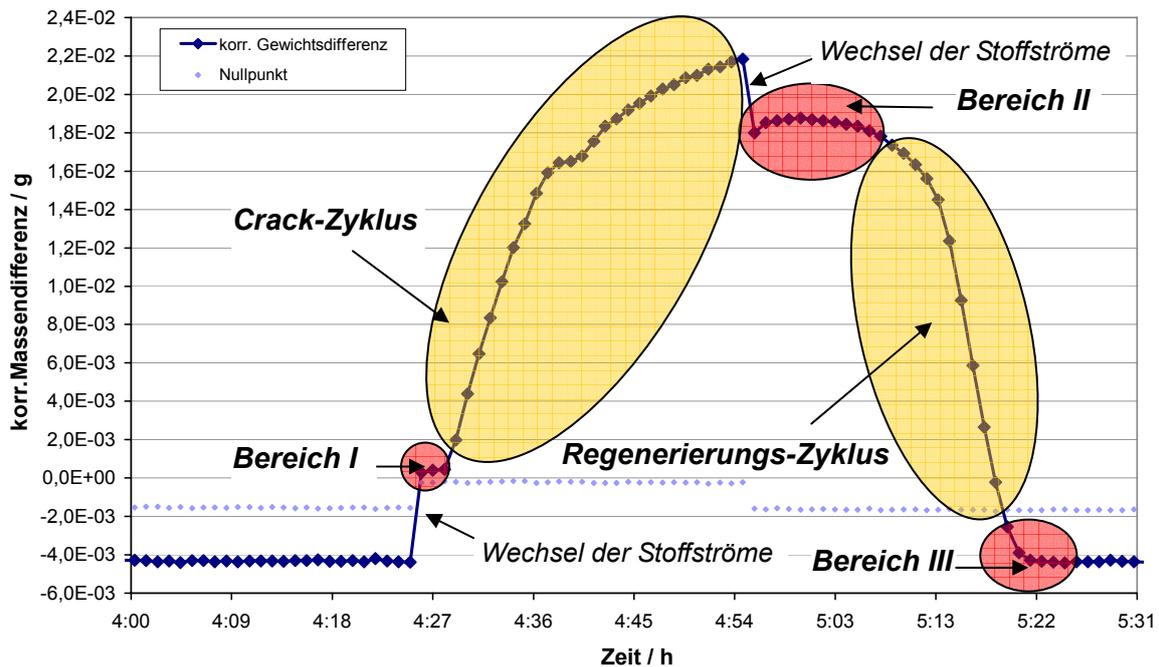
**Abb. 4-7:** Darstellung der korrigierten Gewichts-differenz bei vier Crack- und Regenerierungs-Zyklen beim Pd-Katalysator mit Decalin

In Abb. 4-7 ist die von der Software *Messpro* berechnete korrigierte Massendifferenz  $\Delta m_{\text{Korr}}$  über der Zeit für vier Messungen, die sich in Crack-Zyklus und Regenerierungs-Zyklus unterteilen, aufgetragen. Die Bereiche der in Abb. 4-7 dargestellten Messungen sind in Abb. 4-8 erklärt. Bei allen Crack-Zyklen ist eine Massenzunahme der Probe zu erkennen. Nach dem Crack-Zyklus wird der Regenerier-Zyklus eingeleitet. Durch die veränderten Volumenströme wird ein sofortiger Massenverlust ausgelöst, welcher durch den verminderten Auftrieb verursacht wird.

Die Differenz des Anfangswertes der ersten Messung (Anfang des Crack-Zyklus) bezogen auf den Endwert der ersten Messung (Ende des Regenerier-Zyklus) sowie die Differenz des Nullpunktes zwischen Crack- und Regenerier-Zyklen erklärt sich wahrscheinlich durch Chemisorption von Sauerstoff. Dieser wurde wahrscheinlich beim Einbau des Katalysators durch den Kontakt mit Luft aufgenommen und dann bei der Regeneration durch die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff (Gleichung 2-11 und 2-12) zu Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid desorbiert. Indem der adsorbierte Sauerstoff bei der Regeneration desorbiert bzw. reagiert, werden negative Messwerte generiert. Durch die hohe Temperatur von 920 °C im Reaktor sowie durch die Abschottung zur Außenatmosphäre wird nach dem Regenerier-Zyklus eine weitere  $\text{O}_2$ -Adsorption an der untersuchten Edelmetallkatalysatorprobe inhibiert. Dieses Phänomen ist der Grund, warum die erste aufgenommene Messung eines jeden Katalysators nicht für die Auswertung der Aktivität verwendet wurde. Abb. 4-7 zeigt deutlich, dass die korrigierte Differenzmasse, außer beim ersten Crack-Zyklus, immer wieder auf das Niveau der Ursprungsdifferenzmasse gebracht wird. Dieses ist bei allen Katalysatoren mit jeder Schwefelkonzentration im Kohlenwasserstoff gemessen worden und im Anhang 14.2 aufge-

führt. Diese Erkenntnis zeigt, dass es sich bei der Kohlenstoffbeladung, ausgelöst durch das Katalytische Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen, um einen reversiblen Vorgang handelt und dass die Stabilität aller verwendeten Edelmetallkatalysatoren nicht durch anwachsende Kohlenstoff-/Schwefel-Beladung beeinträchtigt wird.

Da für die Auswertung der Aktivität nur die korrigierte Massenzunahme beim Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen berücksichtigt wird, ist keine Verschiebung des Nullniveaus eingetreten. Welcher Teil der Messungen für die Ermittlung der Aktivität gewählt wurde, zeigt Abb. 4-8. Um die verschiedenen Bereiche, die bei einer Messung aufgenommen werden, zu erklären, ist in Abb. 4-8 die korrigierte Massendifferenz über der Zeit der dritten Messung von Abb. 4-7 gezeigt.



**Abb. 4-8:** Einteilung der Bereiche bei einem Crack- und Regenerier-Zyklus am Beispiel der 3. Messung am Pd-Katalysator mit Decalin

Der Kurvenverlauf in Abb. 4-8 ist in unterschiedliche Bereiche eingeteilt. Am Anfang der Kurven befindet sich das Nullniveau. Bei der Gesamtmesszeit von 4 Stunden und 30 Minuten (3. Messung) ist ein deutlicher Anstieg der Massendifferenz zu erkennen. Diese Gewichtszunahme ist durch den größeren Auftrieb zu erklären, welcher durch den Wechsel der Stoffströme (beim Cracken werden höhere Volumenströme verwendet) zustande kommt. Anschließend zeigt die Kurve den *Bereich I*, dessen Verlauf in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatoren und des Schwefelgehaltes der flüssigen Kohlenwasserstoffe sehr unterschiedlich ist. Dieser *Bereich I* entsteht durch sich überlagernde Ad- und Desorptionsvorgänge: Adsorption von Kohlenstoff und Chemisorption von Schwefel, welches durch eingebrachtes Kohlenwasserstoff/Stickstoff-Gemisch am Katalysator entsteht, und Desorption von CO bzw. CO<sub>2</sub>, welche durch zuvor stattgefundene Regeneration mit Luft durch Chemisorption von O<sub>2</sub> am Katalysator entstanden sind. Nach dem *Bereich I* folgt der für die Auswertung der Katalysatoraktivität verwendete Kurvenbereich Crack-Zyklus. Nach einer Crack-Zykluszeit von 30 min wird die Regeneration eingeleitet, was zu einer schnellen Gewichtsreduktion führt, da jetzt wieder geringere Volumenströme zum Einsatz kommen. Anschließend im *Bereich II* finden genau wie in *Bereich I* sich überlagernde Ad- und Desorptionsvorgänge an der Katalysa-

toroberfläche statt. Daran schließt sich der Regenerier-Zyklus an, der eine Gewichtsreduktion durch die Reaktion des in der Luft befindlichen Sauerstoffs mit dem am Katalysator befindlichen Kohlenstoff und Schwefel bewirkt, die im Übergangs-Bereich III zum Erliegen kommt, wodurch das Proben-Gewicht wieder auf das Anfangsniveau gelangt.

Die korrigierten Massenzunahmen der letzten drei Crack-Zyklen einer Messreihe mit konstanter Schwefelkonzentration werden durch arithmetische Mittelbildung zusammengefasst. Um eine Beziehung zwischen der gemessenen gemittelten Massenzunahme der jeweiligen Edelmetallkatalysatoren und der benötigten Aktivität (Gleichung 2-4) zu erlangen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$

$$r = -\frac{\partial n}{v_i \partial t} \quad 4-12$$

betrachtet, welche sich aus der Stoffmengenänderung über der Zeit am Katalysator beim Katalytischen Cracker einstellt. Die Komponente  $v_i$  ist der stöchiometrische Koeffizient des gebildeten Kohlenstoffs. Des Weiteren gilt die Annahme, dass  $r$  proportional der freien aktiven Katalysatoroberfläche  $A(t)$  ist, welche abhängig von der Einsatzzeit als

$$r(t) = k_1 \cdot A(t) \quad 4-13$$

definiert wird. Der Proportionalitätsfaktor  $k_1$  mit der Einheit  $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$  beschreibt dabei kinetische Aspekte, die durch Temperatur ( $T$ ), Druck ( $p$ , für alle Versuchsreihen konstant  $1 \text{ bar}_{\text{abs.}}$ ) sowie die Stoffmenge ( $x$ ) beeinflusst werden. Die freie aktive Katalysatoroberfläche  $A(t)$  ist definiert als

$$\frac{dA}{dt} = A_0 - k_2 \, dn, \quad 4-14$$

wobei sich die anfängliche aktive Katalysatoroberfläche  $A_0$  bei der Zeit  $t = 0 \text{ s}$  mit ansteigender Beladung vermindert. Die Integration von Gleichung 4-14 ergibt

$$A(t) = A_0 - \int_0^t k_2 \, r(\tau) \, d\tau, \quad 4-15$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $k_2$  mit der Einheit  $\text{m}^2/\text{mol}$  beschreibt, wie viel Fläche von  $A_0$  durch die Stoffmengenbeladung belegt ist. Durch Einsetzen von Gleichung 4-13 in 4-15 ergibt sich

$$A(t) = A_0 - \int_0^t k_2 \, k_1 \, A(\tau) \, d\tau, \quad 4-16$$

dessen Lösungsansatz wie folgt gewählt wird

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t}. \quad 4-17$$

Den Beweis, dass die Lösung von 4-17 der von 4-16 entspricht, erbringen die Gleichungen

4-18 bis 4-22:

$$A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t} = A_0 - \int_0^t k_1 k_2 A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 \tau} d\tau \quad 4-18$$

$$= A_0 - \left[ -A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 \tau} \right]_0^t \quad 4-19$$

$$= A_0 - \left( -A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t} + A_0 \right) \quad 4-20$$

$$= A_0 + A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t} - A_0 \quad 4-21$$

$$= A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t} \quad 4-22$$

Mit Gleichung 4-17 und 4-13 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r(t) = k_1 A_0 e^{-k_1 k_2 t} \quad 4-23$$

Wird nun die Masse betrachtet, die durch die Stoffmengenänderung vom Katalysator aufgenommen wird,

$$dm = M dn, \quad 4-24$$

kann durch Substitution von dn durch r dt

$$dm = -M v r dt \quad 4-25$$

anders ausgedrückt als

$$m(t) = -M v \int_0^t k_1 A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 \tau} d\tau \quad 4-26$$

dargestellt werden. Dabei ist ein Zusammenhang der Massenzunahme mit der Reaktionsgeschwindigkeit und somit mit der Aktivität gegeben, welcher durch Integration als Massendifferenz  $\Delta m(t)$

$$\Delta m(t) = M v A_0 \frac{1}{k_2} \left( 1 - e^{-k_1 k_2 t} \right) \quad 4-27$$

dargestellt wird [JEBE-03].

Anschließend wird die gemittelte Massenzunahme durch Gleichung 4-28 approximiert, wobei keine Trennung der Massenzunahme durch adsorbierten Schwefel und Kohlenstoff erfolgte. Die für die Gleichung 4-28 benötigte Molmasse wird durch einen Diesel-Ersatzstoff  $C_{13}H_{24}$  (ermittelt unter Verwendung des Ergebnisses aus Gleichung 2-16 und auf ganze Zahlen gerundet) errechnet.

Damit der nicht definierbare *Bereich I* von Abb. 4-8 aus den oben genannten Gründen vernachlässigt werden kann, erfolgt eine Verschiebung der approximierten Massenzunahme, so dass der jeweilige Beginn des Crack-Zyklus (Abb. 4-8) aller Edelmetallkatalysatoren auf der Abszisse in den Zeitpunkt  $t = 0$  s verschoben wird. Der Zeitpunkt von  $t = 0$  s bis zum Startzeitpunkt des Crack-Zyklus wird als Verzögerungszeit  $t_0$  bezeichnet. Somit wird Gleichung 2-16 wie folgt als  $\Delta m(t)_{\text{Appr.}}$ .

$$\Delta m(t)_{\text{Appr.}} = M \cdot v \cdot A_0 \cdot \frac{1}{k_2} \left( 1 - e^{-k_1 \cdot k_2 (t - t_0)} \right) \quad 4-28$$

definiert. Die aktiven Katalysatoroberflächen bei einer Temperatur von 920 °C wurden mittels Autosorb®-1-C-Messung ermittelt (Abschnitt 4.1). Die Approximation von Gleichung 4-28 an die jeweilige Massenzunahme erfolgt durch Variation der Proportionalitätsfaktoren  $k_1$  und  $k_2$ . Mittels fiktiver Startwerte von  $k_1$  und  $k_2$  wurde Gleichung 4-28 berechnet. Anschließend wird mit Hilfe des in *Microsoft Excel*™ enthaltenen *Solvers* das Minimum des mittleren Fehlerquadrats

$$\left( \Delta m(t)_{\text{gemittelte Messung}} - \Delta m(t)_{\text{Appr.}} \right)^2 \quad 4-29$$

für jeden gemessenen Massenzunahmewert bestimmt. Die ermittelte Fehlerquadratsumme über alle Messwerte eines jeweiligen Crack-Zyklus wird dann durch Variation der Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  minimiert, bis

$$\sum \left( \Delta m(t)_{\text{gemittelte Messung}} - \Delta m(t)_{\text{Appr.}} \right)^2 = \text{Min} \quad 4-30$$

vorliegt.

Aus den ermittelten Proportionalitätsfaktoren der jeweiligen Katalysatoren mit den verschiedenen Schwefelkonzentrationen im höheren Kohlenwasserstoff kann die Reaktionsgeschwindigkeit  $r(t)$

$$r(t) = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 k_2 t} \quad 4-31$$

durch eine Funktion 2. Ordnung über die gesamte Crack-Zeit berechnet und mit  $r(t = 0)$  ins Verhältnis gesetzt werden, um die Aktivität (Gleichung 2-4) über die gesamte Crack-Zeit bei allen Katalysatoren mit den jeweiligen Schwefelkonzentrationen darzustellen und anschließend gemeinsam zu vergleichen.

### 4.2.3 Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden werden die gemessenen korrigierten Massenzunahmen der einzelnen Katalysatoren bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Kraftstoff vorgestellt. Danach werden die errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Katalysatoren dargestellt. Die gemessenen Massendifferenzen, die ermittelten Proportionalitätsfaktoren, die Reaktionsgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden Aktivitäten der untersuchten Edelmetallkataly-

satoren werden aufgelistet. Abschließend werden die Aktivitäten der jeweiligen Edelmetallkatalysatoren bei den untersuchten S-Konzentrationen miteinander verglichen.

#### 4.2.3.1 Palladium-Katalysator

In Abb. 4-9 sind die gemittelten Massenzunahmen bei den verschiedenen Schwefelkonzentrationen im Kraftstoff über der Zeit aufgetragen.

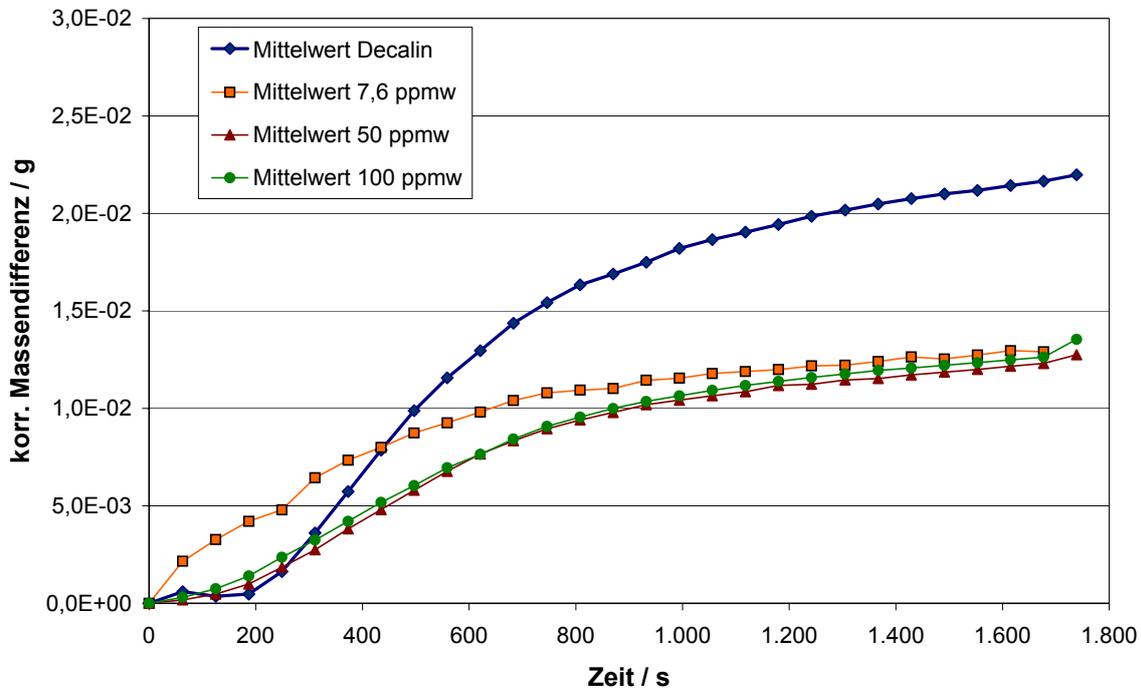


Abb. 4-9: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pd-Katalysator

Die Massenzunahme zwischen dem Reinstoff Decalin und den unterschiedlichen schwefelhaltigen Dieselkraftstoffen zeigt in Abb. 4-9 am Pd-Katalysator ein unterschiedliches Abscheidungsverhalten. Die größte und schnellste Massenzunahme in der gemessenen Zeit erfolgt durch Decalin. Dieses wird dadurch erklärt, dass Decalin im Gegensatz zu Diesel kein komplexes Gemisch aus vielen langkettigen Kohlenwasserstoffen ist. Des Weiteren konvergiert der Reinstoff innerhalb der untersuchten Zeit nicht gegen einen Endwert. Nach einer Messzeit von nahezu 1.800 Sekunden erreicht die Massenzunahme durch Decalin einen Wert von 0,022 g.

Die Massenzunahmen bei den schwefelhaltigen Dieselkraftstoffen mit 7,6 ppmw hat im Vergleich zu den anderen Schwefelkonzentrationen keine Verzögerungszeit. Dieses wurde bei allen Messungen mit der S-Konzentration von 7,6 ppmw gemessen. Da, wie schon in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, nur die Massenänderungen und nicht die kinetischen Vorgänge am Katalysator untersucht werden, wird dieses Phänomen in der vorliegenden Arbeit nicht weiter beachtet. Nachdem die Kurve mit 7,6 ppmw zeitlich in den Steigungsbereich der anderen Konzentrationen verschoben wurde, ist die Massenzunahme gleich der bei 50 ppmw. Bei 100 ppmw erhöht sich die abgeschiedene Masse um 0,001 g mehr als die Massenzunahme mit einer Konzentration von 7,6 und 50 ppmw S-Komponenten im Diesel. Die Massenzunahme durch 100 ppmw erreicht einen Maximalwert von 0,014 g.

In Abb. 4-10 sind die durch Gleichung 4-28 approximierten Werte der gemessenen Massen-

zunahmen über der Zeit dargestellt, wobei eine zeitliche Verschiebung der anfänglichen Steigung der Massenzunahme, außer bei der 7,6 ppmw-Kurve, in den Nullpunkt vorgenommen wurde.

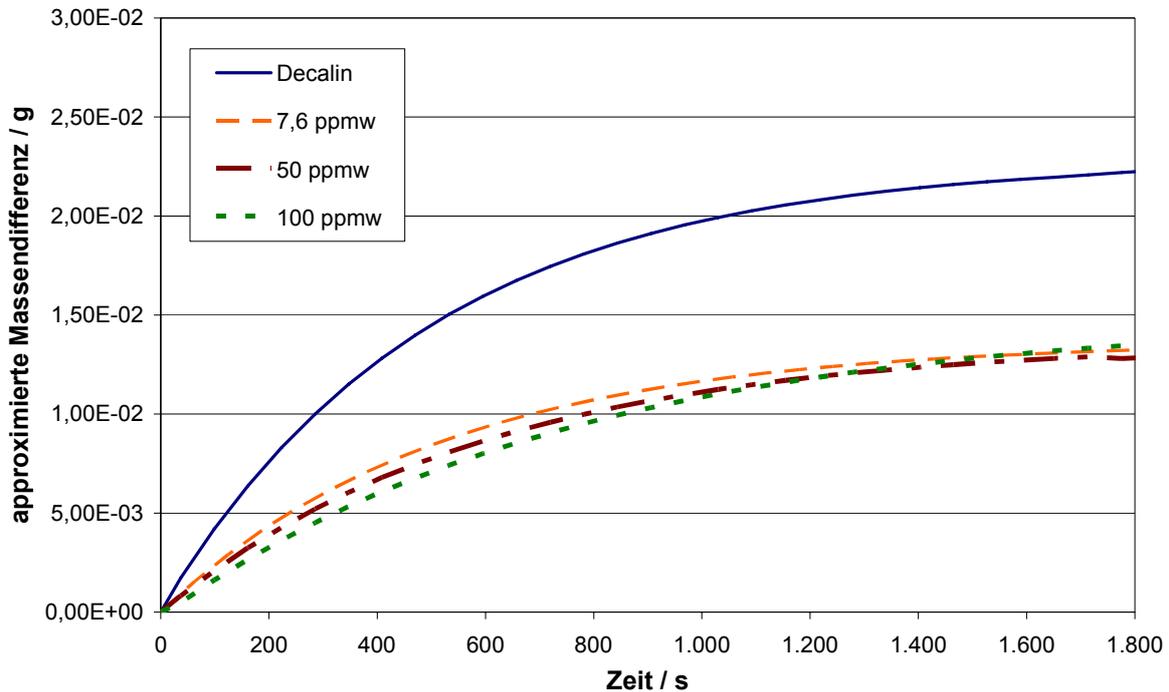
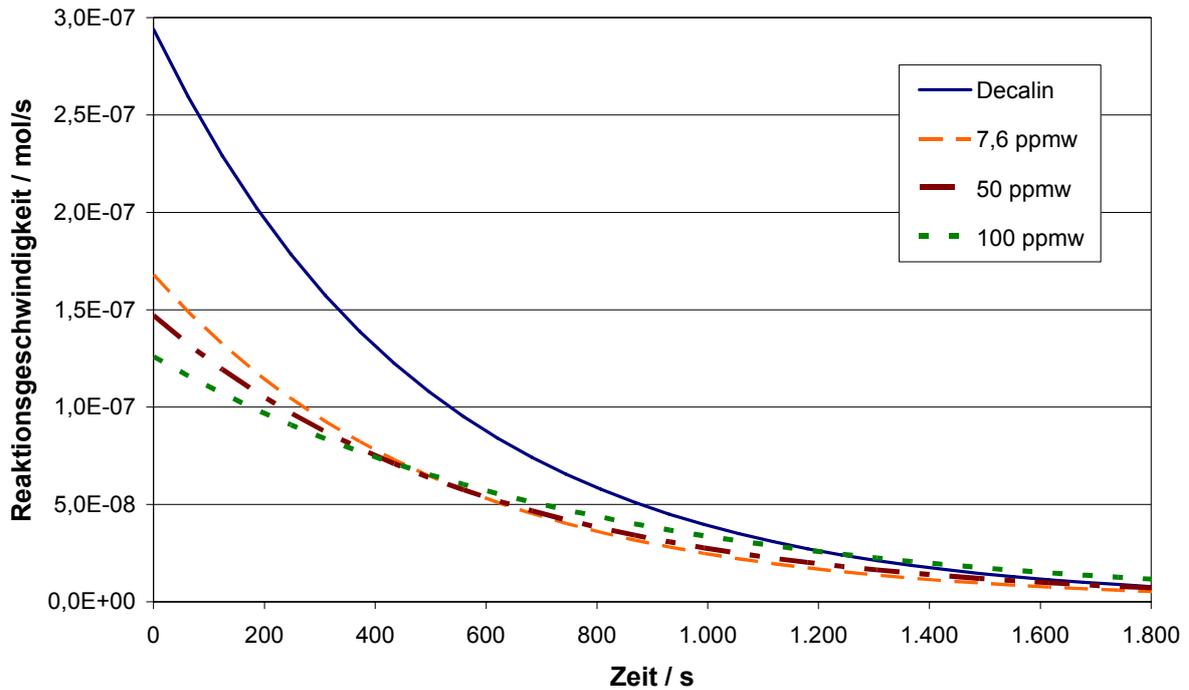


Abb. 4-10: Berechnete Massenzunahme am Pd-Katalysator

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Massenzunahme des Reinstoffs Decalin am größten ist. Bei einer Schwefel-Konzentration von 7,6 ppmw folgt zwar die zweit schnellste Massenzunahme, die aber am Ende der Messzeit zwischen der Massenzunahme von 50 ppmw und 100 ppmw liegt. Die drei Schwefelkonzentrationen im Diesel sind am Anfang des Crack-Zyklus aufgefächert. Ab einer Crack-Zeit von 1.400 Sekunden zeigen die drei Diesel-Messreihen nahezu gleiche Massenzunahmen. Anschließend trennt sich die 100 ppmw-Messreihe von den beiden anderen durch eine geringfügig höhere Massenzunahme leicht ab. Der Reinstoff Decalin zeigt hingegen ein besseres Crackverhalten als die schwefelbelastete komplexe Verbindung Diesel, die eine Vielzahl von verschiedenen Kohlenwasserstoffen beinhaltet.

Mit den ermittelten Faktoren  $k_1$  und  $k_2$  konnte die Reaktionsgeschwindigkeit mittels der Gleichung 4-31 berechnet werden. In Abb. 4-11 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten am Palladium-Katalysator mit unterschiedlich schwefelbelasteten Kohlenwasserstoffen über der Crack-Zeit dargestellt.



**Abb. 4-11:** Reaktionsgeschwindigkeit  $r(t)$  am Pd-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

Der Reinstoff Decalin besitzt die höchste anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit  $r(t = 0 \text{ s})$  von  $2,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$ . Des Weiteren ist zu erkennen, dass alle  $r(t)$  bei Diesel niedrigere Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Die zweithöchste  $r(t = 0 \text{ s})$  wird mit 7,6 ppmw Schwefel im Diesel mit einem Startwert von  $1,68 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$  erreicht. Nach einer Crack-Zeit von 400 Sekunden reduziert sich  $r(t)$  der Probe mit 7,6 ppmw Schwefel auf niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten als bei höheren Schwefelkonzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Schwefelbelastung von 50 ppmw besitzt bei  $r(t = 0 \text{ s})_{50}$  einen Startwert von  $1,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$ . Die Anfangsgeschwindigkeit von 100 ppmw liegt gering unterhalb von  $r(t = 0 \text{ s})_{50}$  und zeigt einen Anfangswert von  $r(t = 0 \text{ s})_{100} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$ .

Nach etwa 400 Sekunden fällt  $r(t)_{50}$  geringfügig unterhalb  $r(t)_{100}$  ab und verläuft über die gesamte Crack-Zeit parallel mit der 100 ppmw-Kurve. In Tab. 4-4 sind die ermittelten Kennzahlen sowie die Anlaufzeiten bei der jeweiligen S-Konzentration aufgeführt.

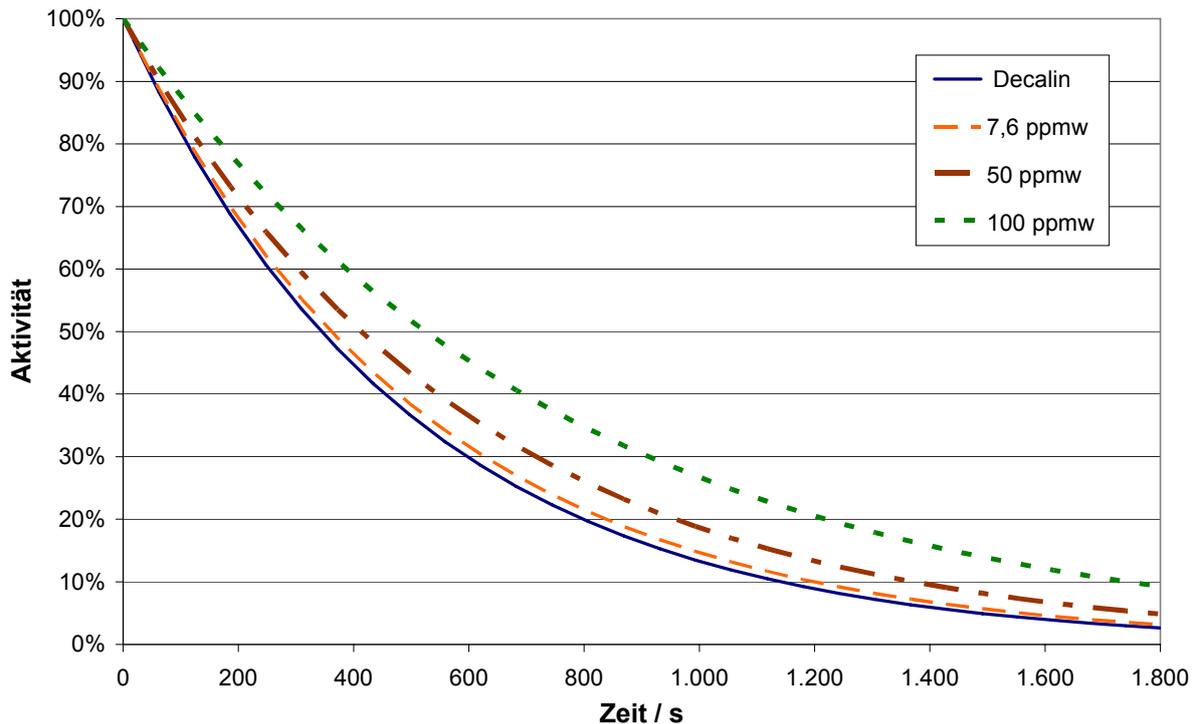
**Tab. 4-4:** Ermittelte Kennzahlen beim Pd-Katalysator

	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
$k_1 / \text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	2,80E-05	1,60E-05	1,40E-05	1,20E-05
$k_2 / \text{m}^2/\text{mol}$	72	120	120	110
$t_0 / \text{s}$	210	0	150	100

Die Komponente Schwefel besitzt offensichtlich Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung eines Pd-Katalysators. Je niedriger die Schwefelkonzentration im Kohlenwasserstoff ist, umso höher ist die Anfangsgeschwindigkeit. Nach ca. 125 Sekunden ist zu erkennen, dass Diesel mit höheren Schwefelkonzentrationen (50 ppmw) eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber niedrigen Konzentrationen im Diesel aufweist. Decalin bildet eine Ausnahme, bis zu einer Crack-Zeit von 1.500 Sekunden zeigt es das höchste  $r(t)$ . Anschließend ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Decalin gleich der mit 100 ppmw Schwefel belasteten Dieselprobe.

Indem die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ins Verhältnis gesetzt werden (Gleichung

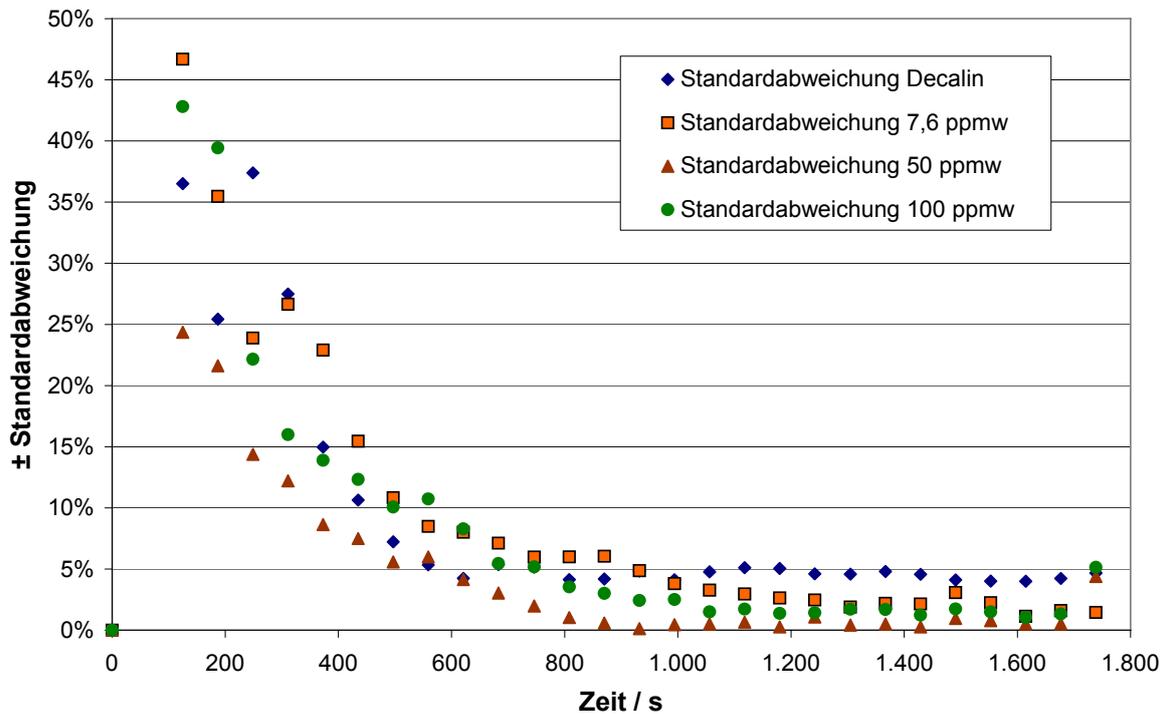
2-4), können die Katalysator-Aktivitäten bei der jeweiligen S-Konzentration dargestellt werden (Abb. 4-12).



**Abb. 4-12:** Darstellung der Aktivität am Pd-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

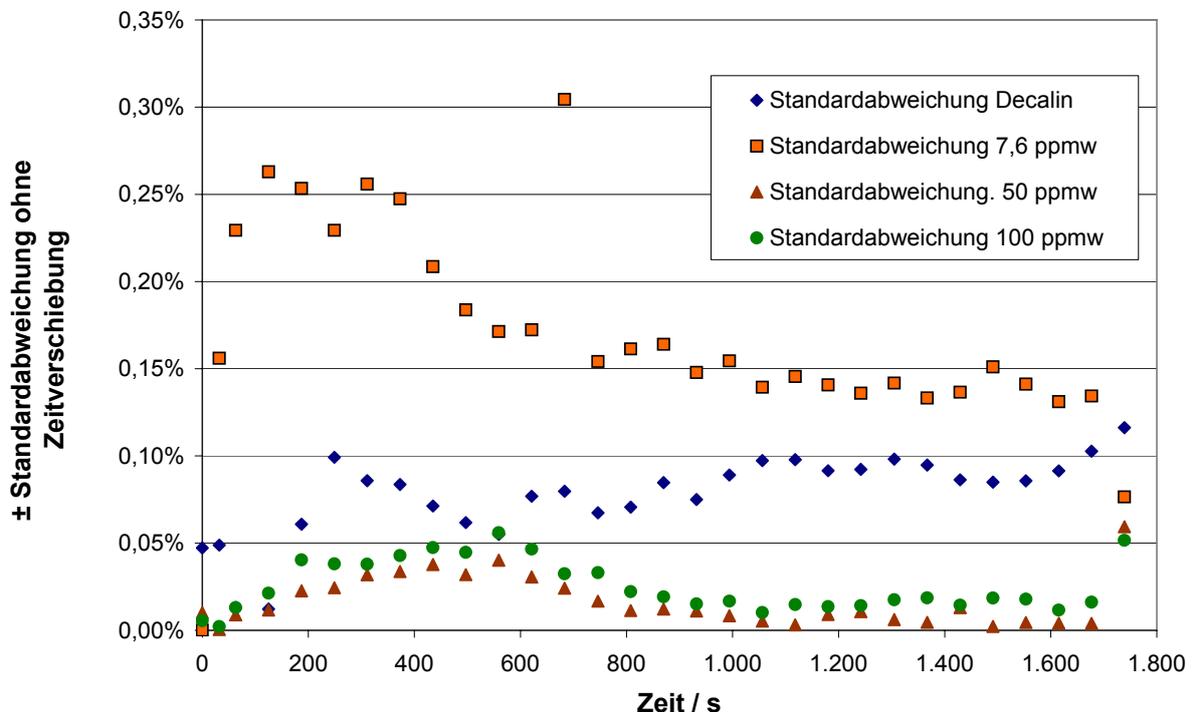
Es zeigt sich in Abb. 4-12 eine deutliche Trennung der Aktivität bei den verschiedenen S-Konzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff. Außerdem ist zu erkennen, dass die Aktivität mit Erhöhung der DBT-Konzentration im Diesel im Laufe der Zeit weniger abnimmt. Das bedeutet, dass Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen beim Pd-Katalysator eine Verbesserung der Aktivität bewirken.

Die Standardabweichungen der Messreihen am Pd-Katalysator werden im Folgenden diskutiert. Für den Pd-Katalysator werden die Abbildungen der Standardabweichung beispielhaft dargestellt. Die Standardabweichungen der anderen beiden folgenden untersuchten Edelmetalle sind im Anhang aufgeführt. In Abb. 4-13 ist die prozentuale Standardabweichung über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Konzentration an Schwefel im zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen.



**Abb. 4-13:** Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Messreihen am Pd-Katalysator

Die anfänglich erhöhten Standardabweichungen in Abb. 4-13 sind auf die zeitliche Verschiebung der Messreihen zurückzuführen. Betrachtet man die Standardabweichung ohne Zeitverschiebung, zeigt sich eine Abweichung < 1 %, was in Abb. 4-14 dargestellt ist.



**Abb. 4-14:** Darstellung der Standardabweichung der Messungen am Pd-Katalysator ohne Zeitverschiebung

Durch die zeitliche Verschiebung der Messdaten erreichen die Messdaten in Abb. 4-13 erst mit längerer Crack-Zeit eine hohe Genauigkeit. Betrachtet man die Standardabweichung aus Abb. 4-13 in der Darstellung der absoluten Massenzunahme, so zeigt sich in Abb. 14-21

(Anhang 14.3.1), dass auch bei einer Zeitverschiebung die anfänglich erhöhten Abweichungen aus Abb. 4-13 in einem akzeptablen Bereich liegen.

Die Untersuchungen der Massenzunahme am Pd-Katalysator bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff und eine nachfolgende Analyse der experimentell erhaltenen Daten in einem mathematischen Modell haben gezeigt, dass eine Abhängigkeit der Aktivität vom Schwefelgehalt im flüssigen Kohlenwasserstoff zu erkennen ist.

#### 4.2.3.2 Platin-Katalysator

Im Folgenden werden die analogen Untersuchungen und Berechnungen am Pt-Katalysator vorgenommen. Um die Abhängigkeit der Aktivität auf Schwefelverbindungen in Kohlenwasserstoffen beim Katalytischen Cracken mit einem Pt-Katalysator zu zeigen, werden in diesem Abschnitt ausschließlich die approximierten Massenzunahmen der gemessenen Massenzunahmen über der Zeit (Abb. 4-15) sowie die Aktivität, welche sich durch Verwendung der Proportionalitätsfaktoren aus der approximierten Massenzunahme berechnet, dargestellt. Die gemittelten gemessenen Massenzunahmen am Pt-Katalysator sowie die restlichen gemittelten, aus den Proportionalitätsfaktoren berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind im Anhang 14.2.2 aufgeführt.

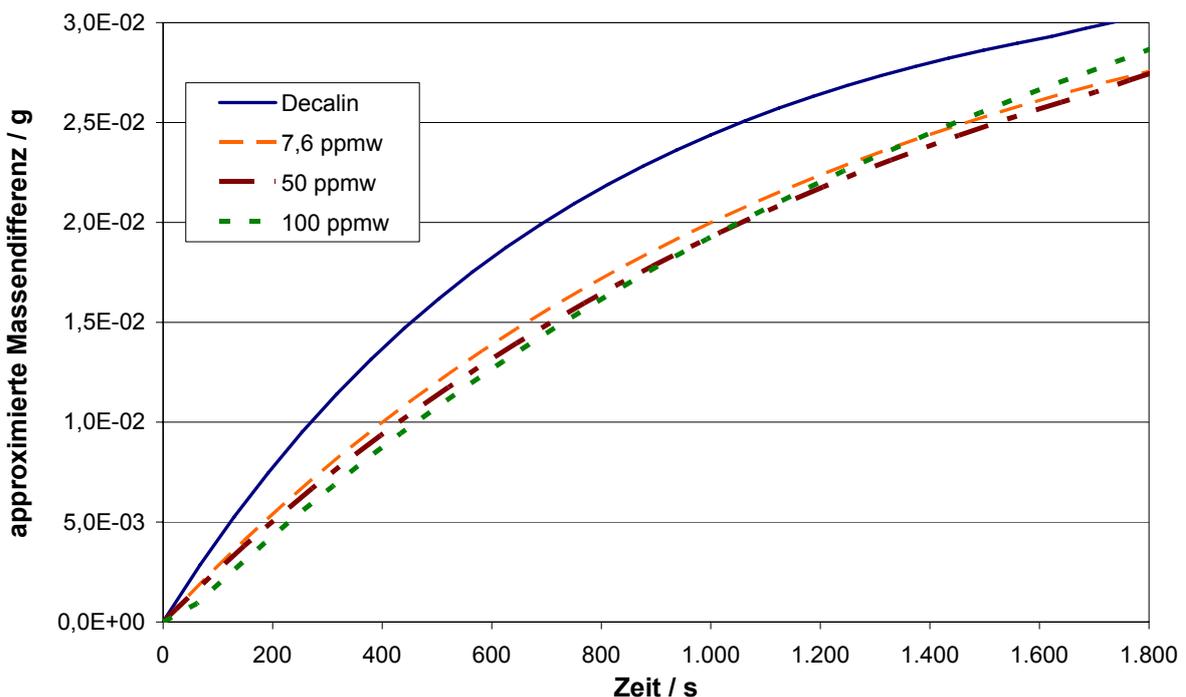


Abb. 4-15: Berechnete Massenzunahme am Pt-Katalysator

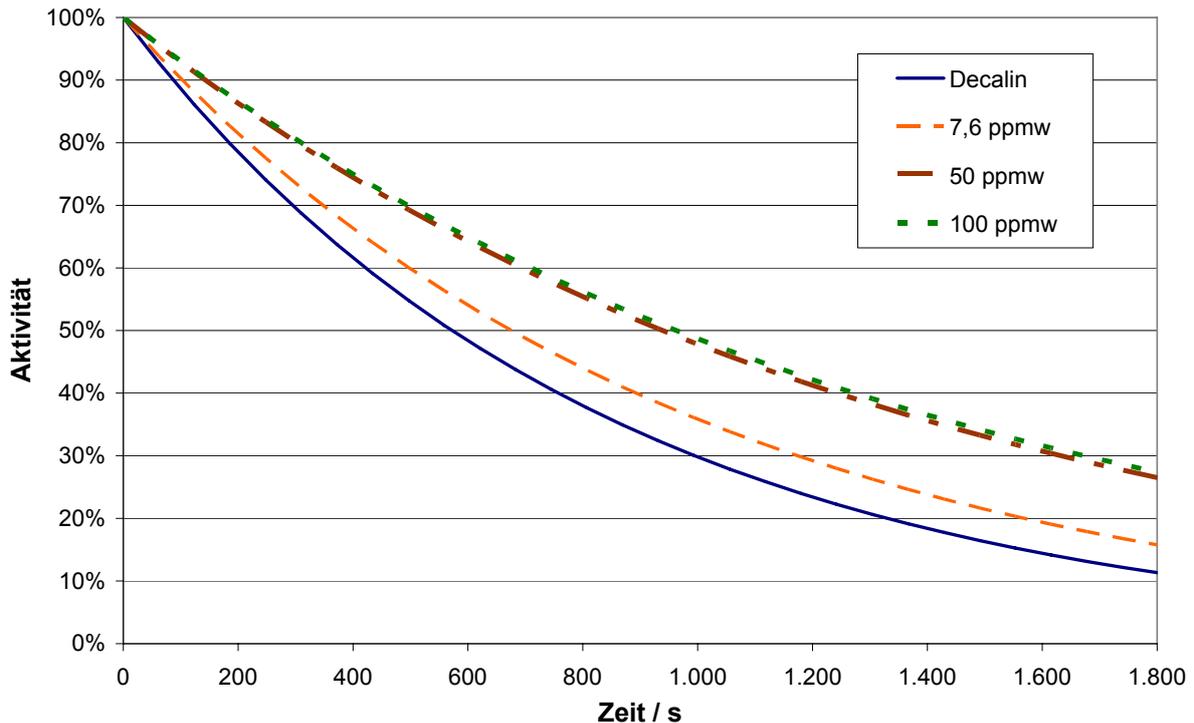
Auch hier wurde eine zeitliche Verschiebung der anfänglichen Steigung in den Nullpunkt vorgenommen. Ähnlich wie beim Pd-Katalysator ist die Massenzunahme durch Decalin größer als bei den schwefelhaltigen Dieselkraftstoffen. Bei Verwendung von schwefelhaltigem Diesel ist zu erkennen, dass höhere Konzentrationen von Schwefel im Diesel geringfügig kleinere Massenzunahmen hervorrufen. Bei einer Konzentration von 100 ppmw Schwefel schneidet die Kurve der approximierten Massenzunahme nach ca. 900 Sekunden die Massenzunahmen der niedrigeren Schwefelkonzentrationen und ist letztendlich sogar geringfügig größer als bei niedrigeren Schwefelkonzentrationen.

In Tab. 4-5 sind die ermittelten Kennzahlen sowie die Anlaufzeiten bei der jeweiligen S-Konzentration aufgeführt.

**Tab. 4-5:** Ermittelte Kennzahlen beim Pt-Katalysator

	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
$k_1 / \text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	2,20E-05	1,71E-05	1,34E-05	1,50E-05
$k_2 / \text{m}^2/\text{mol}$	55	60	55	48
$t_0 / \text{s}$	160	130	120	160

Nach Gleichung 2-4 wird die Aktivität des Pt-Katalysators bei den jeweiligen S-Konzentrationen berechnet und in Abb. 4-16 dargestellt.



**Abb. 4-16:** Aktivität am Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

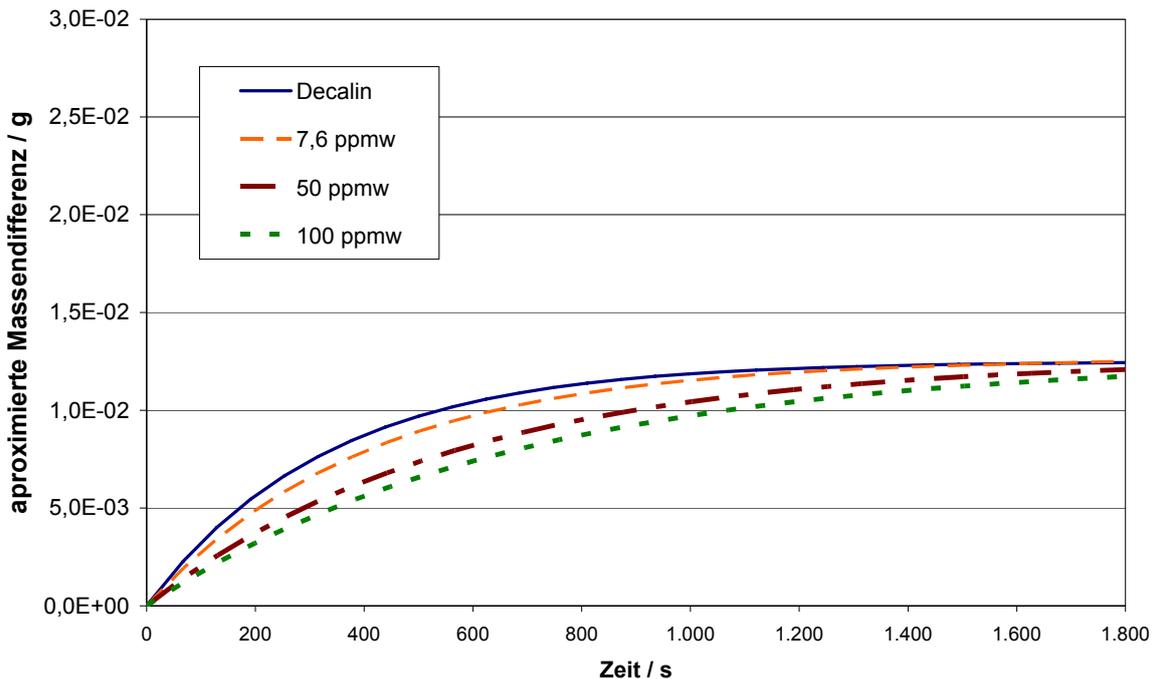
Schwefel besitzt abhängig von seiner Konzentration einen Einfluss auf die Aktivität des Pt-Katalysators. Dabei ist eine eindeutige Trennung nur bis zu einer DBT-Konzentration von 50 ppmw zu erkennen. Die Anstieg der Aktivität stagniert bei DBT-Konzentrationen > 50 ppmw, so dass bei 100 ppmw DBT nur eine sehr geringe Erhöhung zu erkennen ist. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass die Aktivität beim Pt-Katalysator nur bei niedrigen Konzentrationen < 50 ppmw ein positives Verhalten aufweist. Darüber hinaus wird die Aktivität nicht bzw. nur gering durch Schwefelverbindungen beeinflusst.

Die Darstellung und Erläuterung der Standardabweichung am Pt-Katalysator ist im Anhang 14.3.2 aufgeführt.

#### 4.2.3.3 Palladium-Platin-Katalysator

Im Folgenden werden die analogen Untersuchungen und Berechnungen am Pd-Pt-Katalysator dargestellt. Entsprechend dem Pt-Katalysator werden nur die approximierte Massenzunahme und die berechneten Aktivitäten bei unterschiedlich konzentrierten Schwefelverbindungen gegenübergestellt. Die gemittelten gemessenen Massenzunahmen sowie

die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten bei den verwendeten Schwefelkonzentrationen im Kraftstoff am Pd-Pt-Katalysator sind in Anhang 14.2.3 aufgeführt.



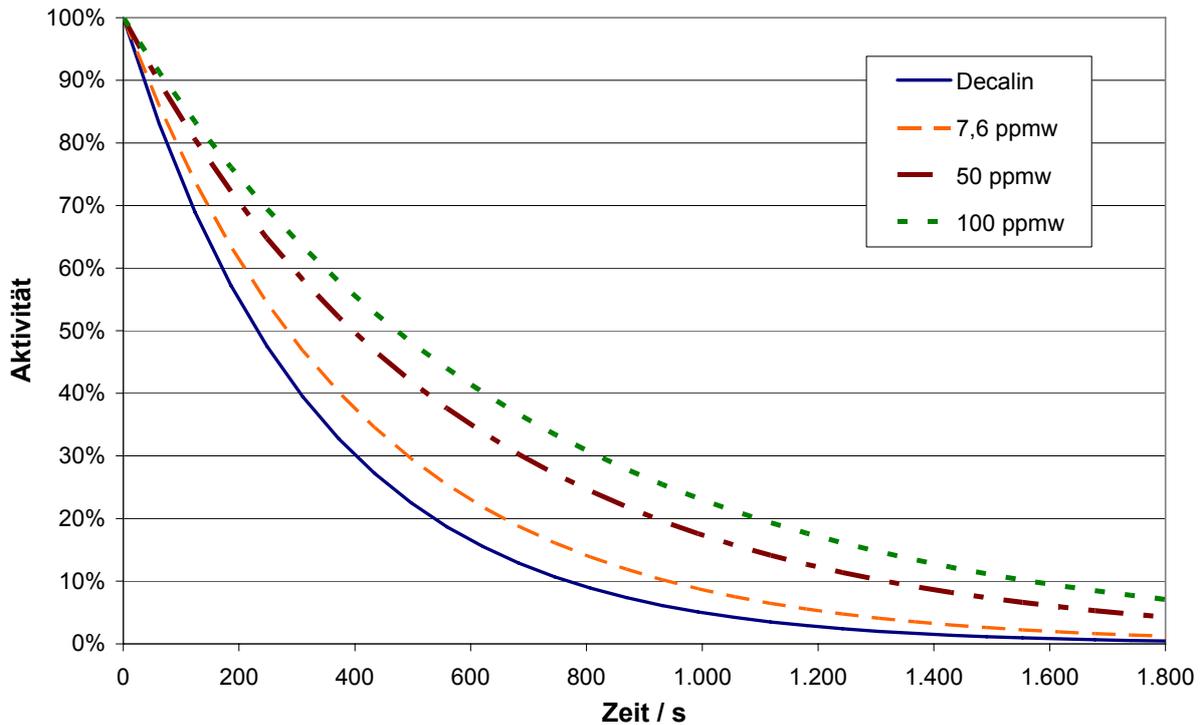
**Abb. 4-17:** Berechnete Massenzunahme am Pd-Pt-Katalysator

Durch die zeitliche Verschiebung wird eine Trennung der Massenzunahmen erzeugt, die bei geringerem Schwefelgehalt sogar größere Werte zeigen. Die Massendifferenz unter den unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im Kohlenwasserstoff wird gegen Ende des Crack-Zyklus geringer. Decalin zeigt wie bei den zuvor vermessenen Edelmetallkatalysatoren die größte Massenzunahme, die aber im Gegensatz zu den Monokatalysatoren im Bereich der Massenzunahme von schwefelhaltigem Diesel liegt und am Ende des Crack-Zyklus gleich dem Maximalwert von 7,6 ppmw ist. Die Massenzunahmen der schwefelhaltigen Dieselsorten entsprechen der Größenordnung des Pd-Katalysators, was durch das Verhältnis Pd : Pt = 2 : 1 zu erklären ist. Allerdings scheint es, dass Palladium und Platin sich gegenseitig beeinflussen, was an einer geringeren Massenzunahme bei Decalin sichtbar wird. Die Kennzahlen, welche durch die mathematische Modellierung der Massenzunahme ermittelt wurden, sind in Tab. 4-6 bei der jeweiligen S-Konzentration aufgeführt.

**Tab. 4-6:** Ermittelte Kennzahlen beim Pd-Pt-Katalysator

	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
$k_1 / \text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	4,00E-06	3,50E-06	2,50E-06	2,10E-06
$k_2 / \text{m}^2/\text{mol}$	750	700	700	700
$t_0$	180	180	180	50

Aus der Berechnung der Kennzahlen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gleichung 4-23 ermittelt, woraus wiederum nach Gleichung 2-4 die Aktivität des Bimetallkatalysators bei allen verwendeten S-Konzentrationen (Abb. 4-18) ermittelt werden konnte.



**Abb. 4-18:** Aktivität am Pd-Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

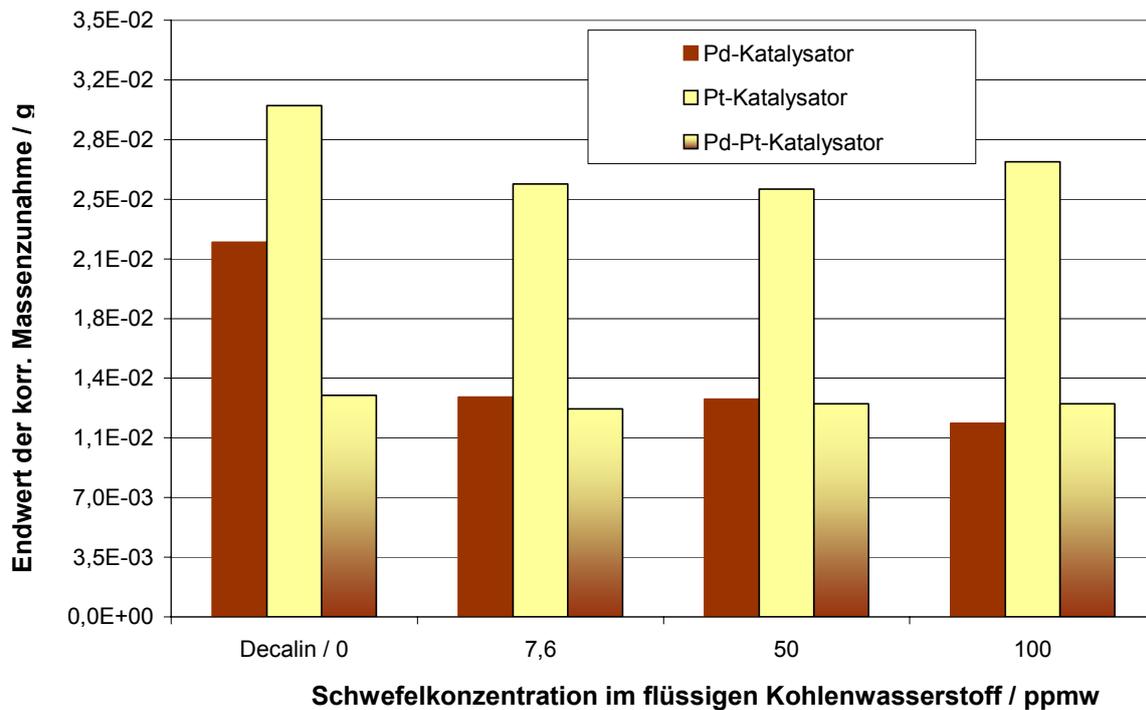
Es zeigt sich am Bimetallkatalysator, dass Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen Einfluss auf die Katalysator-Aktivität aufweisen. Dabei ist eine deutliche Trennung, wie am Pd-Mono-Katalysator, zu erkennen, was durch den hohen Pd-Gehalt (2 : 1) zu erklären ist.

Die Standardabweichungen der Messreihen am Pd-Pt-Katalysator sind im Anhang 14.3.3 aufgeführt.

#### 4.2.3.4 Vergleich der Edelmetallkatalysatoren

Um die Unterschiede der Katalysatoren bei den verschiedenen Schwefelkonzentrationen in flüssigen Kohlenwasserstoffen deutlich zu machen, werden im Folgenden die gemessenen und berechneten Ergebnisse einander gegenübergestellt.

Der Vergleich der maximalen Massenzunahme der drei verwendeten Edelmetallkatalysatoren innerhalb der Crack-Zykluszeit zeigt, dass von den verwendeten Schwefelkonzentrationen beim Pt-Katalysator die größte Massenzunahme erfolgte (Abb. 4-19). Die Massenzunahme ist abhängig von der Art des Katalysators sowie von der Schwefelkonzentration des flüssigen Kohlenwasserstoffs.

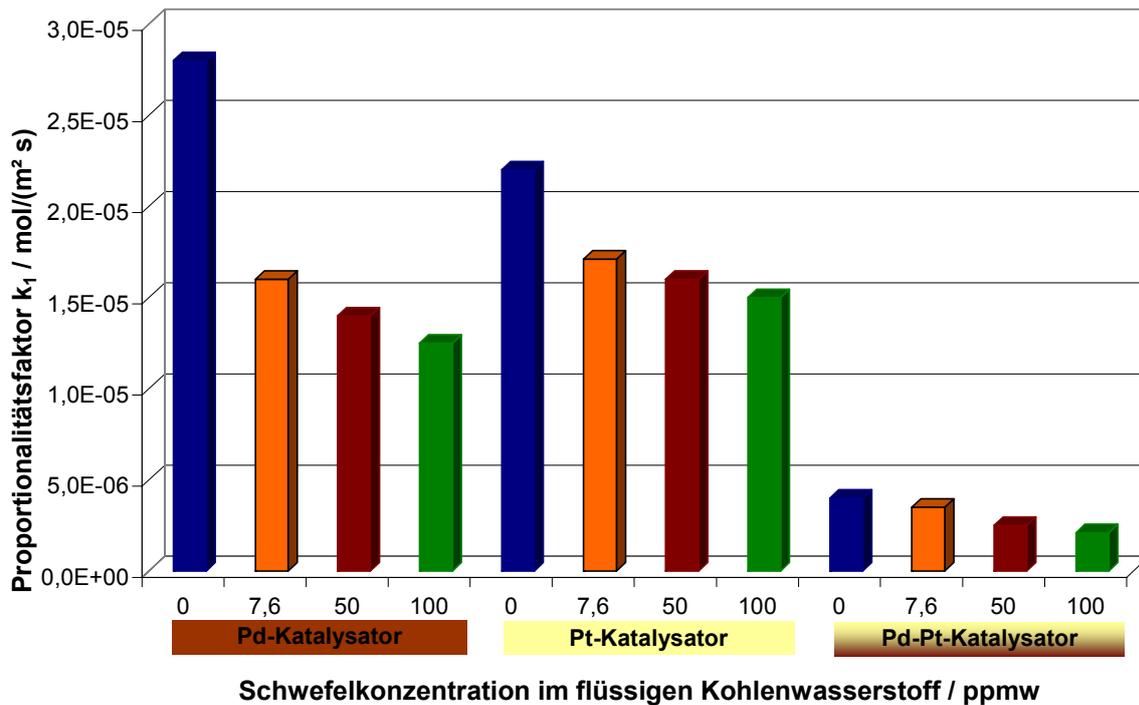


**Abb. 4-19:** Gegenüberstellung der maximal gemessenen Massenzunahmen der Katalysatoren

Wie Abb. 4-19 verdeutlicht, sind die größten Unterschiede zwischen den Katalysatoren beim Decalin auszumachen, dessen Massenzunahme jeweils die größte ist. Darüber hinaus zeigt der Pt-Kat bei allen Substanzen die größte Massenzunahme.

Bei der Vermessung des Bimetallkatalysators ergaben sich die größten absoluten Standardabweichungen bei einer Schwefelkonzentration von 7,6 ppmw, die aber in Anbetracht der prozentualen Höhe in einem akzeptablen Bereich liegen. Der mittlere quadratische Fehler von 0,3 % bei der absoluten Standardabweichung wird am Bimetallkatalysator bei 7,6 ppmw Schwefel nicht überschritten. Die Standardabweichungen der Monokatalysatoren sind bei allen anderen S-Konzentrationen noch geringer, so dass man die experimentell ermittelten Massenzunahmen an den drei untersuchten Edelmetallkatalysatoren als sehr gut reproduzierbar einstufen kann.

In Abb. 4-20 sind die ermittelten Proportionalitätsfaktoren  $k_1$  der verwendeten Edelmetallkatalysatoren bei den unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen.

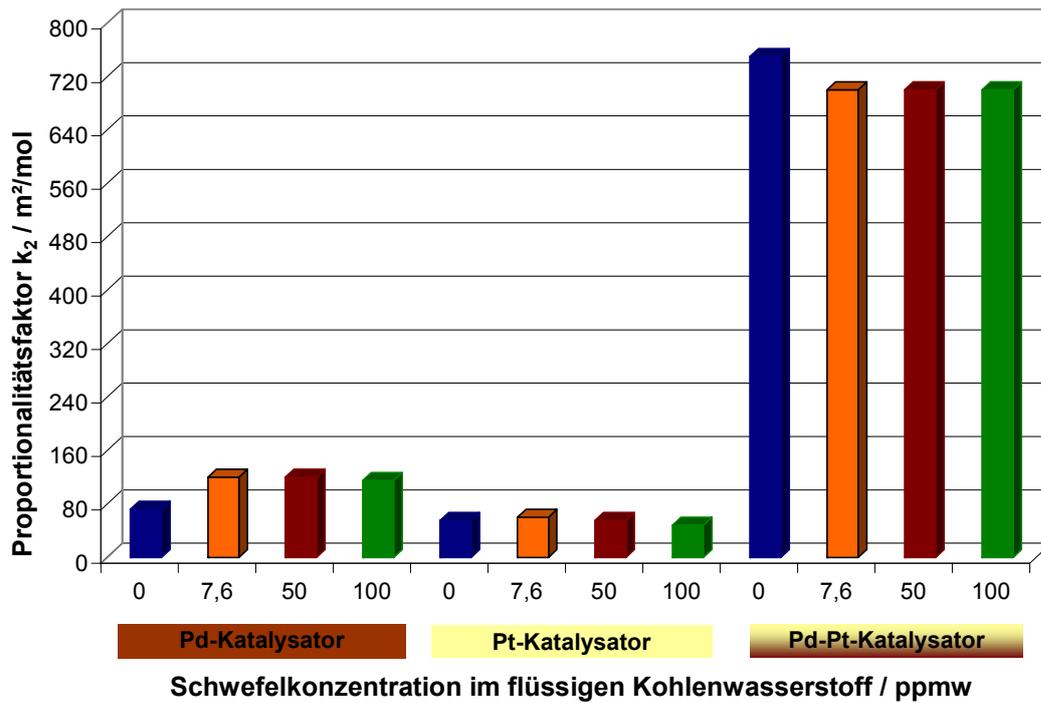


**Abb. 4-20:** Gegenüberstellung der ermittelten Proportionalitätsfaktoren  $k_1$

Es ist zu erkennen, dass der Proportionalitätsfaktor  $k_1$  mit der Einheit mol/(m<sup>2</sup>s) bei allen Katalysatoren mit zunehmendem Schwefelgehalt eine abfallende Tendenz aufweist. Da Temperatur und Druck im Reaktor fixiert wurden, ist diese abfallende Tendenz von  $k_1$  bei ansteigender Schwefelkonzentration in erster Näherung durch die Stoffmengenänderung zu erklären. Ob lokale Temperaturänderungen an der Oberfläche des jeweiligen Katalysators aufgetreten sind, konnte nicht explizit nachgewiesen werden.

Der Pd-Katalysator zeigt von den betrachteten Katalysatoren den größten Proportionalitätsfaktor  $k_1$  bei Decalin. Des Weiteren ist ein größerer Unterschied zu den schwefelbelasteten Dieselsorten erkennbar. Bei höheren Schwefelkonzentrationen ist am Pd-Katalysator nur noch eine geringere Abstufung von  $k_1$  vorhanden. Bei allen eingesetzten Edelmetallkatalysatoren erkennt man eine Abhängigkeit der Schwefelkonzentration auf den Proportionalitätsfaktor  $k_1$  mit den höchsten Werten am Pt-Katalysator. Der Bimetallkatalysator zeigt mit Zunahme des Schwefelgehaltes eine nahezu gleich große Abstufung des Proportionalitätsfaktors  $k_1$  auf, wobei alle Proportionalitätsfaktoren bei allen S-Konzentrationen im Verhältnis zu den Monokatalysatoren gering sind.

Der Proportionalitätsfaktor  $k_2$  (Abb. 4-21) hat erwartungsgemäß beim jeweiligen Edelmetallkatalysator ähnliche Werte, da der Proportionalitätsfaktor  $k_2$  die Beladung der Katalysatoroberfläche  $A_0(t)$  darstellt und nach Beendigung der Crack-Zeit eine nahezu komplett bedeckte Oberfläche vorliegt. Der Vergleich der verschiedenen Edelmetallkatalysatoren untereinander zeigt allerdings keine klare Tendenz auf Einfluss von Schwefelkomponenten in flüssigen Kohlenwasserstoffen.



**Abb. 4-21:** Gegenüberstellung der ermittelten Proportionalitätsfaktoren  $k_2$

Beim Pd-Katalysator ist  $k_2$  bei Einsatz von Decalin am kleinsten, wobei bei den Dieselsorten wieder analog zu  $k_1$  (allerdings mit einer deutlich geringeren Abstufung) eine abfallende Tendenz mit höherer Schwefelkonzentration auftritt. Der Pt-Katalysator zeigt ähnlich geringe Werte, die im Vergleich zu Decalin mit 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel etwas erhöht sind, dann aber bei höheren Konzentrationen geringfügig abfallen. Der Bimetallkatalysator zeigt außer bei Decalin nahezu gleiche Werte an  $k_2$ .

In Abb. 4-22 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten aller verwendeten Edelmetallkatalysatoren, die durch Einsetzen der ermittelten Proportionalitätsfaktoren in Gleichung 4-31 berechnet wurden, im Vergleich aufgelistet.

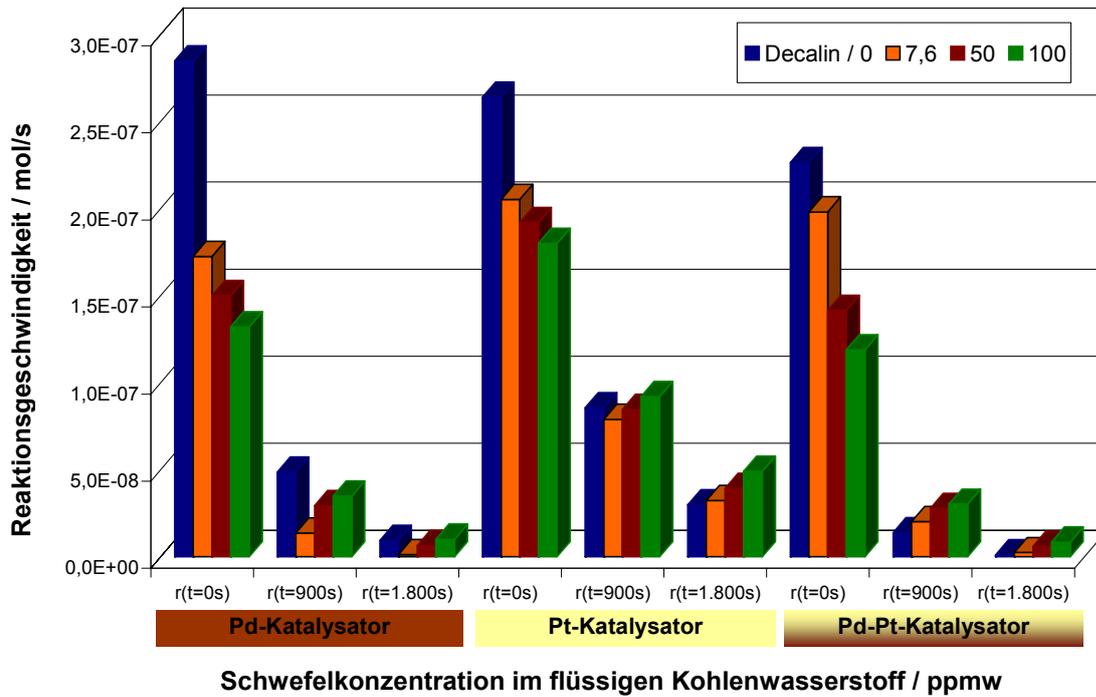


Abb. 4-22: Gegenüberstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Katalysatoren

Dabei wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei drei unterschiedlichen Zeiten,  $r(t = 0 \text{ s})$ ,  $r(t = 900 \text{ s})$  und  $r(t = 1.800 \text{ s})$  miteinander verglichen. Die Gegenüberstellung der Katalysatoren ergibt, dass bei Decalin eine verhältnismäßig hohe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den schwefelhaltigen Dieselstoffen vorliegt. Besonders bei den Monokatalysatoren ist dieser Unterschied gravierend. Der Bimetallkatalysator weist eine nahezu gleich große Abstufung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei höheren Schwefelkonzentrationen auf, wobei die Monokatalysatoren unter den schwefelhaltigen Dieselproben nur geringe Abstufungen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zeigen. Bei allen Katalysatoren findet nach 900 s eine Umkehrung der Reaktionsgeschwindigkeitshöhe unter den jeweiligen Schwefelkonzentrationen statt. Außer beim Pd-Kat belegt die Schwefelkonzentration 100 ppmw schon nach 900 s die „Spitzenposition“.

Der Pt-Katalysator zeigt bei allen verwendeten Schwefelkonzentrationen, über die gesamte Crack-Zykluszeit, eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die beiden anderen Edelmetallkatalysatoren. Des Weiteren wird in Abb. 4-22 verdeutlicht, dass Schwefel Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auf die Katalysatoraktivität bei allen untersuchten Edelmetallkatalysatoren ausübt.

Um den Einfluss von Schwefelverbindungen auf die Aktivität deutlich darzustellen, werden die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten auf die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit beim Zeitpunkt null nach Gleichung 2-4 aufgetragen und gegenübergestellt (Abb. 4-23).

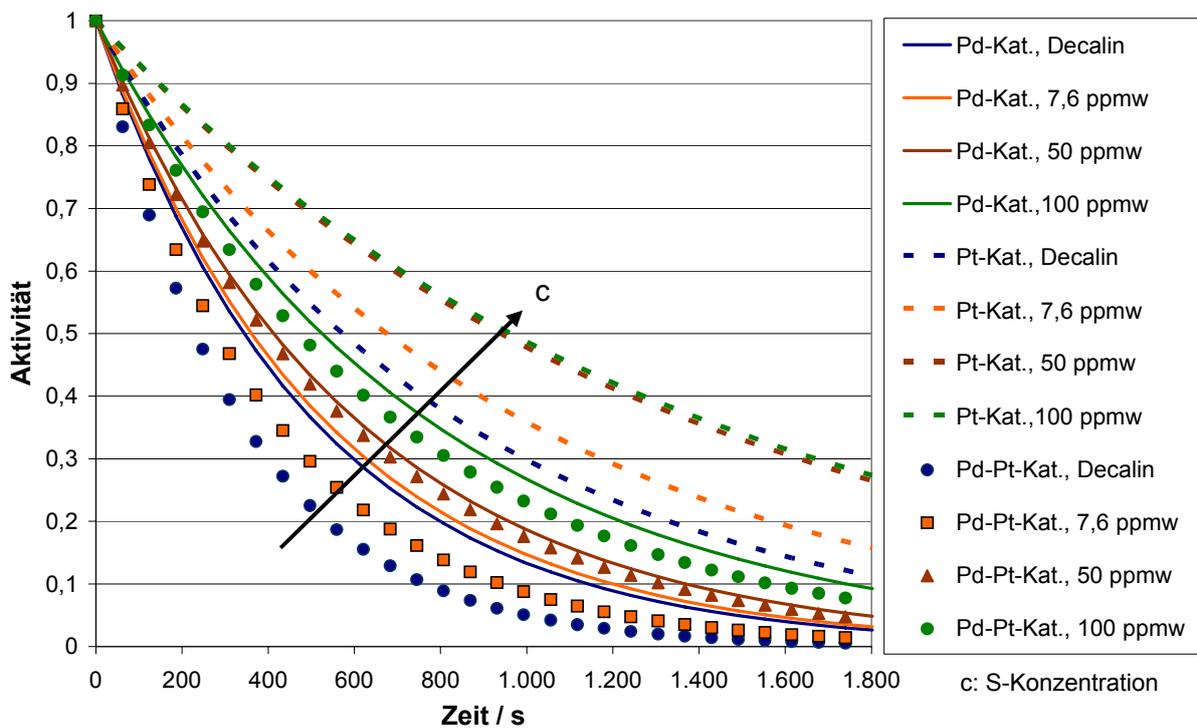


Abb. 4-23: Gegenüberstellung der Aktivität bei den drei verwendeten Edelmetallkatalysatoren

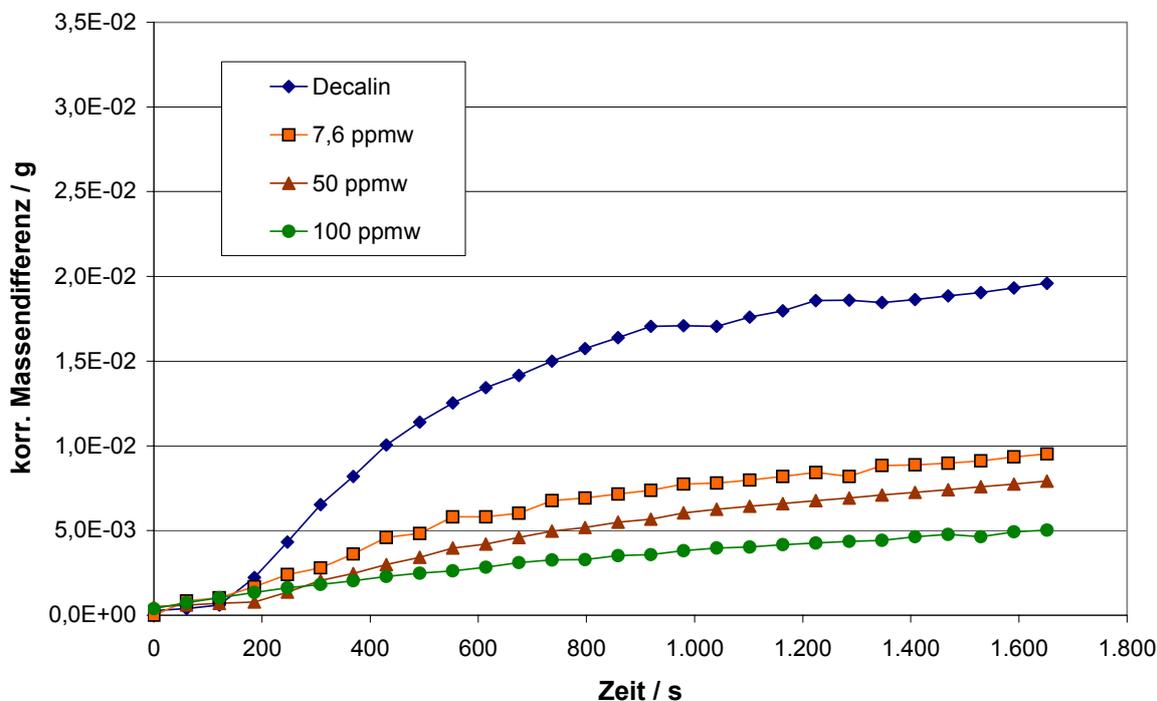
In Abb. 4-23 ist bei allen verwendeten Edelmetallkatalysatoren eine deutliche Trennung der Aktivität auf die unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen zu erkennen. Dabei zeigt sich, dass eine höhere DBT-Konzentration für die Aktivität aller untersuchten Edelmetallkatalysatoren förderlich ist, welches durch die Pfeilrichtung in Abb. 4-23 gekennzeichnet ist. Des Weiteren enthüllt sich, dass der Pt-Katalysator die höchste Aktivität bei allen Konzentrationen über die gesamte Messzeit aufweist. Der Bimetallkatalysator zeigt die geringste Aktivität bei Decalin und 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel. Bei höheren DBT-Konzentrationen liegt die Aktivität des Bimetallkatalysators im Bereich des Pd-Katalysators, was wahrscheinlich auf das Verhältnis Pd : Pt von 2 : 1, zurückzuführen ist. Die Aktivität bei unterschiedlichen S-Konzentrationen am Pd-Katalysator befindet sich im mittleren Bereich der präsentierten Aktivitäten, wobei auch hier eine deutliche Abhängigkeit von Schwefel auf die Aktivität zu erkennen ist, die Unterschiede aber mit höheren DBT-Konzentrationen größer werden.

#### 4.2.3.5 Diskussion über die erste Messung einer Messreihe

Die erste Messung bei allen aufgenommenen Messreihen an allen Katalysatoren unterscheidet sich in Reaktionszeit, maximaler Massenzunahme und Verlauf von den nachfolgenden drei Messungen einer jeden Messreihe. Es wird die Annahme getroffen, dass dieses Phänomen auf unterschiedliche Sauerstoffadsorption, welche durch den Katalysatorwechsel verursacht wurde, zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde, wie zuvor erwähnt, die erste Messung eines jeden Katalysators nicht für die Untersuchung der Schwefelwirkung auf die Aktivität herangezogen. Um aber deutlich zu machen, dass es richtig war, die für die Ermittlung der Aktivität verwendeten Messungen als arithmetischen Mittelwert darzustellen, wurden die ersten Messungen aller Messreihen jeweils eines Katalysators gegenübergestellt. Hätte es sich hier ergeben, dass bei den jeweiligen Katalysatoren eine andere Konzentrations-Anordnung mit den verschiedenen DBT-Gehalten vorhanden ist als bei den ver-

wendeten, gemittelten Massenzunahmen, hätte eine Mittelwertbildung der Massenzunahmen zu einer falschen Aussage über die Aktivität geführt. Um dieses deutlich zu machen, wurden alle gemessenen Konzentrationen der ersten Messung zeitlich auf der Abszisse in den gleichen Startzeitpunkt verschoben.

In Abb. 4-24 ist die Massenzunahme der ersten Messung aller Messreihen am Pd-Katalysator dargestellt.



**Abb. 4-24:** Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pd-Katalysator

Es zeigt sich zwar eine deutlichere Auffächerung der unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen als bei den folgenden Messungen am Pd-Katalysator, die Massenzunahme ist allerdings signifikant geringer als bei den folgenden Crack-Zyklen, da hier möglicherweise der Katalysator noch mit Sauerstoff beladen ist. Das Wesentliche der Betrachtung der ersten Messung ist, dass hier eine höhere Aktivität erreicht wird als bei den folgenden Messungen. Diese markanten Merkmale sind auch bei der Darstellung der ersten Messung aller Messreihen am Pt-Katalysator klar zu erkennen (Abb. 14-19).

#### 4.2.3.6 Fehlerdiskussion über die Einschätzung der ermittelten Katalysator-Aktivitäten

Da die Aktivität aus experimentell generierten Massendifferenzen bestimmt wird, welche im Anschluss durch ein mathematisches Modell in die Reaktionsgeschwindigkeit konvertiert wurden, wird eine Fehlerdiskussion für die Einschätzung der Aktivität des jeweiligen Katalysators vorgenommen. Im Folgenden werden die möglichen Fehler, welche durch die unterschiedliche Messtechnik sowie durch die Annahmen für die mathematische Modellierung entstanden sind, diskutiert.

Um den maximal möglichen Fehler, welcher durch die Zeitverschiebung mit möglicher fehlerbehafteter Anlaufzeitdifferenz, durch die Proportionalitätsfaktoren  $k_1$  und  $k_2$  sowie die je-

weiligen aktiven Flächen der Katalysatoren entstanden ist, abzuschätzen, wird das totale Differenzial über die Reaktionsgeschwindigkeit mit Zeitverschiebung

$$r(\tau) = A_0 \cdot k_1 e^{-k_1 k_2 \tau} \quad 4-32$$

gebildet, wobei

$$\tau = t_i - t_0 \quad 4-33$$

die Messzeit  $i$  subtrahiert um die Zeitverschiebung beschreibt. Analog zur früheren Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 4-22) werden die Zeiten  $t = 0$  s,  $t = 900$  s und  $t = 1.800$  s berechnet. Das totale Differenzial

$$|\Delta F| = \left| \frac{\partial r}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \right| + \left| \frac{\partial r}{\partial k_1} \cdot \Delta k_1 \right| + \left| \frac{\partial r}{\partial k_2} \cdot \Delta k_2 \right| + \left| \frac{\partial r}{\partial A_0} \cdot \Delta A_0 \right| \quad 4-34$$

setzt sich zusammen aus dem Zeit-Fehler, welcher durch die Zeitverschiebung mit möglicher fehlerbehafteter Anlaufzeitdifferenz von 5 s entsteht

$$\left| \frac{\partial r}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \right| = \left| -A_0 \cdot k_1^2 \cdot k_2 e^{-k_1 k_2 \tau} \cdot \Delta \tau \right|, \quad 4-35$$

und dem Fehler durch die Proportionalitätsfaktoren  $k_1$

$$\left| \frac{\partial r}{\partial k_1} \cdot \Delta k_1 \right| = \left| A_0 (e^{-k_1 k_2 \tau} - k_1 \cdot k_2 \cdot \tau \cdot e^{-k_1 k_2 \tau}) \cdot \Delta k_1 \right| \quad 4-36$$

und  $k_2$

$$\left| \frac{\partial r}{\partial k_2} \cdot \Delta k_2 \right| = \left| -A_0 k_1^2 \cdot \tau \cdot e^{-k_1 k_2 \tau} \cdot \Delta k_2 \right|, \quad 4-37$$

welche jedes Mal mit 1 % Abweichung betrachtet werden. Des Weiteren wird der Fehler, welcher durch die Ermittlung der aktiven Fläche des jeweiligen Katalysators entsteht

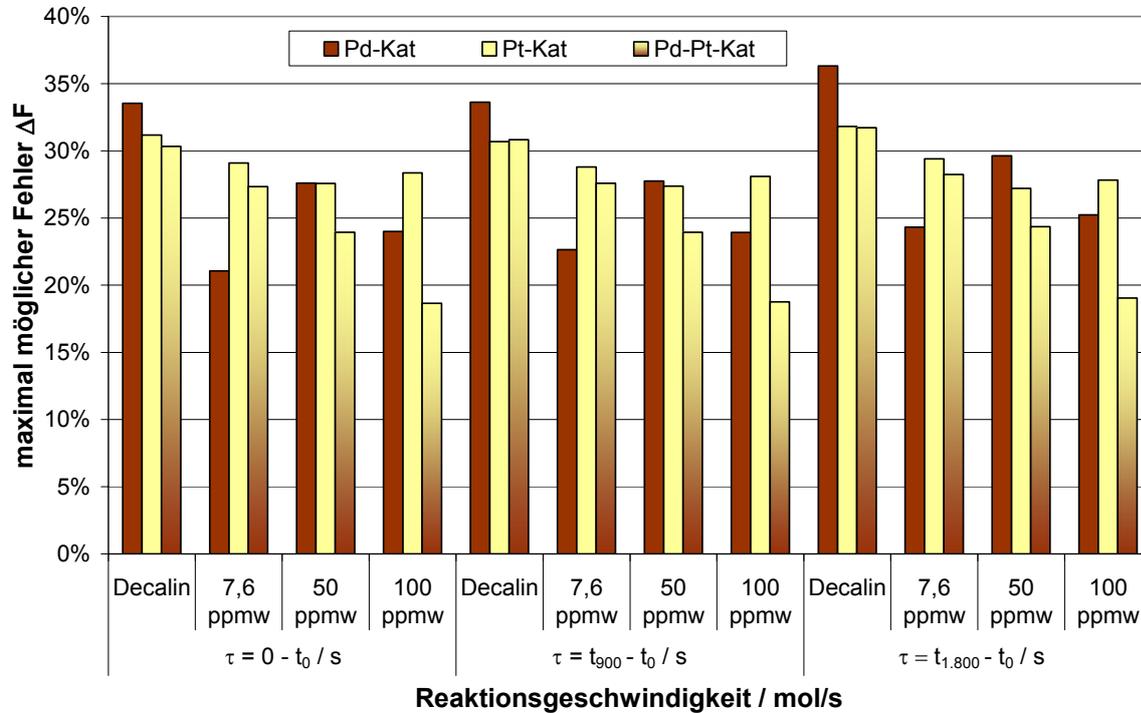
$$\left| \frac{\partial r}{\partial A_0} \cdot \Delta A_0 \right| = \left| k_1 \cdot e^{-k_1 k_2 \tau} \cdot \Delta A_0 \right|, \quad 4-38$$

betrachtet. Dieser Fehler setzt sich zusammen aus der Addition der Abschätzung des zufälligen Fehlers und dem vom Hersteller angegebenen systematischen Fehler des Messgerätes (Autosorb®-1-C, Anhang 12.3). Der zufällige Fehler wird ermittelt, indem die Differenz vom größten und dem geringsten Messwert durch 0,5 dividiert wird. Der systematische Fehler wird mit  $\pm 0,002$  % vom Messwert angegeben [QUAN-99]. Für die Ermittlung des systematischen Fehlers wird diese Abweichung auf den gebildeten Mittelwert bezogen. In Tab. 4-7 sind die berechneten maximal möglichen Fehler  $\Delta A_0$  bei der Ermittlung der aktiven Fläche der verwendeten Katalysatoren aufgeführt.

**Tab. 4-7:** Abschätzung des maximalen Fehlers  $\Delta A_0$ , bei der Ermittlung der aktiven Katalysator-Fläche

Katalysator	Pd	Pt	Pd-Pt
$\Delta A_0$	4%	5%	17%

Die maximal möglichen Fehlerabweichungen, welche bei der indirekten Messung der Aktivität an den verwendeten Edelmetallkatalysatoren auftreten, sind in Abb. 14-19 dargestellt.


**Abb. 4-25:** Darstellung des maximal möglichen Fehlers bezogen auf die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit

Bei dieser Fehlerabschätzung stellt sich bei allen Katalysatoren ein maximal möglicher Fehler von

$$|\Delta F| = 19 \text{ bis } 36 \%$$

ein. In Anhang 14.4 sind alle Zwischenergebnisse in Tabellen für den jeweiligen Katalysator aufgelistet.

Es zeigt sich, dass der Fehler bei Einsatz von Decalin höher ist als vergleichsweise beim Diesel. Dieses Phänomen stellt sich bei allen Katalysatoren ein.

Da in den absolvierten Untersuchungen nur eine zu geringe Menge an höheren Kohlenwasserstoffen mit der Katalysatoroberfläche in Kontakt kam, um eine katalytische Reaktion hervorzurufen, konnte mittels dieser Versuche analytisch keine Aussage über die Wasserstoffselektivität erfolgen. Diese Thematik soll im Folgenden anhand von Untersuchungen an größeren Katalysatormassen angegangen werden.

### 4.3 Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefel auf die Wasserstoffselektivität beim Katalytischen Cracken

Im folgenden Abschnitt werden die drei zuvor verwendeten Edelmetallkatalysatoren auf ihre Selektivität bei unterschiedlicher Schwefelbelastung untersucht. Dazu werden die gleichen

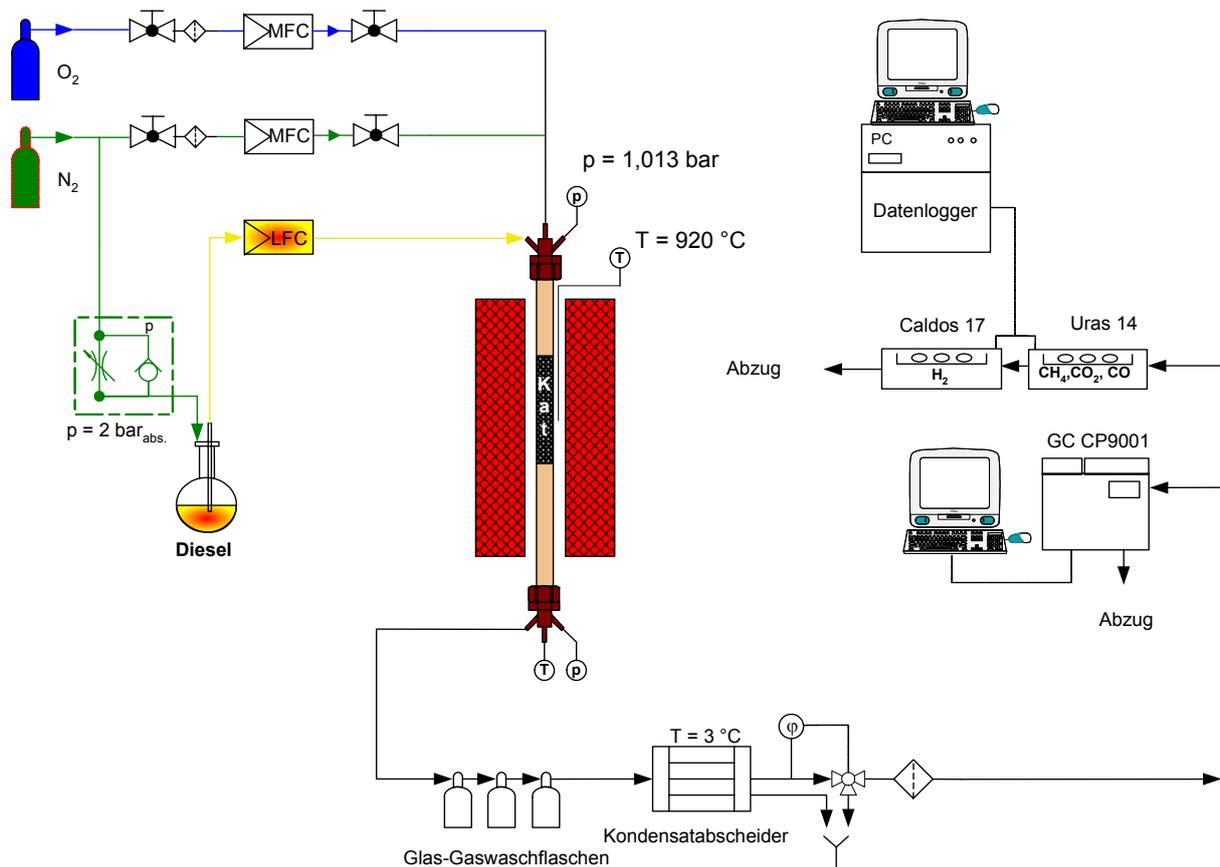
Konzentrationen an Schwefel im flüssigen Kohlenwasserstoff verwendet, wie sie auch für die Bestimmung der Aktivität eingesetzt wurden.

Die Problematik bei der Bestimmung der Selektivität ist, dass das Reaktionsgemisch Diesel eine äußerst komplexe Mischung aus vielen Verbindungen ist, was dazu führt, dass nicht eindeutig klar ist, was alles nach Gleichung 2-5 umgesetzt wird. Trotz der Detektion vieler Verbindungen, die im eingesetzten Diesel ermittelt wurden (Anhang 14.7), sind nicht alle Komponenten eindeutig zu bestimmen. Dieses wird in Abb. 2-3 durch eine Erhöhung der Grundlinie im Chromatogramm sichtbar, welche durch Überlagerungen von Retentionszeiten verschiedenster Komponenten hervorgerufen wird. Zusätzlich kommt hinzu, dass die Messtechnik keine absolute Umsatzbestimmung erlaubt. Dies hat zur Folge, dass die Ausbeute des Reaktionsproduktes (Gleichung 2-6) auch nicht eindeutig bestimmt werden kann. Da aber nach Gleichung 2-7 die Selektivität als Verhältnis von Ausbeute und Umsatz definiert ist, wird die Selektivität von  $H_2$  bei dieser Untersuchung auf alle umgesetzten Stoffe im Produktgas stöchiometrisch betrachtet und als Wasserstoffselektivität bezeichnet. Der Vorteil der eingesetzten Messtechnik ist, dass die prozentuale Konzentration des gewünschten Reaktionsproduktes  $H_2$  teilchenbezogen gemessen wird, was somit der Wasserstoffselektivität entspricht. Die Wasserstoffselektivität wird durch Messung der Produkt-Gaszusammensetzung nach einem Katalytischen Cracker ermittelt. Zusätzlich wird das Produktgas chromatographisch auf Schwefelkomponenten analysiert, um eine Aussage über die Schwefelreaktionsprodukte beim Katalytischen Cracker zu erhalten.

Um die Untersuchungen in Bezug auf die  $H_2$ -Selektivität durchzuführen, musste ein weiterer Versuchsstand aufgebaut werden, der, im Unterschied zum Katalytischen Crack-Reaktor aus der vorherigen Untersuchung der Katalysator-Aktivität (modifizierte *Rubotherm*-Waage), einen Katalytischen Cracker im Labormaßstab darstellt, dieser somit eine größere Katalysatormasse aufnehmen kann (60 g) und thermisch bei Auslastung eine Wasserstoffleistung von 2,5 kW erzeugt.

#### 4.3.1 Versuchsaufbau

In Abb. 4-26 ist das Fließschema des Versuchsstandes Katalytischer Cracker mit allen verwendeten Komponenten dargestellt. Ein Foto des Versuchsstandes ist im Anhang 14.5 aufgeführt.



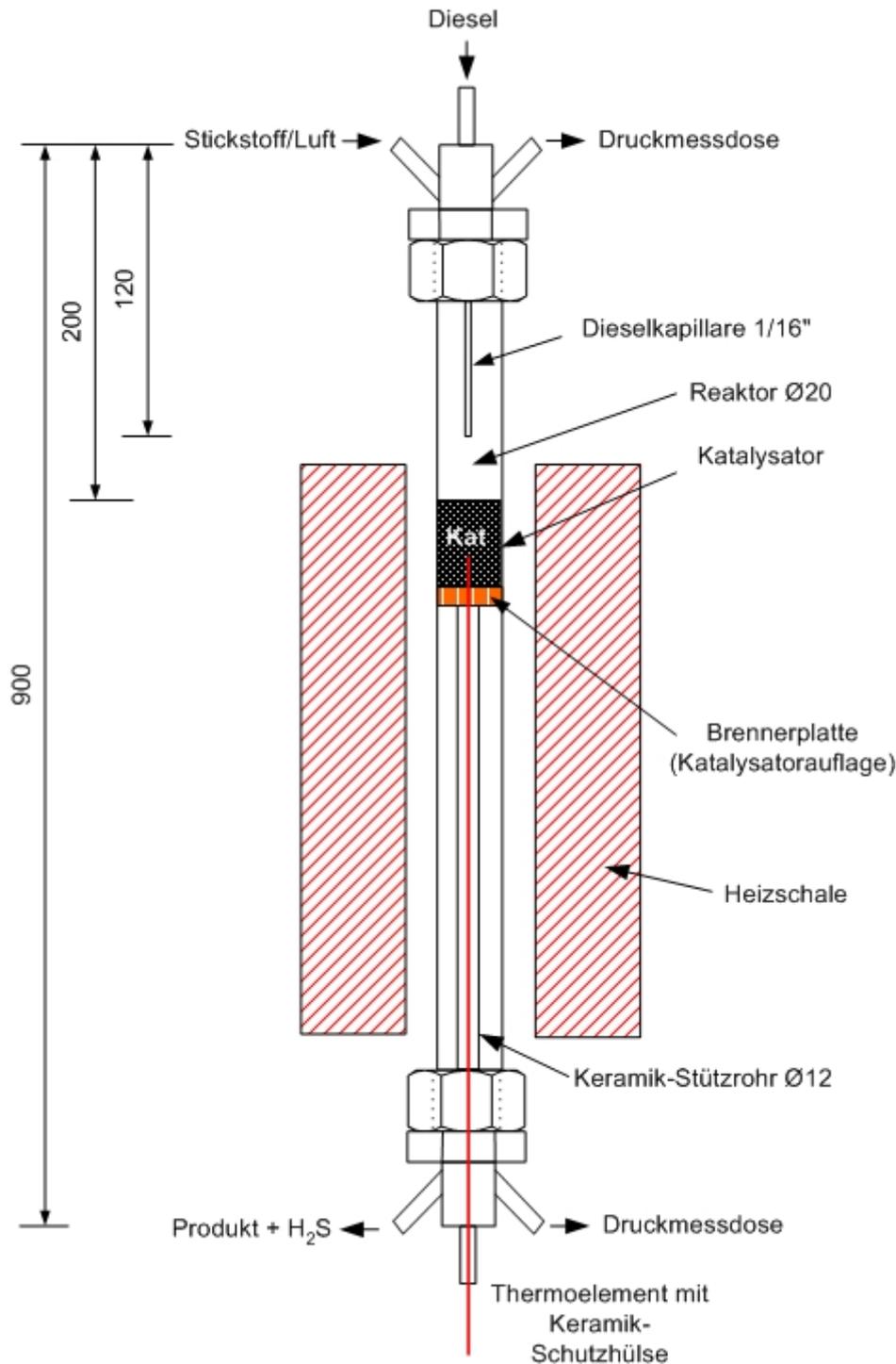
**Abb. 4-26:** Fließschema des Katalytischen Cracker-Versuchsstandes

Der Versuchstand lässt sich in die Bereiche Gas-/Dieseldosierung, Reaktor und Messdatenerfassung unterteilen. Die Gasdosierung wird durch zwei Massenflussregler (Anhang 12.8) der Fa. *MKS Instruments GmbH* gewährleistet. N<sub>2</sub> wird als Trägergas und zur Bereitstellung der Regenerier-Luft (N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) benötigt. Um die flüssigen Kohlenwasserstoffe in das System Katalytischer Cracker zu befördern, wurde analog zur vorherigen Untersuchung an der *Rubotherm-Waage* (Abschnitt 4.2) ein Massenflussregler Typ L für Flüssigkeiten (*Liqui-Flow*<sup>®</sup>) der Fa. *HITEC Bronkhorst* (Anhang 12.9) verwendet. Da auf der Sekundärseite des *Liqui-Flow*<sup>®</sup>s Atmosphärendruck herrscht, wird, wie schon bei der vorherigen Untersuchung, Trägergas benötigt, um die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Strömungsrichtung von oben nach unten in den Reaktor und die im Reaktor entstehenden Reaktionsprodukte durch das folgende gesamte System mit der dazugehörigen Messeinheit zu befördern. Luft wird für die Regeneration der Kohlenstoff-Schwefelablagerungen an der Katalysatoroberfläche benötigt und durch die Einzelgase N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> substituiert.

Der Reaktor besitzt die Ausmaße (800 x 20 x 3) mm, besteht aus Alsiint 99,7 % (Fa. *W. Haldenwanger GmbH&Co. KG*) und wird durch eine zweigeteilte Heizschale der Fa. *Watlow* (Heizleistung 1.250 W je Element) auf eine Temperatur von 920 °C geheizt. In den Reaktor ist ein schmales Keramikrohr (400 x 12 x 2) mm eingebaut, an dessen oberem Ende eine 20 mm dicke Cordieritplatte (Aluminium-Magnesium-Silikat) positioniert ist. Somit wird gewährleistet, dass die jeweils zu untersuchende Edelmetallkatalysatormasse von 60 g immer ab der Mitte des Reaktors aufwärts, im oberen Teil der Heizschale, angeordnet ist. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass eine homogene Temperaturverteilung über die gesamte Katalysatormasse vorliegt. Zusätzlich wird dadurch erzielt, dass der flüssige Kohlenwasserstoff in

der flüssigen Phase die Oberfläche des Katalysators erreicht und so kein vorzeitiges Thermisches Cracken stattfindet. Ein Thermoelement mit der Spezifikation Typ K ( $\varnothing$  1,5 mm) wird zur Temperaturmessung von unten durch das keramische Innenrohr bis in die Katalysatorschüttung geführt. Um Adsorption an der metallischen Oberfläche des Thermoelements auszuschließen, wird das Thermoelement mit einem keramischen Schutzrohr ausgestattet.

Zur Inhibierung der Physisorption von Schwefelkomponenten wurde ein Flüssigkohlenwasserstoff-Reservoir aus Quarzglas verwendet. Damit der nötige Vordruck für den Durchflussregler gewährleistet wird, wird das Kohlenwasserstoff-Reservoir mit einem  $N_2$ -Druckpolster von 2 bar<sub>abs.</sub> beaufschlagt. Über eine Kapillare (1/16“) mit einem Innendurchmesser von 0,75 mm wird der flüssige Kohlenwasserstoff in den Reaktor bis knapp oberhalb der Katalysatorschüttung eingeleitet. Der Abstand von Kapillare und Katalysator beträgt 80 mm. Die Anordnung der Reaktoreinbauten ist in Abb. 4-27 aufgeführt.



**Abb. 4-27:** Anordnung der Reaktoreinbauten am Katalytischen Cracker (Größen nicht maßstabsgerecht)

Die beiden metallischen Anschlüsse für den keramischen Reaktor sind mit *Sulfinert™* der Fa. *Restek GmbH* beschichtet, um die metallischen Oberflächen gegen die Chemisorption von Schwefelkomponenten zu passivieren. Die Anschlüsse werden mittels einer Überwurfmutter und eines Stützrings sowie einer *Viton™*-Dichtung an dem keramischen Reaktor befestigt. Sie besitzen je drei Anschlussmöglichkeiten, die durch 6/4 mm *Parker A-Log* Zweiklemmringverschraubungen mit den Zuleitungen verbunden sind. Am Reaktoreintritt werden die Anschlüsse für  $C_nH_m$  und Trägergas ( $N_2$ ),  $O_2$  und  $N_2$  für Luft sowie für die Eintrittsdruckmessung verwendet. Die Anschlüsse am Reaktorausritt werden für das austretende Produktgas, die Temperaturmessung in der Schüttung sowie die Austrittsdruckmessung gebraucht.

Um die dem Katalytischen Cracker nachgeschaltete Messtechnik nicht durch kohlenstoffhaltige Partikel, die im Produktgas enthalten sein können, zu beschädigen, wird das austretende Produktgas durch eine Waschflasche geführt. Um einen Übertritt von Wasser in Reaktor oder Messtechnik zu verhindern, sind vor und hinter die eigentliche Waschflasche noch je zwei leere Gaswaschflaschen geschaltet.

Da die Gasanalyse nur trockene Gase messen darf, wird anschließend das feuchte Produktgas in einem Gaskühler auf 3 °C abgekühlt, getrocknet und über einen Kondensatwächter in Verbindung mit einem Filter der Gasanalyse (Anhang 12.12) zugeführt und anschließend in den Abzug geleitet. Zusätzlich wird mit dem verwendeten Gaschromatographen (Anhang 12.5) das Produktgas auf Schwefelkomponenten untersucht. Um bei der Detektion von Schwefelverbindungen Schwefelverluste durch die Gaswaschflasche oder den Gaskühler zu vermeiden, wurde das heiße Produktgas direkt hinter dem Crack-Reaktor auf Schwefelverbindungen chromatographisch untersucht.

### 4.3.2 Versuchsdurchführung

Um die Wasserstoffselektivität an den drei verwendeten Edelmetallkatalysatoren bei den definierten Schwefelbelastungen im flüssigen höheren Kohlenwasserstoff zu erkennen bzw. einzuschätzen, werden die Konzentrationen des entstandenen Reaktionsproduktes Wasserstoff aller verwendeten Edelmetallkatalysatoren bei der jeweiligen DBT-Konzentration (Seite 52) miteinander verglichen. Dazu werden die Crack-Parameter, wie Druck und Temperatur ( $T = 920 \text{ °C}$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$ ), bei allen zu vermessenden Edelmetallkatalysatoren und Schwefelkonzentrationen, fixiert. Die Edelmetallkatalysatoren werden jeweils mit einer Masse von 60 g und einem Volumenstrom an flüssigem Kohlenwasserstoff von 0,2 ml/min vermessen. Der Volumenstrom an Trägergas ( $\text{N}_2$ ) beträgt 100 ml/min. Um durch die exotherme Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff keine zu hohen Temperaturen zu erzeugen, wird bei allen Katalysatoren der  $\text{O}_2$ -Gehalt der Luft für die Regeneration der Kohlenstoff-/Schwefelablagerung an der Katalysatoroberfläche auf 16,5 %  $\text{O}_2$  durch ein Gasgemisch von 743 ml/min  $\text{N}_2$  und 147 ml/min  $\text{O}_2$  eingestellt. Auch in diesen Versuchsreihen wird die Oberfläche zwischen den Crack-Zyklen von Ablagerungen befreit. Damit Crack- und Regenerier-Zeit gleich lang sind, musste bei der Regenerierung ein Stoffstrom von 1.780 ml/min bei einer Konzentration von 16 %  $\text{O}_2$  eingestellt werden.

Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Messungen an den drei Katalysatoren mit den zugehörigen Schwefelkonzentrationen viermal durchgeführt. Die vier Messungen an demselben Katalysator mit derselben S-Konzentration werden als Messreihe bezeichnet. Die erste Messung eines jeden Katalysators bei jeder S-Konzentration im flüssigen Kohlenwasserstoff wurde nicht für die Auswertung herangezogen, da durch den Einbau des Katalysators sowie die Hochheizphase nicht definierbare Zustände vorlagen. Dieses führte dazu, dass bei der ersten Messung immer eine geringere Wasserstoffkonzentrationshöhe gemessen wurde als bei den nachfolgenden Messungen. Die Wasserstoffkonzentrationen der letzten drei Messungen einer Messreihe werden durch arithmetische Mittelwertbildung zusammengefasst und mit den gemittelten Messreihen der anderen S-Konzentrationen verglichen.

Da es durch die manuelle Umschaltung vom Crack-Prozess in den Regenerierungs-Prozess

sowie durch Komplikationen durch anfänglichen Kohlenstoffaustrag bei der ersten Messung zu zeitlichen Verschiebungen bei der Messerfassung kam, wurden, um eine Mittelwertbildung zu ermöglichen, die einzelnen Messreihen bei der Auswertung alle in den gleichen Startzeitpunkt auf der Abszisse verschoben.

### 4.3.3 Experimentelle Untersuchungen

Die generierte Produktzusammensetzung beim realen Katalytischen Cracken von Diesel weicht von den Ergebnissen der Simulation ab (Vergleich mit den Konzentrationen aus Abb. 3-2, bei einer Crack-Temperatur von 920 °C). Abb. 4-28 zeigt die Produktgaszusammensetzung beim Katalytischen Cracken mit Diesel beispielhaft beim Einsatz eines Palladium-Katalysators und einer Schwefelkonzentration von 7,6 ppmw im Diesel.

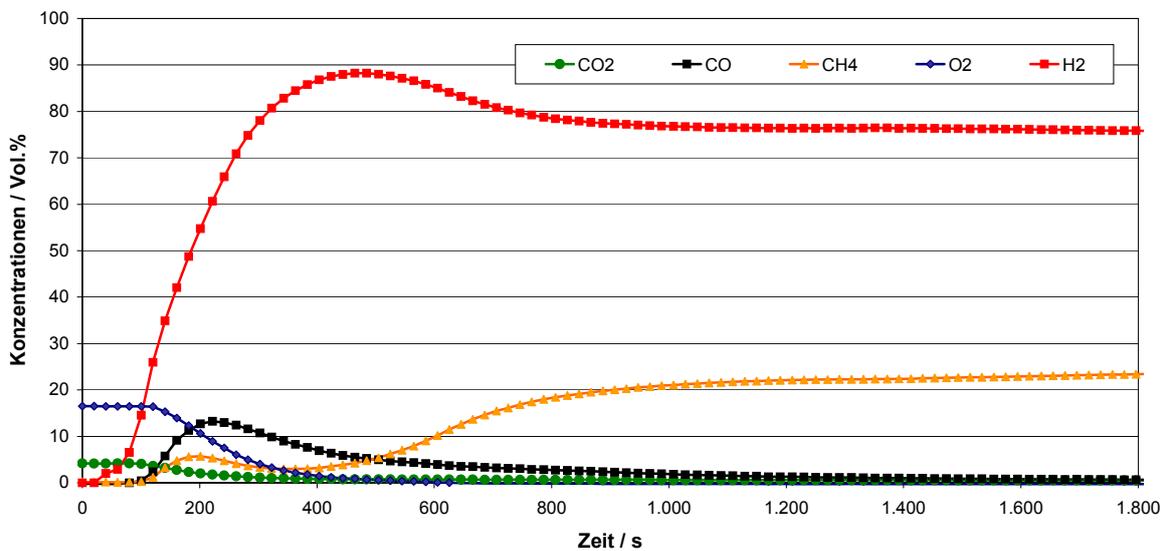


Abb. 4-28: Katalytisches Cracken von 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel, Pd-Katalysator

Der Sauerstoffgehalt am Anfang der Messreihe rührt daher, dass ein Totvolumen zwischen dem Katalytischen Cracker und den Analysegeräten, die sich im Messturm befinden, vorhanden ist. Das Totvolumen wird erst durch die Analyse befördert, bevor die wirklichen Konzentrationen gemessen werden konnte. Das Totvolumen ist mit Sauerstoff aus der vorangegangenen Regenerierung mit Luft gefüllt.

Die Konzentration an Wasserstoff erreicht nach ca. 480 Sekunden mit 88 % ihr Maximum und fällt nach einer gesamten Messzeit von 600 s auf eine Konzentration von 80 % ab. Der Abfall der H<sub>2</sub>-Konzentration wird durch die Kohlenstoffablagerung ausgelöst, wodurch die Kohlenstoffschicht am Katalysator höher wird und so die Katalysatoraktivität verringert (siehe Abschnitt 4.2.3). Es scheint, dass der Katalysator komplett mit Kohlenstoff beladen ist, so dass die Wasserstoffreaktion nur noch gehemmt stattfindet, da noch eine H<sub>2</sub>-Konzentration von 78 %, langsam fallend, nachweisbar ist. Untersuchungen zum Thermischen Cracken, bei denen die Wasserstoffherzeugung ausschließlich durch die Temperatureinwirkung von 920 °C, ohne Katalysator, ausgelöst wurde, haben gezeigt, dass die Konzentration an produziertem Wasserstoff mit 60 % geringer ist als beim mit Kohlenstoff und Schwefel beladenen Katalysator. Dieser Versuch zeigte, dass der mit Kohlenstoff und Schwefel beladene Katalysator noch einen katalytischen Effekt bewirkt (vgl. Abb. 4-29).

In der in Abb. 4-28 dargestellten Untersuchung stellt sich umgekehrt proportional nach 600 Sekunden ein  $\text{CH}_4$ -Niveau von 10 % ein, welches weiter ansteigt. Die anfängliche Konzentration an CO ist durch die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu erklären, der sich am Katalysator und an den Reaktorwänden angelagert hat. Der Sauerstoff gelangt in das System, indem er sich beim Einbau am Katalysator anlagert oder durch die zuvor stattgefundene Regenerierung mit Luft. Wenn die CO-Kurve ihr Maximum erreicht, sinkt der Sauerstoffgehalt und fällt dann bis auf null ab und somit fällt auch die CO-Konzentration.

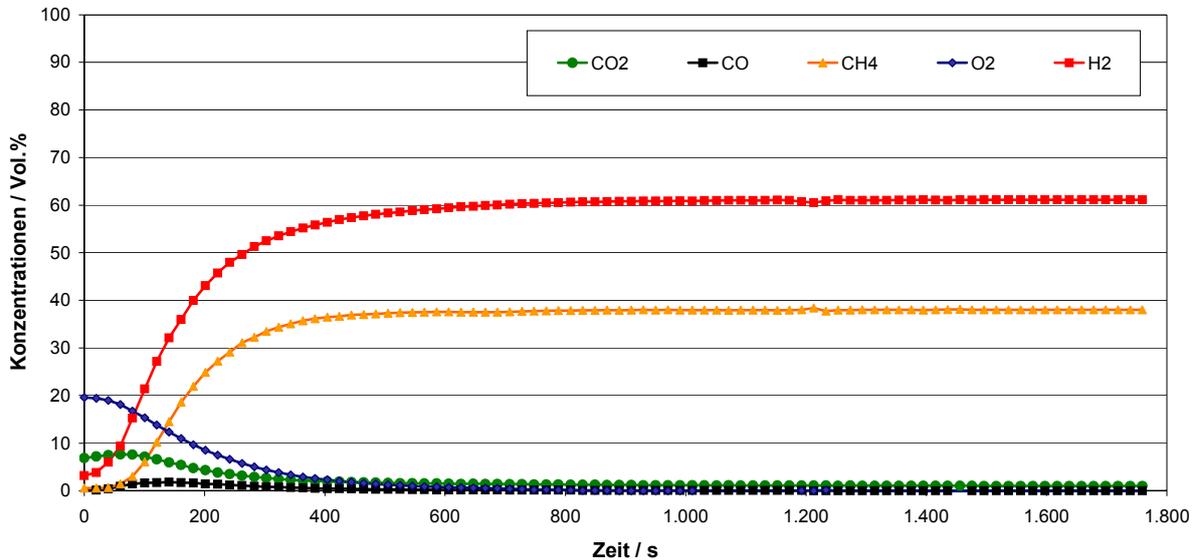
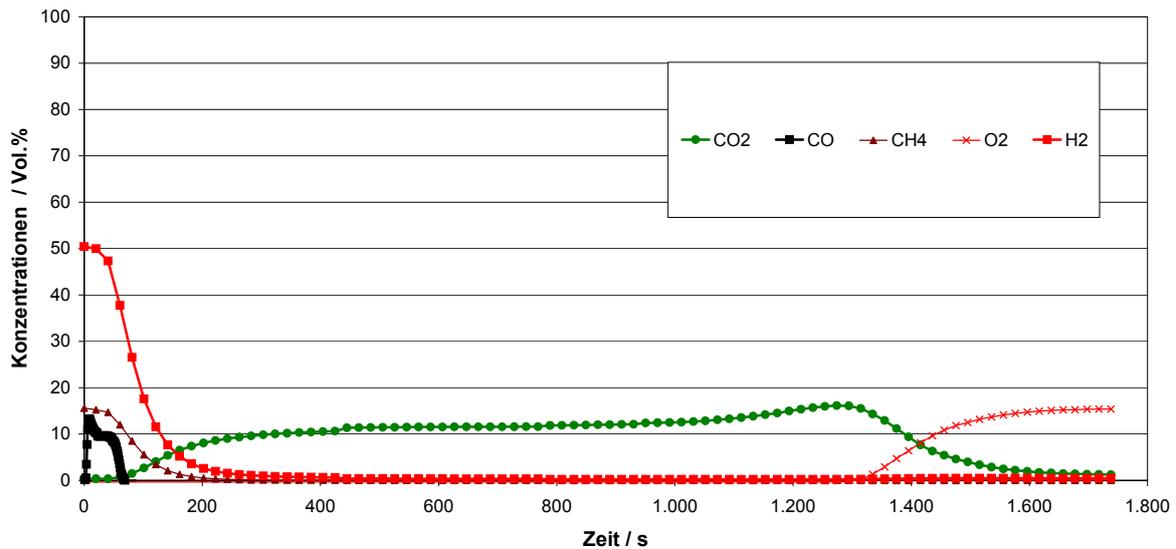


Abb. 4-29: Thermisches Cracken mit 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel

Im Fall des Thermischen Crackens (Abb. 4-29) wurde der Reaktor nur mit Blindschüttung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pellets) gefüllt. Bei Einsatz von Diesel mit einem S-Gehalt von 7,6 ppmw wird bei gleichen Versuchsbedingungen ein Wasserstoffniveau von 61 % gemessen. Es stellt sich eine konstante  $\text{H}_2$ -Konzentration ein, die niedriger ist als beim Katalytischen Cracken. Das bedeutet, dass es beim Katalytischen Cracken nach dem anfänglichen  $\text{H}_2$ -Konzentrationshoch mindestens zu einer Überlagerung von thermischen und katalytischen Crackvorgängen kommt und es sich nicht, wie in Abb. 4-6 angenommen, ausschließlich um Thermisches Cracken handelt. Der Kohlenstoff legt sich an der Blindschüttung ab und wird direkt aus dem System befördert. Bei diesem Verfahren wurden hohe Druckerhöhungen und Druckschwankungen im System beobachtet.

In der Abb. 4-30 ist die anschließende Regenerierung mit Luft für den Crack-Zyklus mit einem Pd-Katalysator (Abb. 4-30) dargestellt.



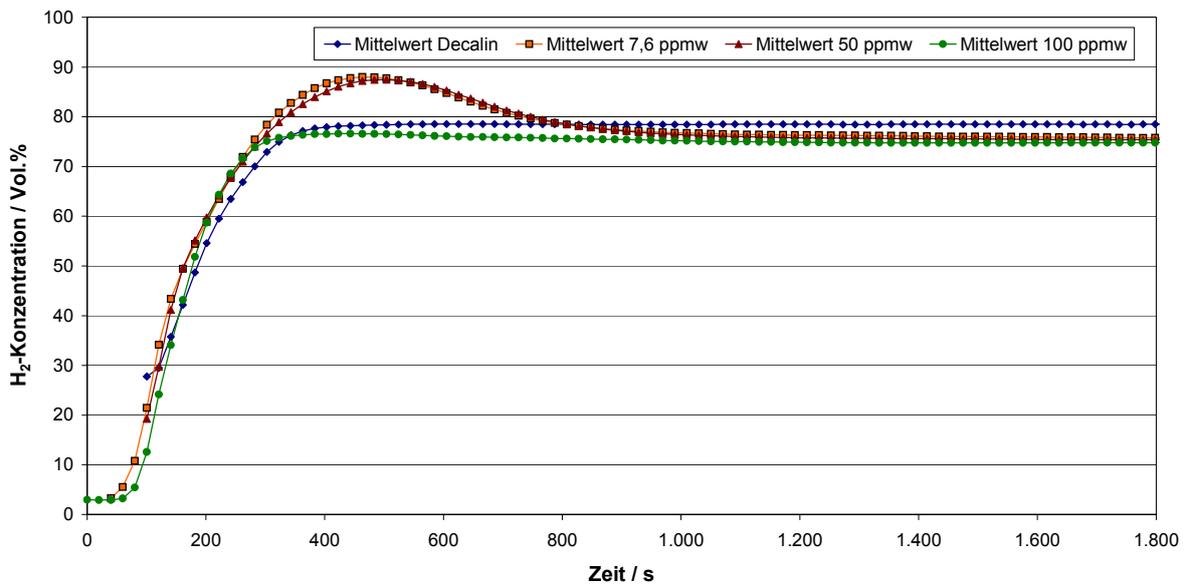
**Abb. 4-30:** Regenerierung mit 16 % O<sub>2</sub>, nach dem Cracken von 7,6 ppmw schwefelhaltigen Diesel am Pd-Katalysator

Die Regenerierung wurde mit 16 % O<sub>2</sub> vorgenommen, damit durch die exotherme Reaktion des O<sub>2</sub> mit C keine punktuellen Temperaturanstiege (*hotspots*) stattfinden. Nachdem der Gehalt an elementarem Kohlenstoff im System geringer wird, fällt die Konzentration von CO bis auf null ab. Da bei konstanter O<sub>2</sub>-Menge immer weniger C zur Reaktion vorhanden ist, steigt zunächst der CO<sub>2</sub>-Gehalt leicht an und fällt bei schwindendem C-Gehalt ab, bis letztendlich, wenn kein C mehr vorhanden ist, der O<sub>2</sub>-Gehalt wieder seinen Anfangswert erreicht.

Bei den experimentellen Untersuchungen auf die Wasserstoffproduktion bei unterschiedlicher Schwefelkonzentration an den drei Edelmetallkatalysatoren ist zu klären, ob Schwefel eine Auswirkung auf die Wasserstoffselektivität zeigt. Die für die Untersuchungen verwendeten Schwefelkonzentrationen (Seite 52) werden nach Gleichung 4-1 bis 4-8 zusammengestellt. Um die Unterschiede bei den verschiedenen Edelmetallkatalysatoren sichtbar zu machen, werden in den folgenden Abbildungen ausschließlich die gemittelten Wasserstoffkonzentrationen, die sich jeweils aus drei Messungen ergeben, dargestellt.

#### 4.3.3.1 Das Katalytische Cracken mit einem Pd-Katalysator

Abb. 4-31 zeigt die Wasserstoffselektivität des Pd-Katalysators bei Decalin und Diesel mit den verschiedenen verwendeten Schwefelkonzentrationen. Der Anstieg der Konzentrationen am Anfang aller Messungen ist auch hier durch die Anlaufzeit der Messstrecke bis zur Analyse zu erklären.



**Abb. 4-31:** Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel

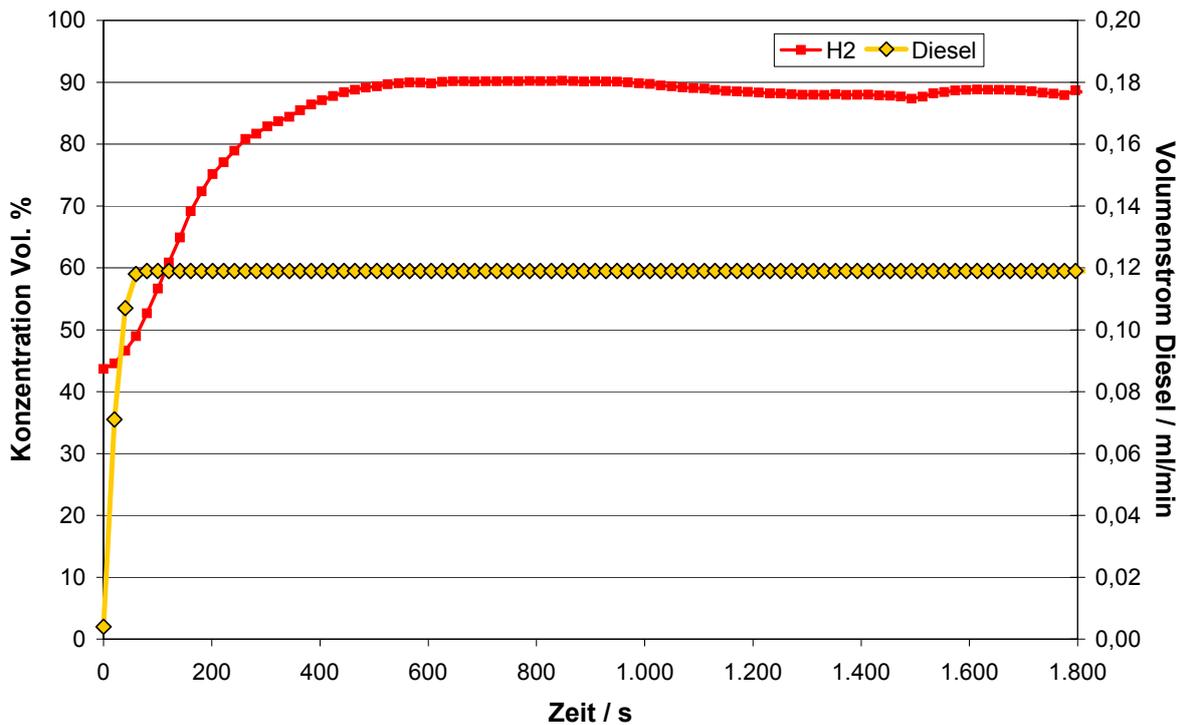
Die maximale Konzentration an Wasserstoff von 78,6 % ist beim Katalytischen Cracken von Decalin nach ca. 600 Sekunden erreicht und verläuft danach waagrecht bis zum Abbruch des Crack-Vorganges. Nach ca. 900 Sekunden Crack-Zeit ist die Konzentration an  $H_2$  im Vergleich zum schwefelhaltigen Diesel etwas höher.

Beim Cracken von *schwefelfreiem Diesel* mit einer Schwefelkonzentration von 7,6 ppmw wird nach ca. 480 Sekunden mit 88 % die höchste Wasserstoffkonzentration erreicht. Die Konzentration von  $H_2$  fällt bis zu einem Messwert von 10 min auf 78,6 % und verringert sich dann langsam, aber stetig, bis zum Versuchsende auf 75,7 %  $H_2$ .

Der auf 50 ppmw Schwefel angereicherte Diesel liefert mit dem Pd-Katalysator ein analoges Verhalten mit etwas geringeren  $H_2$ -Konzentrationen. Die Zeit bis zum Erreichen des Maximalwertes von 87,5 %  $H_2$  ist etwas länger als bei der niedrigeren S-Konzentration. Im weiteren Verlauf fällt die  $H_2$ -Konzentration, wie beim Versuch mit einem S-Gehalt von 7,6 ppmw, bis auf 75,4 % ab.

Die Kurve des Wasserstofftrags beim Cracken von Diesel mit 100 ppmw DBT verläuft flacher, ähnlich der mit Decalin gemessenen Kurve. Dabei entsteht keine deutlich erhöhte anfängliche  $H_2$ -Produktion wie bei geringeren S-Konzentrationen im Diesel. Eine maximale Konzentration von 79,8 %  $H_2$  wird nach ca. 600 Sekunden erreicht. Danach fällt die Konzentration an  $H_2$  langsam bis zum Abbruch der Messung auf 75 % ab.

Die Kurven der Wasserstoffkonzentrationen zeigen, dass die Wasserstoffselektivität des Pd-Katalysators mit einem geringen Schwefelgehalt im Wasserstoffträger größer ist als beim Reinstoff Decalin. Der Grund, warum die hohe  $H_2$ -Konzentration bei einem S-Gehalt von 7,6 ppmw und 50 ppmw nach ca. 500 Sekunden eine Degradation aufweist, liegt in einem zu hohen Diesel-Volumenstrom für den eingesetzten Pd-Katalysator mit einer Pd-Beladung von 0,3 Gew.%. Um deutlich zu machen, dass die Degradation bei den geringeren Schwefelkonzentrationen, wie z.B. 7,6 ppmw, durch einen zu hohen Diesel-Volumenstrom herrührt, wurden Untersuchungen mit 50 % der zuvor eingesetzten Dieselmenge und einer S-Konzentration von 7,6 ppmw Schwefel vorgenommen (Abb. 4-32).



**Abb. 4-32:** Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator bei halbiertem Diesel-Volumenstrom mit 7,6 ppmw S

Es zeigte sich in Abb. 4-32, dass die Selektivität sogar geringfügig verbessert wurde, was dazu führt, dass eine Konzentration an Wasserstoff von 90 % erreicht wird. Des Weiteren ist ersichtlich, dass das Konzentrations-Niveau bis zu einer Crack-Zeit von ca. 1.000 Sekunden bei einem gleich bleibenden Konzentrations-Maximum verweilt und erst danach durch die Kohlenstoffablagerung eine geringe Degradation stattfindet.

Um deutlich zu machen, dass der Vergleich der gemittelten Wasserstoffkonzentrationen möglich ist, werden die Standardabweichungen der Messreihen am Pd-Katalysator im Folgenden diskutiert, wobei die Abbildungen der Standardabweichungen beispielhaft für den Pd-Katalysator gezeigt werden. Für die beiden anderen Edelmetalle sind die zugehörigen Abbildungen im Anhang 14.5.2 und 14.5.3 aufgeführt. In Abb. 4-33 ist die prozentuale Standardabweichung über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Konzentration an Schwefel im zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen.

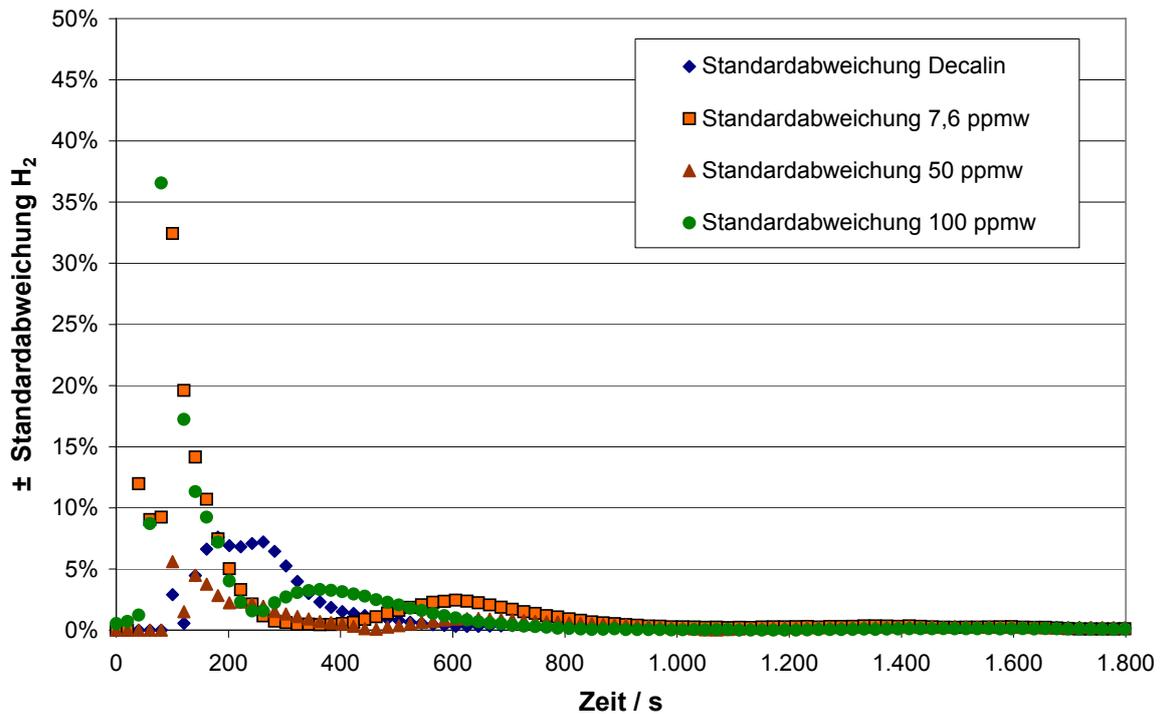


Abb. 4-33: Prozentuale Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Katalysator

Analog zu den Standardabweichungen bei den Untersuchungen der Aktivität am Pd-Katalysator zeigt sich durch die zeitliche Verschiebung (Kapitel 4.3.2) eine erhöhte Standardabweichung. Schon nach 200 Sekunden ist eine Abweichung von < 10 % zu erkennen, so dass auf eine Betrachtung der Standardabweichung ohne zeitliche Verschiebung verzichtet wird. In der Darstellung der absoluten Standardabweichungen zeigt sich, dass nur die Kurve mit 7,6 ppmw am Anfang der Messung mit einer Streuung von ± 7 Vol.% H<sub>2</sub> herausragt.

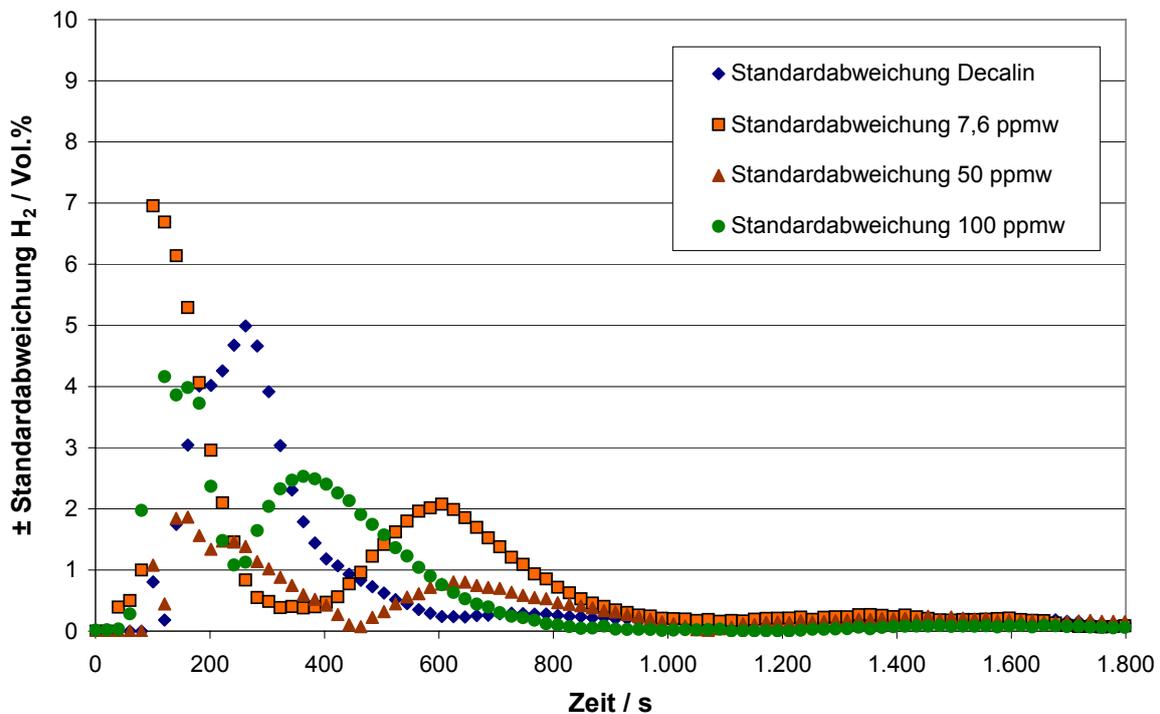


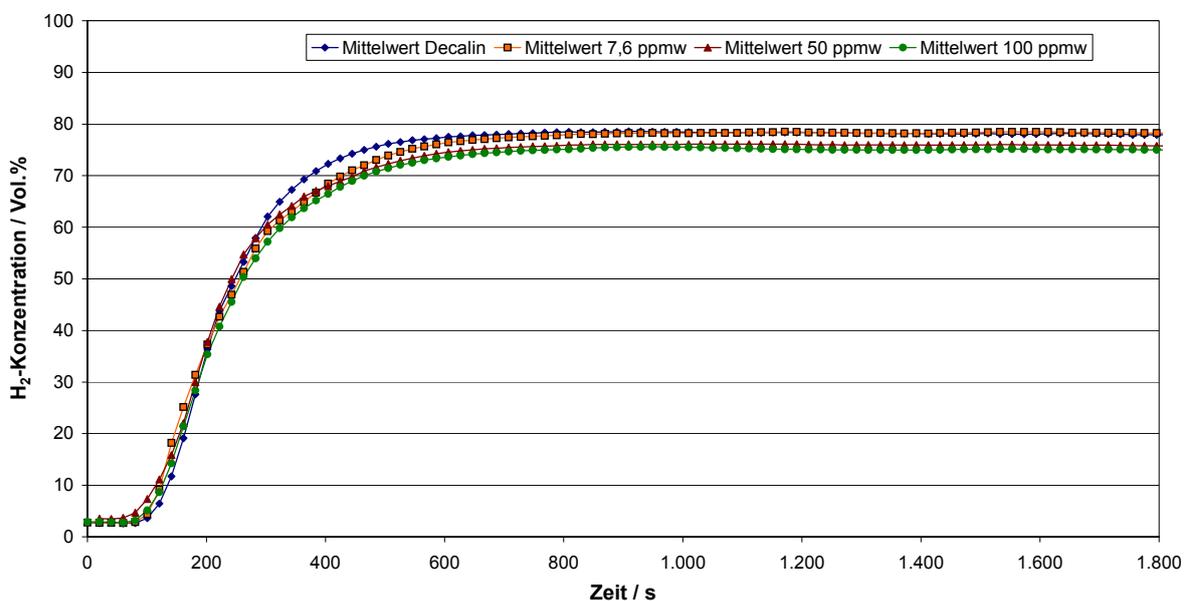
Abb. 4-34: Absolute Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Katalysator

Decalin zeigt nach ca. 300 Sekunden ebenfalls eine Streuung von  $\pm 5$  Vol. %  $H_2$ . Da sich die Messung in diesem Zeitraum noch in der aufsteigenden Anfangsphase der Messgerät-Analyse befindet, der tatsächliche Konzentrationswert an  $H_2$  allerdings bei 78,6 % liegt, ist der angezeigte Wert des Messgerätes summiert mit dem Streuwert von 5 % immer noch unter der wirklichen maximalen  $H_2$ -Konzentration.

Die Untersuchungen der  $H_2$ -Selektivität am Pd-Katalysator zeigen, dass eine Abhängigkeit der Selektivität vom Schwefelgehalt im flüssigen Kohlenwasserstoff vorhanden ist.

#### 4.3.3.2 Das Katalytische Cracken mit einem Pt-Katalysator

In Abb. 4-35 sind die Wasserstoffkonzentrationen beim Katalytischen Cracken unter Verwendung eines Pt-Katalysators über der Zeit aufgetragen.



**Abb. 4-35:** Wasserstoffproduktion am Pt-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel

Im Gegensatz zu den generierten  $H_2$ -Konzentrationen des Pd-Katalysators steigen die Konzentrationen bei allen Schwefelgehalten im Wasserstoffträger ohne eine deutlich erhöhte  $H_2$ -Produktion bis zu einer Messzeit von 930 Sekunden an und verlaufen dann parallel zur Zeitachse. Beim Cracken von Decalin wird die maximale  $H_2$ -Konzentration von 78,6 % erreicht. Beim Einsatz von 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel wird bei derselben Messzeit von 930 s eine etwas geringere  $H_2$ -Konzentration von 78,2 % erreicht als bei Decalin. Bei Erhöhung des DBT-Gehaltes im Diesel nimmt die maximale  $H_2$ -Produktion ab, die bei der Verwendung von 50 ppmw DBT im Diesel in einem Anteil von maximal 76,1 %  $H_2$  und 75,6 %  $H_2$  für 100 ppmw DBT im Diesel resultiert.

Beim Katalytischen Cracken mittels eines Pt-Katalysators wird keine Anfälligkeit durch unterschiedliche Schwefelbelastung im Wasserstoffträger festgestellt.

Um den mittleren Fehler der Mittelwertbildung gegenüberzustellen, werden in Abb. 14-34 die prozentualen Standardabweichungen über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Konzentration an Schwefel im zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen. Analog zum Pd-Katalysator ist am Pt-Katalysator durch die zeitliche Verschiebung eine anfänglich erhöhte Standardabweichung zu erkennen. Ab einer Messzeit von 400 Sekunden ist eine hohe

Reproduzierbarkeit der Messwerte gegeben, so dass auch bei folgenden Messungen davon ausgegangen werden kann, dass sie innerhalb der dargestellten Standardabweichungen erhalten werden. In der absoluten Betrachtung der Standardabweichung zeigt sich, dass Decalin mit 10 % die größte Abweichung verzeichnet (Abb. 14-35). Die erhöhte Standardabweichung wird bei einer Messzeit von 200 Sekunden ermittelt. Bei dieser Messzeit ist das Analysegerät, wie zuvor beim Pd-Katalysator beschrieben, noch nicht mit 100 % Probengas gefüllt, so dass noch eine Menge an Spül-Stickstoff im Gerät vorhanden ist. Die maximale Abweichung liegt unterhalb der maximalen, tatsächlichen H<sub>2</sub>-Konzentration. Alle weiteren Schwefel-Konzentrationen zeigen eine schon zu Beginn geringe absolute Standardabweichung von < 5 Vol. % H<sub>2</sub>.

Bei den Untersuchungen der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pt-Katalysator ist eine geringe Abhängigkeit der Selektivität auf den Schwefelgehalt im flüssigen Kohlenwasserstoff erkennbar.

#### 4.3.3.3 Das Katalytische Cracken mit einem Pd-Pt-Katalysator

In Abb. 4-36 sind die H<sub>2</sub>-Konzentrationen bei unterschiedlicher Schwefelbelastung dargestellt, die durch Katalytisches Cracken mittels eines Bimetallkatalysators (Pd-Pt-Katalysator) generiert wurden.

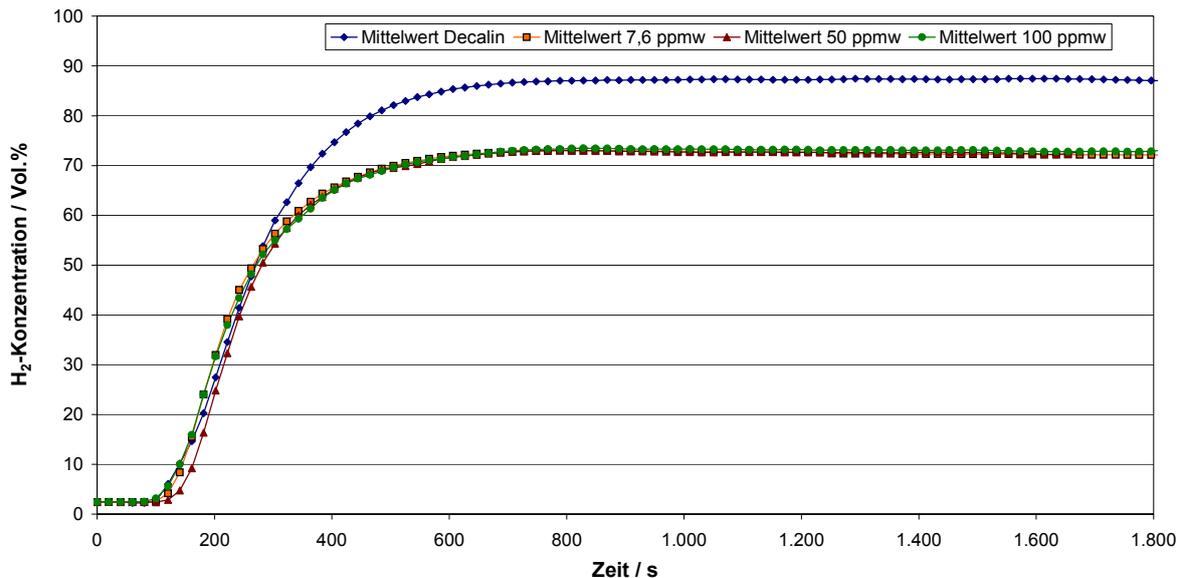


Abb. 4-36: Wasserstoffproduktion am Pd-Pt-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel

Die H<sub>2</sub>-Konzentrations-Kurve, die bei Verwendung von Decalin gemessen wurde, zeigt im Gegensatz zu den H<sub>2</sub>-Konzentrations-Kurven, die mit schwefelhaltigem Diesel generiert wurden, deutlich höhere Werte sowie offensichtlich schnelleres Erreichen des Maximalwertes von 87,5 % H<sub>2</sub>. Die Steigungen bei den H<sub>2</sub>-Kurven, die mit schwefelbelastetem Diesel gemessen wurden, sind geringer und erreichen nur einen Maximalwert von 72,3 % H<sub>2</sub> bei 7,6 ppmw S, bzw. von 72,7 % H<sub>2</sub> bei 50 ppmw S und von 73,3 % H<sub>2</sub> bei 100 ppmw S. Die Differenz zwischen den H<sub>2</sub>-Konzentrationen beim schwefelfreien Decalin und dem schwefelbelasteten Diesel von 14–15 % zeigt, dass jegliche Schwefelbelastung im flüssigen Kohlenwasserstoff eine Degradation der Wasserstoffselektivität dieses Bimetallkatalysators hervorruft. Eine Erhöhung des Schwefelgehaltes hat nur einen kleinen Einfluss auf den Wasserstofftrag des Bimetallkatalysators.

Im Gegensatz zu YASUDA ET AL., die in ihrer Studie darstellen, dass die größte Aktivität bei geringen S-Konzentrationen am Bimetallkatalysator erreicht wird [YASU-99], zeigt der hier vermessene Katalysator die größte Aktivität ohne Schwefel. Allerdings verwendeten YASUDA ET AL. einen Pd-Pt-Katalysator mit dem Verhältnis Pd : Pt = 4 : 1 . Das Verhältnis des in dieser Arbeit untersuchten Bimetallkatalysators beträgt jedoch 2 : 1.

In Abb. 14-34 ist die prozentuale Standardabweichung über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Konzentration an Schwefel im zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen.

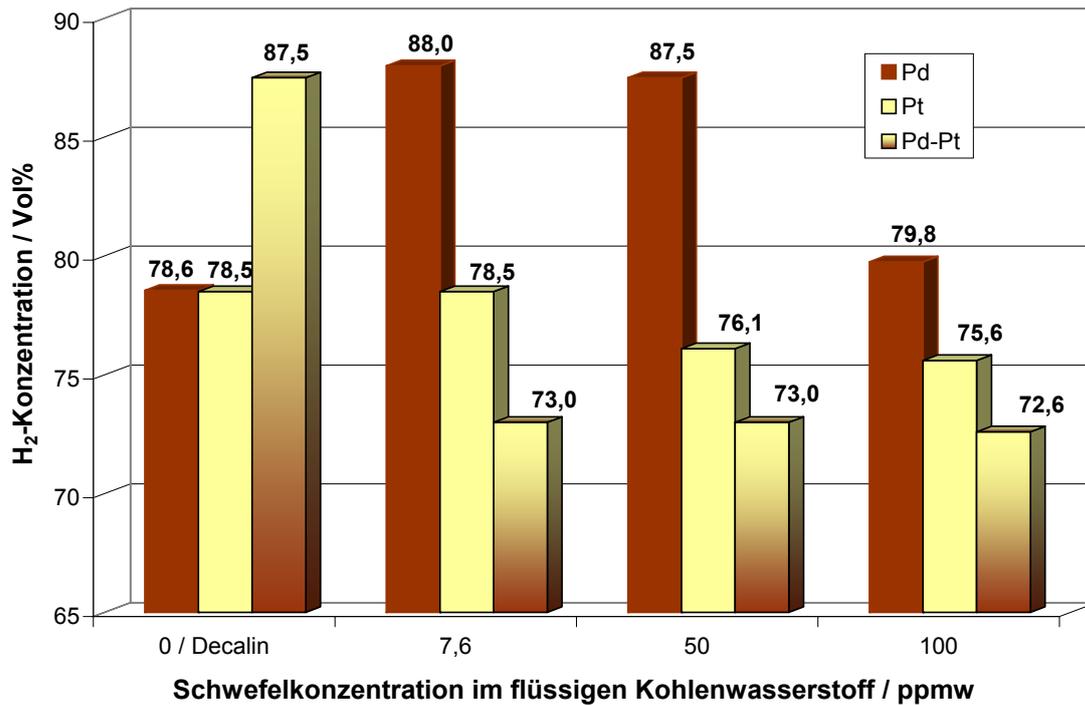
Der Bimetallkatalysator zeigt - wie die Monokatalysatoren - durch die zeitliche Verschiebung der Messdaten die höchsten Standardabweichungen am Anfang der Messungen. Die absolute Abweichung bezogen auf die volumenspezifische Wasserstoff-Konzentration ist in Abb. 14-36 dargestellt.

Die maximale absolute H<sub>2</sub>-Konzentrationsabweichung liegt beim Bimetallkatalysator bei < 7 %. Analog zu den Monokatalysatoren ist auch hier die Tatsache, dass die maximalen Abweichungen unterhalb des jeweiligen maximalen Wertes liegen, auf die Analyse zurückzuführen. Bei Erreichen des maximalen Wertes der Analytik liegen die Standardabweichungen unter 2 % (Abb. 14-37) und sind als gut einzustufen.

Die Untersuchungen der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Pt-Katalysator zeigen, dass bei Decalin eine hohe H<sub>2</sub>-Selektivität erreicht wird. Die H<sub>2</sub>-Selektivität beim schwefelhaltigen Diesel ist bei allen S-Konzentrationen nahezu gleich, aber im Vergleich zu Decalin deutlich geringer.

#### **4.3.3.4 Vergleich der Edelmetallkatalysatoren**

Um den Unterschied der drei Edelmetallkatalysatoren deutlich zu machen, sind die maximalen H<sub>2</sub>-Konzentrationen, die bei den verschiedenen Schwefelbeladungen im Wasserstoffträger gemessen wurden, in Abb. 4-37 dargestellt. Damit die Differenzen deutlicher werden, ist der Bereich der Ordinate von 65 bis 90 % abgebildet. Die Darstellung des Vergleiches der gesamten Wasserstoffmessungen der verschiedenen Katalysatoren und Schwefelkonzentrationen ist in Anhang 14.5 aufgeführt.



**Abb. 4-37:** Gegenüberstellung der Katalysatoren in Bezug auf die maximale Wasserstoffbildung

Beim Katalytischen Cracken von schwefelhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Diesel zeigt sich, dass der Pd-Katalysator bei den vermessenen Schwefelkonzentrationen die höchste Wasserstoffproduktion liefert. Die Differenz der H<sub>2</sub>-Konzentration zu den anderen Edelmetallkatalysatoren nimmt mit steigendem DBT-Gehalt ab. Für den Reinstoff Decalin hingegen erzielt der Pd-Pt-Katalysator die höchste H<sub>2</sub>-Produktion.

Bei Decalin zeigt sich, dass der Pd-Pt-Katalysator um eine H<sub>2</sub>-Konzentrationsdifferenz von ca. 9 % über den Monokatalysatoren Pd und Pt liegt. Somit wird deutlich, dass der Bimetallkatalysator mit dieser verwendeten Edelmetallbeladung (2 : 1) am besten für schwefelfreie flüssige Kohlenwasserstoffe bzw. Decalin geeignet ist.

Bei einer Schwefelbeladung von 7,6 ppmw werden die höchsten H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit einem Pd-Katalysator erreicht. Der Maximalwert liegt ca. 10 % höher als bei Verwendung von einem Pt-Katalysator und ca. 15 % höher als beim Bimetallkatalysator.

Wird zum Katalytischen Cracken ein Dieselkraftstoff verwendet, der einen Schwefelgehalt von 50 ppmw enthält, wird ebenfalls mit einem Pd-Katalysator die höchste H<sub>2</sub>-Konzentration erreicht. Die prozentuale Differenz der H<sub>2</sub>-Konzentration beträgt 11 % zum Pt-Katalysator und 15 % zum Bimetallkatalysator.

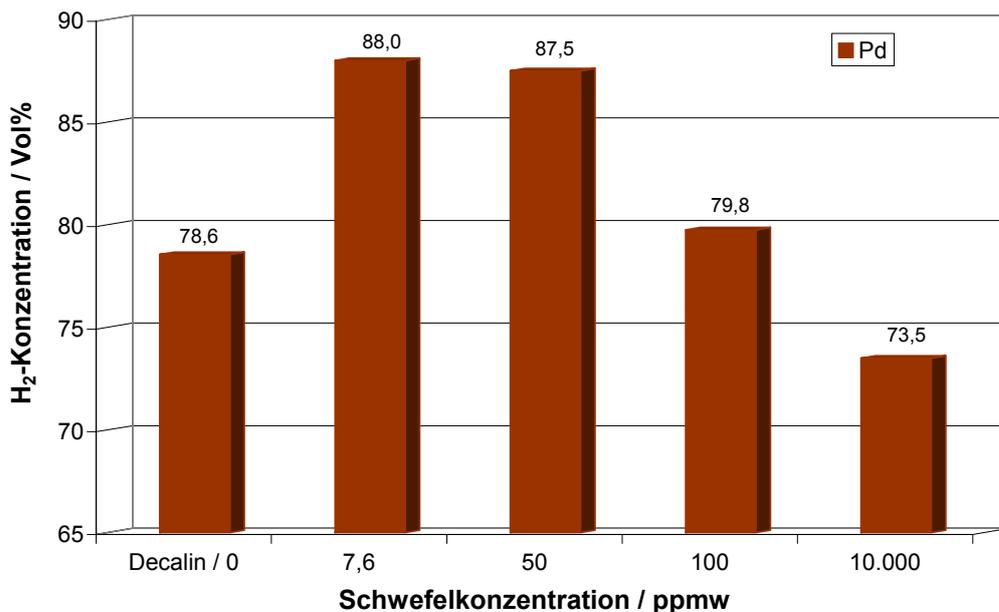
Da es sich gezeigt hat, dass die gemessene Degradation am Pd-Katalysator bei einer S-Konzentration von 7,6 und 50 ppmw durch einen zu hohen Diesel-Volumenstrom bezogen auf die Edelmetallbeschichtung des Katalysators (0,3 Gew. % bezogen auf die Gesamtmasse) hervorgerufen wurde, und davon ausgegangen werden kann, dass bei einer höheren Edelmetallbeladung eine größere Konzentrationsstabilität vorhanden ist, wird die Gegenüberstellung der Selektivitäten auf die maximal gemessenen H<sub>2</sub>-Konzentrationen im Produktgas durchgeführt.

Auch bei einem Schwefelgehalt von 100 ppmw ist der Pd-Katalysator im Vergleich zu den beiden anderen Edelmetallkatalysatoren der mit der höchsten H<sub>2</sub>-Selektivität liefert eine

H<sub>2</sub>-Produktion, die um 4 % höher liegt als die des Pt-Katalysators, und eine um 7 % höhere als die des Bimetallkatalysators.

Da es sich aber bei Decalin um einen Reinstoff handelt, der nur als schwefelfreier Referenzstoff für diese Untersuchungen verwendet wurde, wird der Bimetallkatalysator nicht für das Katalytische Cracken mit höheren (flüssigen) Kohlenwasserstoffen empfohlen, da immer eine Schwefelbeladung vorausgesetzt werden muss.

Bei den schwefelbelasteten Kraftstoffen verhält sich der Pd-Katalysator am besten. Er verfügt über die höchste Wasserstoffselektivität. Eine geringe Schwefelvergiftung wirkt sich positiv auf die Wasserstoffselektivität aus (Abb. 4-38). Ist die Schwefelkonzentration allerdings zu groß, wird die Selektivität des Katalysators vermindert. Um zu erkennen, wie der Einfluss von noch höheren Schwefelkonzentrationen auf einen Pd-Katalysator ist, wurde dieser zusätzlich mit Diesel vermessen, welchem ein Massenanteil von 1 % DBT zugemischt wurde. Die maximale H<sub>2</sub>-Konzentration, die bei einem DBT-Gehalt von 1 % ermittelt wurde, wird in Abb. 4-38 mit den maximalen H<sub>2</sub>-Konzentrationen des Pd-Katalysators bei Verwendung von Diesel gegenübergestellt.



**Abb. 4-38:** Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator mit verschiedenen DBT-Gehalten im Diesel

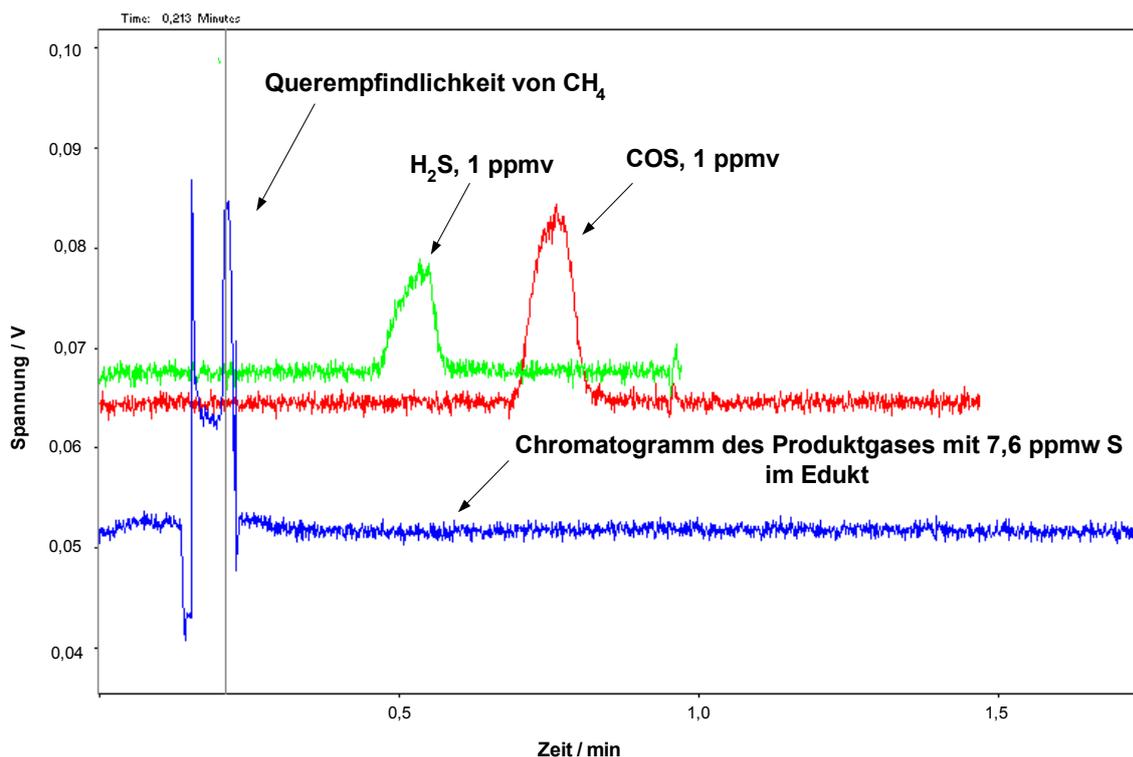
In Abb. 4-38 wird deutlich, dass bei einer Erhöhung der DBT-Konzentration im Diesel eine Degradation der Wasserstoffselektivität am Pd-Katalysator stattfindet. Bei einer Schwefelkonzentration von 1 Gew.% in flüssigem Kohlenwasserstoff wird nur noch eine maximale H<sub>2</sub>-Konzentration von 73,5 % erzielt. Der Grund, warum Decalin eine niedrigere Wasserstoffselektivität aufweist als Diesel, liegt wahrscheinlich darin, dass Decalin ein höheres C/H-Verhältnis ( $C/H_{\text{Decalin}} = 0,555$ ) besitzt als der eingesetzte Diesel (Gleichung 2-1), was bedeutet, dass aus Diesel mehr Wasserstoff freigesetzt werden kann. Des Weiteren werden wahrscheinlich Additive, welche dem Diesel zugemischt werden, einen Einfluss auf die Wasserstoffselektivität bewirken.

Die Charakterisierung der Wasserstoffselektivität an den verwendeten drei unterschiedlichen

Edelmetallkatalysatoren hat gezeigt, dass Schwefel im flüssigen höheren Kohlenwasserstoff einen Einfluss bei allen verwendeten Katalysatoren ausübt. Bei einer Crack-Zeit von < 900 Sekunden zeigt sich, dass der Pd-Katalysator für das Katalytische Cracken von flüssigen höheren Kohlenwasserstoffen wie Diesel am besten geeignet ist. Durch Einhaltung einer Crack-Zeit von  $\leq 900$  Sekunden wird die Menge an Kohlenstoff, welche sich am Katalysator anlagert, klein gehalten, was zu kürzeren Regenerierzeiten führt.

#### 4.3.3.5 Chromatographische Untersuchungen der Schwefel-Reaktionsprodukte

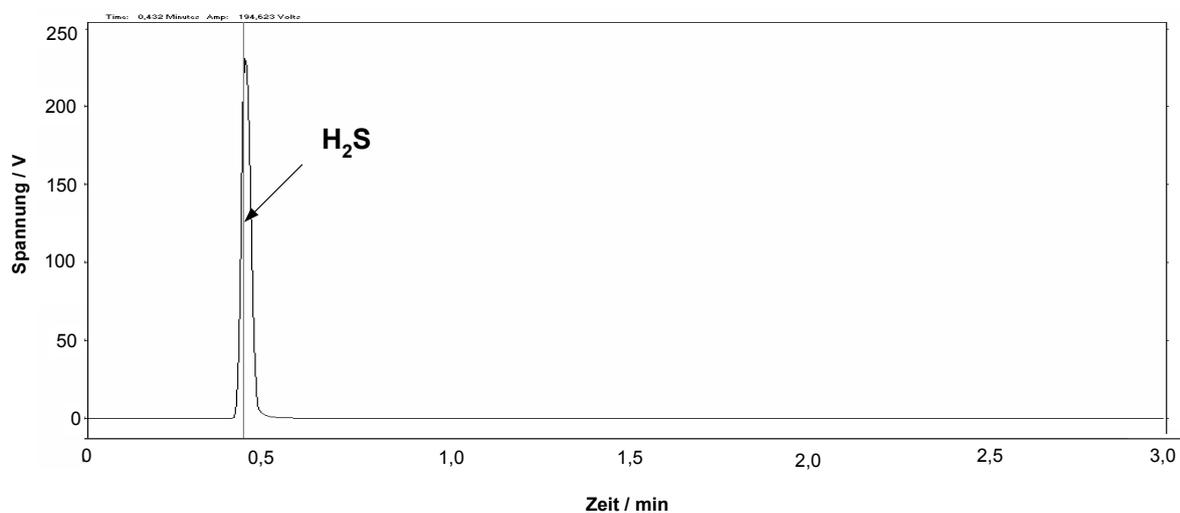
Um zu erkennen, welche Schwefel-Reaktionsprodukte am Palladium-Katalysator entstehen, ist eine chromatographische Untersuchung der Crack- und Regenerierungs-Produktgase durchgeführt worden. Die Analyse von Schwefelkomponenten im Produktgas erfolgte mit dem GC *CP 9001* der Fa. *Chrompack Varian* (Anhang 12.5). Die Kalibrierung des GC *CP 9001* auf Schwefelkomponenten ist mit den dazugehörigen Retentionszeiten im Anhang 13.1 dargestellt. Die Analysen des Pd-Katalysators wurden mit einer Gesamtschwefelkonzentration von 7,6 ppmw durchgeführt. Es konnten mit dem GC bei allen eingesetzten Katalysatoren keine Schwefelkomponenten im Produkt nachgewiesen werden. Am Beispiel des Pd-Katalysators wird das Chromatogramm der Schwefelkomponenten im Produktgas bei Einsatz von 7,6 ppmw Schwefel im Diesel gezeigt.



**Abb. 4-39:** Chromatogramm der Schwefelkomponenten im Produktgas mit Diesel mit 7,6 ppmw DBT (blau) bei Einsatz eines Pd-Katalysators, Vergleichspeak: 1 ppmv H<sub>2</sub>S (grün), 1 ppmv COS (rot)

Zum Vergleich sind in Abb. 4-39 zwei weitere Chromatogramme dargestellt, welche als Referenz dienen. Die grüne Linie zeigt, dass bei einer Retentionszeit von ca. 0,48 min ein H<sub>2</sub>S-Peak zu erwarten ist. Die Schwefelkomponente COS wird bei ca. 0,7 min detektiert. Die blaue Linie zeigt, dass mit dem *CP 9001* bei einer Edukt-Schwefel-Konzentration von 7,6 ppmw keine Schwefelkomponenten detektiert wurden. Da die Simulation in Abschnitt 3.1

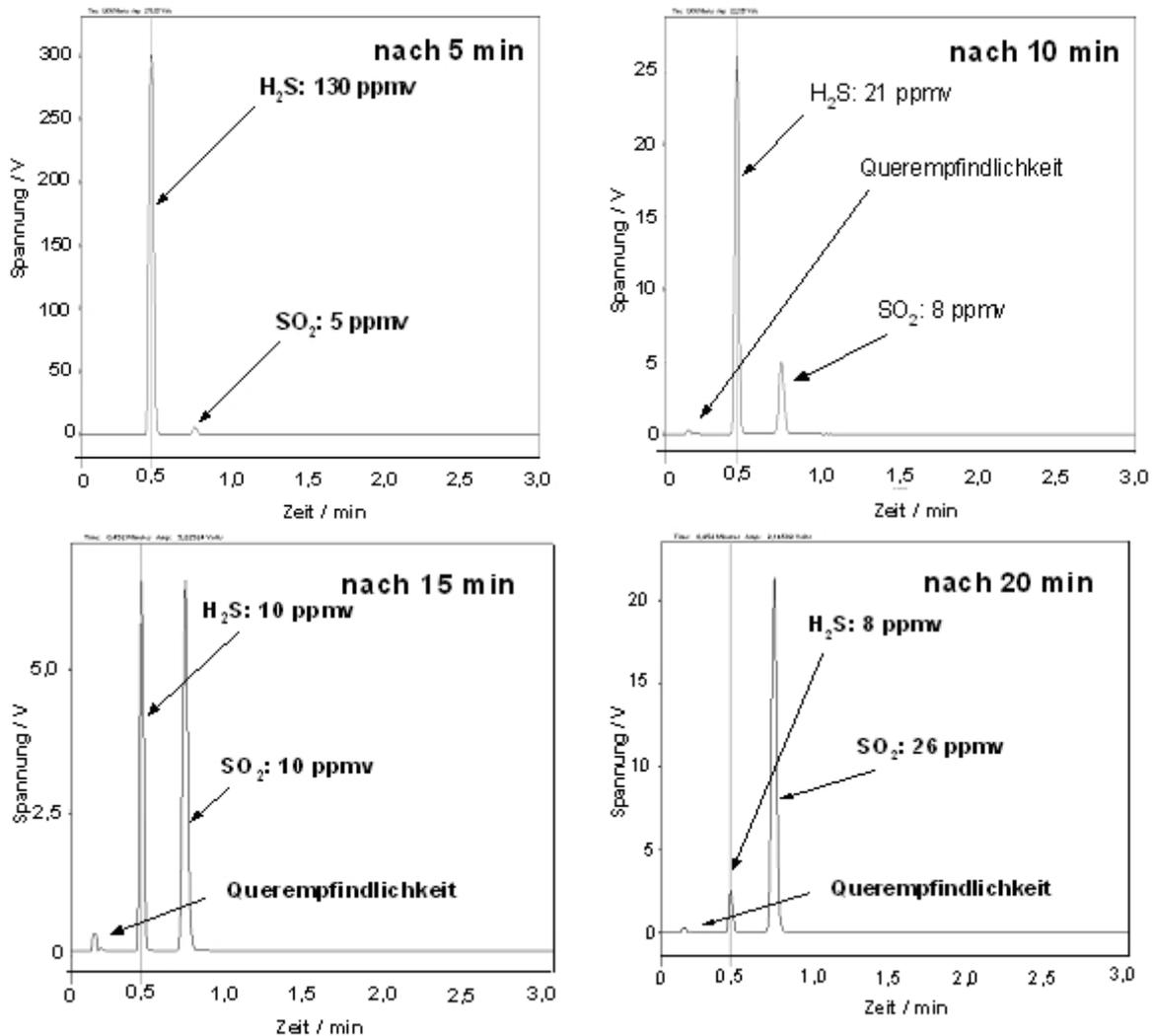
gezeigt hat, dass die volumenspezifischen Konzentrationen an Schwefelverbindungen im Produktgas des Crackreaktors bei Einsatz von 7,6 ppmw Schwefel im flüssigen Diesel oberhalb der Nachweisgrenze des *CP 9001* liegen<sup>11</sup>, entsteht die Vermutung, dass  $H_2S$  zum Teil oder ganz an der Katalysator-Oberfläche verbleibt. Damit die Schwefel-Reaktionsprodukte detektiert werden konnten, wurde der Dieselkraftstoff mit DBT auf eine Gesamtschwefelkonzentration von 0,2 % angereichert. Anschließend wurde dieser bei Einsatz eines Pd-Katalysators und gleichen Betriebsparametern wie in den zuvor absolvierten Untersuchungen des angereicherten Diesels im KC zur  $H_2$ -Produktion eingesetzt. Das Produktgas wurde während des Crack- und Regenerierungs-Zyklus (mit Luft) chromatographisch analysiert. Dabei wurden während des Crack-Zyklus 10 Chromatogramme aufgenommen. Es wurde  $H_2S$  mit einer mittleren Konzentration von 79 ppmv  $H_2S$  analysiert. Weitere Schwefelverbindungen wurden nicht detektiert. In (Abb. 4-40) ist beispielhaft ein Chromatogramm mit einem  $H_2S$ -Peak im Produktgas dargestellt.



**Abb. 4-40:**  $H_2S$ -Bildung während des Katalytischen Crackens mit 0,2 Gew.% Schwefel im Diesel

Um zu erkennen, ob  $H_2S$  am Pd-Katalysator gebunden ist, wurde das Produktgas des Katalytischen Crackers, welcher zuvor mit dem 0,2 % schwefelhaltigen Diesel beaufschlagt wurde, bei der Regeneration mit Luft analysiert. Um das dynamische Verhalten der Gaszusammensetzung während des Regenerations-Zyklus zu erfassen, werden mehrere zeitlich versetzte Chromatogramme erstellt. In Abb. 4-41 sind vier Chromatogramme dargestellt, die in einem Zeitintervall von jeweils 5 Minuten aufgezeichnet wurden.

<sup>11</sup> Die Nachweisgrenze des *CP 9001* von  $H_2S$  liegt bei  $> 0,3$  ppmv (Anhang 13.1).



**Abb. 4-41:** GC-Analyse der Produktgase auf S-Komponenten bei der Pd-Katalysatorregenerierung mit Luft nach dem Cracken mit 0,2 % schwefelhaltigem Diesel

In Abb. 4-41 sind die Schwefelkomponenten zu erkennen, die sich bei der Regeneration mit Luft ergeben. Der große Peak mit einer Retentionszeit von 0,456 Minuten zeigt die Schwefelkomponente H<sub>2</sub>S mit einer Konzentration von 130 ppmv. Zusätzlich wurde SO<sub>2</sub> mit 5 ppmv detektiert. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Konzentration von SO<sub>2</sub> während der Regeneration mit Luft mit der Zeit ansteigt, bei gleichzeitiger Degradation der H<sub>2</sub>S-Konzentration. Das zeigt, dass beim Katalytischen Cracken ein erheblicher Teil des Schwefelwasserstoffs, trotz der Crack-Temperatur von 920 °C, an der Katalysatoroberfläche verbleibt. Das im Produktgas befindliche CH<sub>4</sub> erzeugt auf der GC-Trennsäule (*PoraPLOT Q*) eine Querempfindlichkeit, die bei größerer Auflösung der Ordinate sichtbar wird.

Werden die in Abschnitt 3.2 berechneten Simulationsergebnisse auf die realen Zustände übertragen, dann wäre bei einer Gesamtschwefelkonzentration von 0,2 % im Diesel nur eine Gesamtschwefelkonzentration von 163 ppmv im Produktgas während des Crack-Zyklus möglich. Die in Abb. 4-40 gemessene H<sub>2</sub>S-Konzentration von 79 ppmv entspricht einem prozentualen Anteil von 48,5 %. Das bedeutet, dass 51,5 % auf dem Katalysator adsorbiert sind, was Abb. 4-41 bestätigt. Bei linearer Übertragung auf die Eingangskonzentration von 7,6 ppmv mit einer maximal möglichen H<sub>2</sub>S-Konzentration von 0,619 ppmv stellt sich bei nur 48,5 % eine H<sub>2</sub>S-Konzentration von 0,3 ppmv ein, welches die niedrigste Detektierungsgrenze des *CP 9001* ist. Da es sich wahrscheinlich nicht um einen linearen Zusammenhang han-

delt, wurde mit dem *CP 9001* kein H<sub>2</sub>S nachgewiesen (Abb. 4-39).



## 5 Untersuchungen zur Auswirkung von Schwefelwasserstoff in einer PEMFC

Ein weiteres Ergebnis der Gesamtsimulation (Abschnitt 3.2) ist, dass  $\text{H}_2\text{S}$  durch das gesamte System befördert wird und letztendlich in die dem KC nachgeschaltete PEMFC gelangt. Des Weiteren haben die chromatographischen Untersuchungen (Abschnitt 4.3.3.5) auf Schwefelkonzentrationen im Produktgas des Katalytischen Crackers bestätigt, dass mit Schwefelwasserstoff-Eintrag in die PEMFC zu rechnen ist. Aus diesem Grund werden Untersuchungen vorgestellt, wie sich der Einfluss von mit  $\text{H}_2\text{S}$  kontaminiertem Eduktgas auf die Strom-Spannungscharakteristik einer PEMFC auswirkt. Dazu wird eine Einzeller-PEMFC mit unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen im  $\text{H}_2$  beaufschlagt und der Strom zeitabhängig aufgezeichnet. Um zu erkennen, wie die PEMFC auf Randbedingungen reagiert, werden auch sehr hohe volumetrische  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen (100 ppmv) im Brenngas untersucht. Des Weiteren werden Strom-Spannungskennlinien am Anfang und am Ende der Untersuchung aufgenommen.

Die gasförmigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen, welche für die Untersuchung der Zelle auf Einfluss von  $\text{H}_2\text{S}$  im zugeführten Brenngas eingesetzt werden, sind im Folgenden aufgeführt:

- 0 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 0,5 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 1 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 5 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 10 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 50 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ,
- 100 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nachdem die eigentlichen Messungen mit den zu untersuchenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen durchgeführt wurden, wird ein physikalisch mathematisches Modell erstellt, um den Einfluss von nicht gemessenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen zu erfassen.

Ziel dieser Untersuchung ist die genaue Erkenntnis über die Auswirkungen einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Kontamination auf den Anoden-Katalysator einer PEMFC-MEA.

### 5.1 Versuchsaufbau

Die Untersuchungen wurden an einem im Fachbereich Energietechnik installierten vorhandenen Brennstoffzellenteststand durchgeführt, der für diese Art der Untersuchung entsprechend modifiziert wurde. In Abb. 5-1 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus des Versuchstandes sowie aller verwendeten Komponenten gegeben. Der Versuchstand besteht aus einer Einzellen-PEMFC, der Zellheizung, den Gas-Regelheiten, einem Luft-Befeuchter mit Heizungssystem, einem elektrischen Verbraucher, der durch einen Potentiostaten substituiert wird, sowie den relevanten Messgeräten.

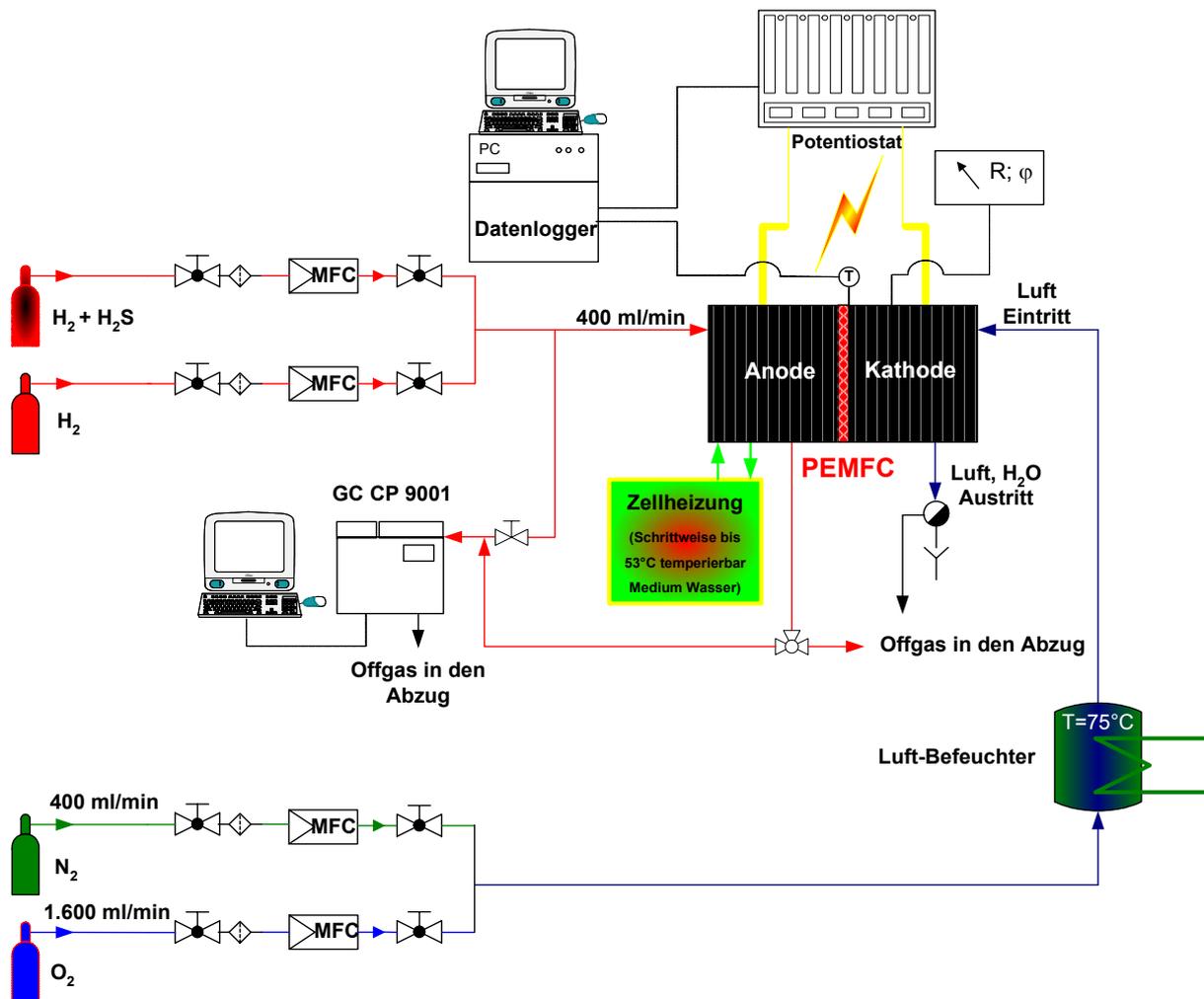


Abb. 5-1: Schematische Darstellung des Versuchsstandes

Der verwendete Einzeller (Abb. 5-2) besteht aus der MEA, den darauf liegenden Diffusionsfilzen sowie den metallischen Endplatten, die eine im Kreuzstrom über die MEA verteilte mäanderförmige Gasverteilerstruktur beinhalten. Somit ist eine optimale Zuführung der Eduktgase „Luft“ und  $H_2$  gewährleistet.

Um einen definierten Stromverbraucher zu substituieren, ist ein Potentiostat mit dem Einzeller über Einschraubkontakte verbunden, welche in die metallischen Endplatten eingelassen sind. Damit der Kontaktwiderstand der Endplatten möglichst gering ist, sind diese aus Metall und zusätzlich noch mit einer Goldbeschichtung versehen. Außerdem ist dieser Bereich mit einer Folie abgedeckt, um im eingebauten Zustand einen Kurzschluss am äußeren Rand der Innenseite der Endplatte durch den geringen Kontaktwiderstand zu verhindern.

Um den Einzeller vorzuheizen sowie die Konstanz der Temperatur während des Betriebes zu gewährleisten, werden die Endplatten mit temperiertem Wasser durchströmt.



**Abb. 5-2:** PEMFC, verwendeter Einzeller für Versuchsanlage

Das Brenngas der PEMFC wird durch ein Gemisch aus reinem  $H_2$ -Gas und einem Gas, welches aus  $H_2$  und  $H_2S$  in einer Konzentration von 10 ppmv bzw. 100 ppmv besteht, versorgt. Die  $H_2S$ -Konzentration im Brenngas wird über Durchflussregler MFC der Fa. *MKS Instruments GmbH* auf die jeweiligen Konzentrationen geregelt. Die Überprüfung der benötigten Konzen-

tration im Edukt der Brennstoffzelle erfolgt mit einem Gaschromatographen *CP 9001* der Fa. *Chrompack Varian* (Anhang 12.5). Die Chromatogramme der Konzentrationen von 50 ppmv, 5 ppmv, 1 ppmv und 0,5 ppmv  $H_2S$  sind im Anhang 14.6 aufgeführt. Für die Konzentrationen 100 ppmv und 10 ppmv wurden keine Messungen während der Untersuchung gemacht, da Zertifikate der Fa. *Air Liquide Deutschland GmbH* für die gelieferten Gasflaschen vorliegen und eine Kontrollmessung am Beginn der gesamten Untersuchung den zugesicherten Wert bestätigte.

Alle verwendeten Gase ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2 + 100$ - und 10 ppmv  $H_2S$ ) besitzen eine 5.0-Qualität und sind ausschließlich von der Fa. *Air Liquide Deutschland GmbH* geliefert worden. Das Restgas  $H_2$  in den mit  $H_2S$  versetzten Gasen wurde ausschließlich durch Elektrolyse hergestellt, um eine zusätzliche Beladung der Prüfgase mit weiteren Schwefelkomponenten, welche bei der Reformierung mit Kohlenwasserstoffen entstehen, zu vermeiden.

Mit dem Potentiostaten der Firma *Bank Electronic, Wenking Model HP 88-50* (Anhang 12.7), werden die benötigten Strom-Spannungs-Charakteristika ermittelt. Dabei dient der Potentiostat einmal als gesteuerte Gleichspannungsquelle und zum anderen als Amperemeter, das den Zellenstrom misst, wobei der Potentiostat den Strom nur aus der gemessenen Spannung, die über einen Messwiderstand abfällt, nach dem OHM'schen Gesetz berechnet.

Über einen Datenlogger Typ *LSB 36 III* der Fa. *LINSEiS Messgeräte GmbH* (Anhang 12.11) werden die elektrischen Signale des Potentiostaten mit einem PC aufgezeichnet. Zusätzlich ist an den Datenlogger noch ein Thermometer angeschlossen, so dass der gemessene Zellenstrom, die Zellenspannung und die Zelltemperatur über die Zeit aufgezeichnet und mittels der Software *C.A.R.-Lab* dargestellt werden können.

## 5.2 Versuchsdurchführung

Um Verluste von  $\text{H}_2\text{S}$  durch Adsorption an Metallteilen zu verhindern, wurden alle Leitungen und Anschlüsse gegen PTFE-Komponenten ausgetauscht, so dass eine Anlagerung von  $\text{H}_2\text{S}$  nur noch an den metallischen Komponenten im MFC, welche mit den Gasen in Berührung kommen, möglich wäre. Der MFC wurde, um alle Innenteile mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu sättigen, vor jeder Messung eine Zeit lang mit einem  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Gemisch in der zu vermessenden Konzentration gespült, damit sich ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht einstellt.

Um die Messdaten vergleichen zu können, wurden nur konventionelle MEAs und Diffusionsfilze einer Serie vom selben Hersteller eingesetzt. Die verwendeten MEAs besitzen als Elektroden ausschließlich Edelmetallkatalysatoren. Auf der Anodenseite befindet sich ein Pt/Ru-Katalysator mit einer Beschichtungsmasse von  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  bezogen auf die Membranfläche. Die Beschichtungsmasse des Pt-Katalysators auf der Kathodenseite beträgt  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  bezogen auf die Membranfläche. Jede MEA wird vor ihrer Vermessung gleich präpariert. Die Fläche einer MEA beträgt  $A = 36 \text{ cm}^2$ , wobei wegen der baulichen Abmessung der eingesetzten Zelle nur eine aktive Membranoberfläche von  $A = 17,26 \text{ cm}^2$  benötigt wird. Die verbleibende Membranfläche wird zur Fixierung der benötigten Membranfläche gebraucht. Zuerst wird die MEA für 10 Minuten in entsalztes Wasser gelegt, wodurch eine 10 %ige Volumenzunahme stattfindet. Um die MEA im Zellengehäuse zu fixieren, werden Löcher in den äußeren Rand der Membran gestanzt. Die Kennzeichnung der Fixierungslöcher wird durch eine Schablone verrichtet. Anschließend wird die bearbeitete Membran zur Reinigung 30 Minuten in dreimolarer Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) getränkt und nachfolgend wieder 30 Minuten in vollentsalztes Wasser zum Aufquellen gelegt. Dann wird die präparierte Membran in das Zellengehäuse eingebaut und in den Versuchsstand integriert. Um während der einzelnen Untersuchungen immer gleiche Zustände zu gewährleisten, werden die Brennstoffzellentemperatur ( $T_{\text{BZ}}$ )  $T_{\text{BZ}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Eduktgase bei einer Temperatur ( $T_{\text{Ed}}$ ) von  $T_{\text{Ed}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Befeuchtertemperatur ( $T_{\text{F}}$ ) mit  $T_{\text{F}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$  konstant gehalten. Nachdem der Einzeller in den Versuchsstand eingebaut ist, wird die Zelle mit  $\text{N}_2$  gespült. Anschließend wird eine Dichtigkeitsprüfung vorgenommen. Damit ein einwandfreier Betrieb der MEA gewährleistet ist, erfolgt vor jeder Messung die Kontrolle des Wechselstromwiderstandes. Somit wird eine Aussage über den Feuchtegrad der Membran getroffen. Bei zu hohen Werten ist die Leitfähigkeit der Membran nicht mehr gegeben. Eine Impedanz von maximal  $20 \text{ m}\Omega$  wurde angestrebt. Die reale Ruhespannung  $U_{\text{R}}$  betrug  $850\text{--}900 \text{ mV}$ .

Um sicherzustellen, dass auch die Konzentration von  $\text{H}_2\text{S}$  an der Membranoberfläche gleich der Konzentration des Eduktes ist (Abb. 2-10), wurde ein höherer Volumenstrom  $\text{H}_2$  ( $400 \text{ ml/min}$ ) eingestellt, als sich rechnerisch bei einem maximalen Strom von  $I = 40 \text{ A}$  ( $308 \text{ ml/min}$ ) nach Gleichung 2-53 einstellt. Die Versuche wurden mit einer Spannung von  $U = 0,6 \text{ V}$  und einem Stromfluss von  $11 \text{ A}$  ausgeführt. Dieses hatte zur Folge, dass nur ein Volumenstrom von  $84,7 \text{ ml/min}$  (Gleichung 2-54) in der Zelle umgesetzt wird. Das restliche  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Gemisch wird über die Anoden-Offgasleitung aus der PEMFC geleitet, was einer Spülrate von  $\tau = 79 \text{ \%}$  entspricht. Um gleiche Bedingungen zu sichern, wurde  $\tau$  für alle Versuche beibehalten.

Bei Einhaltung der Bedingung des Luftverhältnisses  $\lambda = 2^{12}$  am Eintritt der Kathodenseite er-

<sup>12</sup> Angabe des MEA-Herstellers.

gibt sich ein Volumenstrom an Sauerstoff von 400 ml/min (20 % O<sub>2</sub>) und ein Volumenstrom von Stickstoff von 1.600 ml/min (80 % N<sub>2</sub>).

Um die Reproduzierbarkeit der gemessenen Daten sicherzustellen, wurden alle Versuche dreifach durchgeführt.

Zum Ausspülen der Verunreinigungen an den MEAs, die durch den Herstellungs- und Lagerungsprozess hervorgerufen wurden, wurden diese, bevor sie zum Einsatz kamen, durch mehrere Verfahren aktiviert. Dadurch konnte eine maximale Leistungsdichte der PEMFC erreicht werden. Um auch hier gleiche Bedingungen zu schaffen, war die Vorgehensweise bei jeder MEA, die zum Einsatz kam, gleich.

Zuerst wurde die PEMFC ohne Last 10 Minuten betrieben, damit sich ein Ruhepotenzial einstellen konnte. Dann wurde mit Hilfe des Potentiostaten (Anhang 12.7) die Spannung der Zelle mehrmals über die Ruhespannung auf einen Wert von 900 mV erhöht. Anschließend wurde der Zelle eine Leistung bei unterschiedlichen Spannungen entnommen. Und letztlich wurde noch eine Potenzialumkehr vorgenommen. Zum Abschluss wurde der Wechselwiderstand kontrolliert, der einen Wert von 20 mΩ nicht überschreiten sollte. Konnte dieser Wert nicht eingehalten werden, so wurde die Reinigungsbehandlung der MEA wiederholt. Nach dieser Prozedur kann man davon ausgehen, dass keine Verunreinigungen mehr vorliegen und zusätzlich alle aktiven Zentren des Katalysators der MEA aktiviert sind. Nach diesem Reinigungs- /Aktivierungsverfahren wird die Zelle mit N<sub>2</sub> gespült und unter ständiger Kontrolle des Wechselwiderstandes bis zur Betriebstemperatur aufgeheizt. Nachdem eine Zelltemperatur von 50 °C erreicht war, wurde die MEA erneut durch die zuvor beschriebenen Verfahren aktiviert. Anschließend wurde mit der Versuchsdurchführung begonnen.

Um die Höhe der H<sub>2</sub>S-Verschmutzung der MEA zu unterscheiden, wurde vor jeder Messung eine Strom-Spannungskurve mit reinem H<sub>2</sub> aufgenommen. Anschließend erfolgte die Messung des Stroms mit der H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-Mischung bei konstanter Zellenspannung und abschließend, nachdem der Strom durch die Kontamination mit H<sub>2</sub>S bis auf 10 % des Anfangswertes abgefallen war, erneut die Aufnahme einer Strom-Spannungskurve. Als Vergleichsmessung wurden auch Messreihen an MEAs mit reinem H<sub>2</sub> untersucht.

Damit die MEAs optimal arbeiten, wurden diese, bevor sie mit H<sub>2</sub>S kontaminiertem Brenngas beaufschlagt wurden, 30 min mit reinem H<sub>2</sub> gespült. Im Folgenden werden die gemessenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

### 5.3 Experimentelle Untersuchungen

Bei den Untersuchungen ergab sich, dass die MEAs unterschiedliche Qualitäten aufwiesen, so dass es zu ungleichen Stromdichten trotz gleicher Bedingungen kam. Durch eine REM-Analyse<sup>13</sup> der MEAs konnte dieses Phänomen erklärt werden. Eine homogene Verteilung des Anodenkatalysators mit den zwei Metallen (Pt/Ru) lag bei keiner der verwendeten MEAs vor (Abb. 5-3).

<sup>13</sup> REM: Röntgen Elektronen Mikroskop.

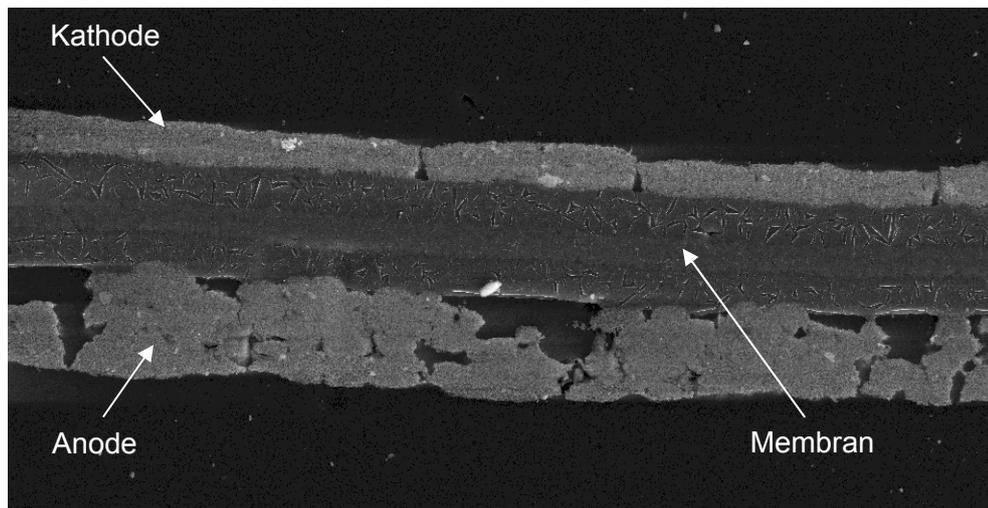


Abb. 5-3: REM-Aufnahme einer konventionellen MEA

Um die aufgenommenen Versuchsreihen miteinander vergleichen zu können, wurden die unterschiedlichen Stromdichte-/Zeitkurven prozentual normiert und als Stromdichte  $j(c, t)$

$$j(c, t) = \frac{j(c, t)}{j(t=20 \text{ min}, c=0)} \cdot 100\% \quad 5-1$$

dargestellt. Dabei wurde die Anfangsstromdichte der jeweiligen MEA, die sich nach 20 min mit reinem  $H_2$ -Betrieb einstellt, als 100 % gesetzt.

In Abb. 5-4 sind die gemittelten prozentualen Stromdichten aller vermessenen  $H_2S$ -Konzentrationen dargestellt.

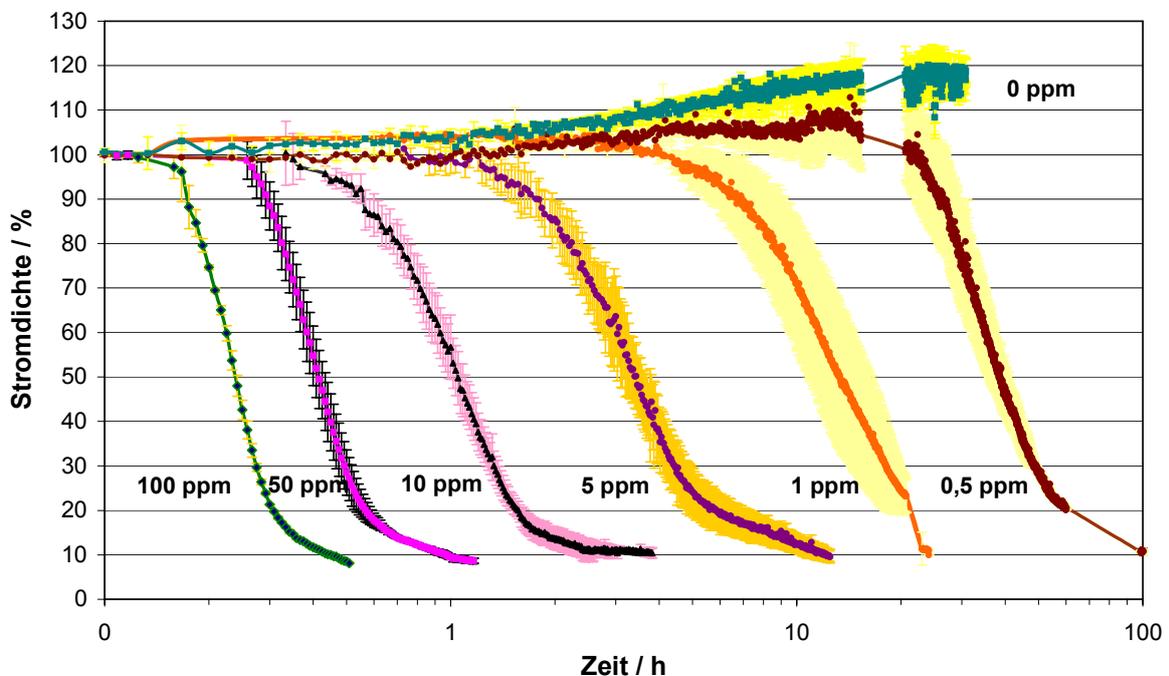


Abb. 5-4: Leistungsabfall der PEMFC bei unterschiedlicher  $H_2S$ -Belastung im zugeführten  $H_2$

Die Abszisse von Abb. 5-4 ist wegen des großen unterschiedlichen Zeitfensters bei den verschiedenen  $H_2S$ -Belastungen in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei einem längeren Betrieb der MEAs Stromdichten größer als die anfänglichen Werte

gemessen werden. Dieses wird durch die längere  $H_2$ -Aktivierung der Katalysatorfläche erklärt.

Des Weiteren zeigt sich, dass bei sehr hohen  $H_2S$ -Konzentrationen (100 ppmv) sofort eine Degradation stattfindet, wobei die Stromdichte sehr schnell auf  $< 10\%$  abfällt. Bei einer Konzentration von 50 ppmv  $H_2S$  im  $H_2$  ist eine Verlängerung der Einsatzzeit zu erkennen. Auch bei geringeren Belastungen von  $H_2S$  tritt eine Degradation nach einer bestimmten Zeit auf, wobei alle Anoden-Katalysatoren letztendlich eine Stromdichte von  $< 10\%$  erreichen. Der Grund, warum anfänglich trotz einer Kontamination von  $H_2S$  eine Stromdichte von  $100\%$  erreicht wird, liegt wahrscheinlich darin, dass die wahre aktive Fläche des Katalysators viel größer ist als die mindestens benötigte aktive Fläche. Die Adsorption von  $H_2S$  am Edelmetallkatalysator findet kontinuierlich statt. Ab einem bestimmten Bedeckungsgrad der aktiven Katalysatorfläche werden nicht mehr alle Protonen durch die Membran geleitet, so dass der Strom abfällt. Je geringer die  $H_2S$ -Konzentration im  $H_2$  ist, desto länger dauert es, bis die minimal benötigte aktive Fläche erreicht wird. Dieser Zeitpunkt wird  $t_c$  genannt. Der Zeitpunkt des Abfalls ( $t_c$ ) ist somit proportional der  $H_2S$ -Beladung.

Nur die Membranen, die mit reinem  $H_2$  beaufschlagt wurden, lieferten kontinuierlich gute Stromdichten. Da sich nach über 70 h keine negative Veränderung der Stromdichte einstellte, wurden die Messungen mit reinem  $H_2$  abgebrochen. Die in Abb. 5-4 dargestellten Stromdichten mit den verschiedenen  $H_2S$ -Konzentrationen zeigen, dass eine Degradation von der  $H_2S$ -Kontaminierung abhängt, und lassen vermuten, dass bei geringeren  $H_2S$ -Konzentrationen als den gemessenen eine Degradation zwar später, aber bestimmt auftritt.

In Abb. 5-4 sind die Standardabweichungen der Messungen bei den verschiedenen  $H_2S$ -Konzentrationen in den Degradationskurven mit aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Messzeit die Standardabweichung bei den meisten Konzentrationen zunimmt und zum Ende der Messung hin abnimmt. Dabei wird eine maximale Standardabweichung von ca.  $18\%$  erreicht. Dieses ist auf die unterschiedlichen MEA-Qualitäten zurückzuführen (siehe Abb. 5-3).

In der Abb. 5-5 sind die Strom-Spannungskurven von drei MEAs mit unterschiedlicher  $H_2S$ -Belastung vor und nach der Kontaminierung dargestellt.

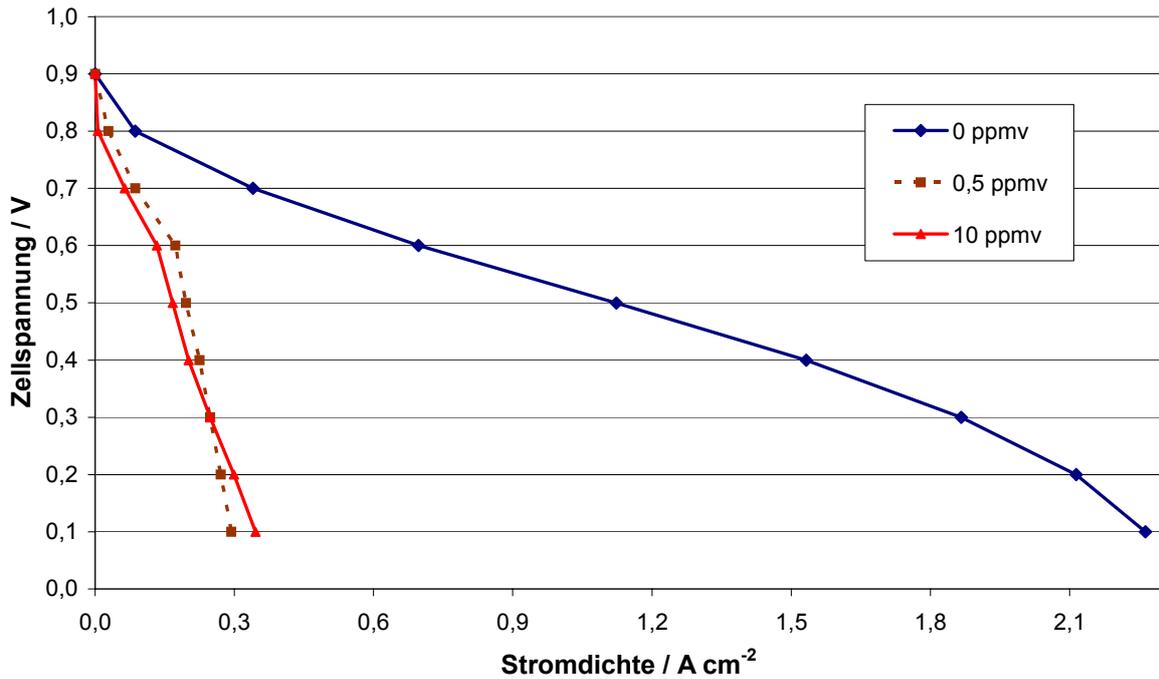


Abb. 5-5: Strom-Spannungskurve vor und nach der Kontaminierung der MEA mit H<sub>2</sub>S

Die Strom-Spannungskurven nach der Vergiftung zeigen, dass es keinen wesentlichen Unterschied macht, wie hoch die Konzentration an H<sub>2</sub>S im H<sub>2</sub> ist. Der geringe Unterschied, welcher in Abb. 5-5 erkennbar ist, wird durch die unterschiedlichen Gütegrade der hier dargestellten MEAs erklärt (Abb. 5-3). Um die MEAs auf Reversibilität bei H<sub>2</sub>S-Verschmutzung zu untersuchen, wurden verschiedene Maßnahmen unternommen, um den Vergiftungsprozess rückgängig zu machen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-6 dargestellt.

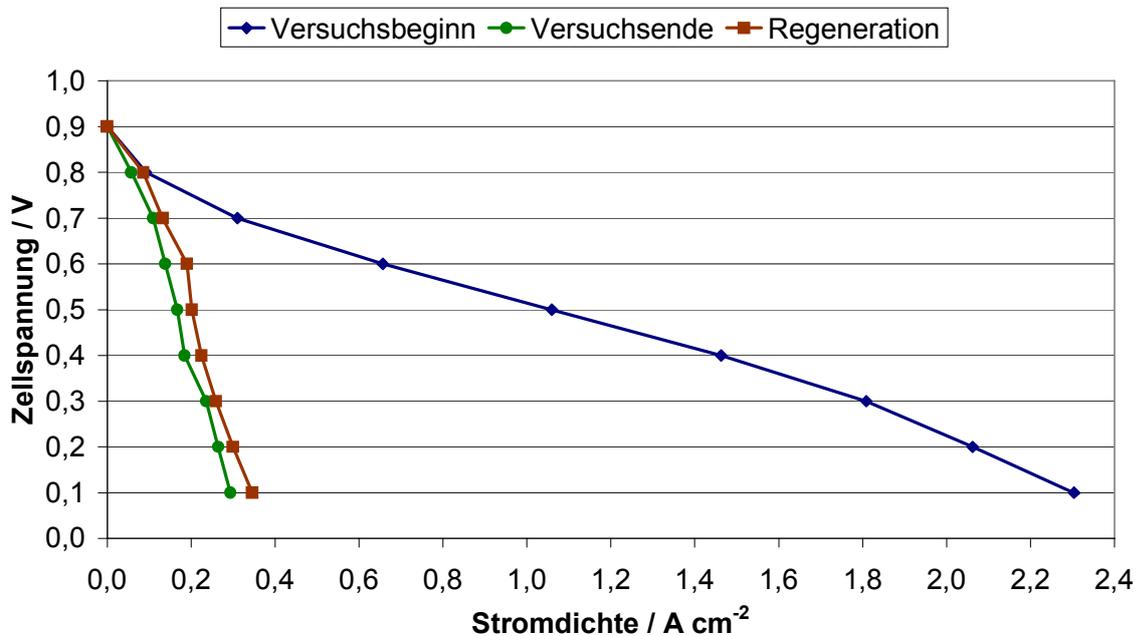


Abb. 5-6: Strom-Spannungskurve vor und nach der Reinigungsmaßnahme der MEA

Hierfür wurde zunächst, nachdem eine Stromdichte von 10 % erreicht war, die MEA mehrere Stunden mit reinem H<sub>2</sub> beaufschlagt. Dabei konnte bei allen MEAs keine Steigerung der Stromdichte gemessen werden. Anschließend wurden die MEAs durch eine Potenzialumkeh-

rung aktiviert. Da sich keine Erhöhung der Stromdichte einstellte, wurde durch Zelltemperaturerhöhung (auf 60 °C) und Absenkung (auf 40 °C) versucht, eine Desorption des H<sub>2</sub>S zu erreichen. Auch durch Einstellung einer sehr geringen Zellenspannung konnte keine Verbesserung des Vergiftungsgrades der MEA vernommen werden. Letztlich wurde der Versuch unternommen, durch Beaufschlagung der Anodenseite mit Sauerstoff eine Desorption des H<sub>2</sub>S vom Edelmetall-Katalysator einzuleiten. Alle Versuche, die MEAs wieder zu regenerieren, schlugen fehl, es wurde lediglich eine sehr geringe Verbesserung erkannt (Abb. 5-6), so dass die Aussage getroffen werden kann, dass es sich bei der H<sub>2</sub>S-Vergiftung um einen irreversiblen Zustand handelt.

Die experimentellen Ergebnisse (Abb. 5-4) und die gescheiterten Versuche die H<sub>2</sub>S-vergifteten Membranen zu regenerieren, lassen die Schlussfolgerung zu, dass jede Konzentration an H<sub>2</sub>S für eine PEMFC schädlich ist und die MEA irreversibel zerstört.

## 5.4 Modellbildung der H<sub>2</sub>S-Degradation an der PEMFC

Nachdem die Messwerte generiert wurden, wird durch eine physikalische und mathematische Beschreibung die Degradation einer PEMFC bei H<sub>2</sub>S-Kontamination beschrieben, um so die Degradationsgeschwindigkeit bei verschiedenen, nicht gemessenen, H<sub>2</sub>S-Konzentrationen zu bestimmen. Da in der Literatur kein Modell für diesen speziellen Fall publiziert wurde, ist ein physikalisch-mathematisches Modell erstellt worden. Ein solches Modell, welches die gemessenen Werte wiedergibt, ermöglicht neben Vorabschätzungen über das Verhalten bei nicht durchgeführten Messungen auch eine Lebensdauerbestimmung der PEMFC und damit letztendlich des KC-Gesamtsystems.

Abb. 5-4 zeigt, dass eine Degradation der prozentualen Stromdichte bei allen untersuchten H<sub>2</sub>S-Konzentrationen erst nach einer Anlaufzeit stattfindet. Dieses Phänomen liegt darin begründet, dass die Fläche des Anodenkatalysators (Pt-Ru-Katalysator) größer ist als für den Reaktionsprozess (Gleichung 2-16) benötigt wird. Die für die Anoden-Reaktion zur Verfügung stehende Fläche wird als Reaktionsfläche A bezeichnet. Wird die mindestens benötigte Fläche unterschritten, wird nicht mehr 100 % H<sub>2</sub> an der Membran umgesetzt und es stellt sich eine Stromdichten-Degradation ein. In Abb. 5-7 wird beispielhaft gezeigt, dass erst zur Zeit des Degradationsbeginns H<sub>2</sub>S im Anoden-Offgas nachgewiesen werden konnte.

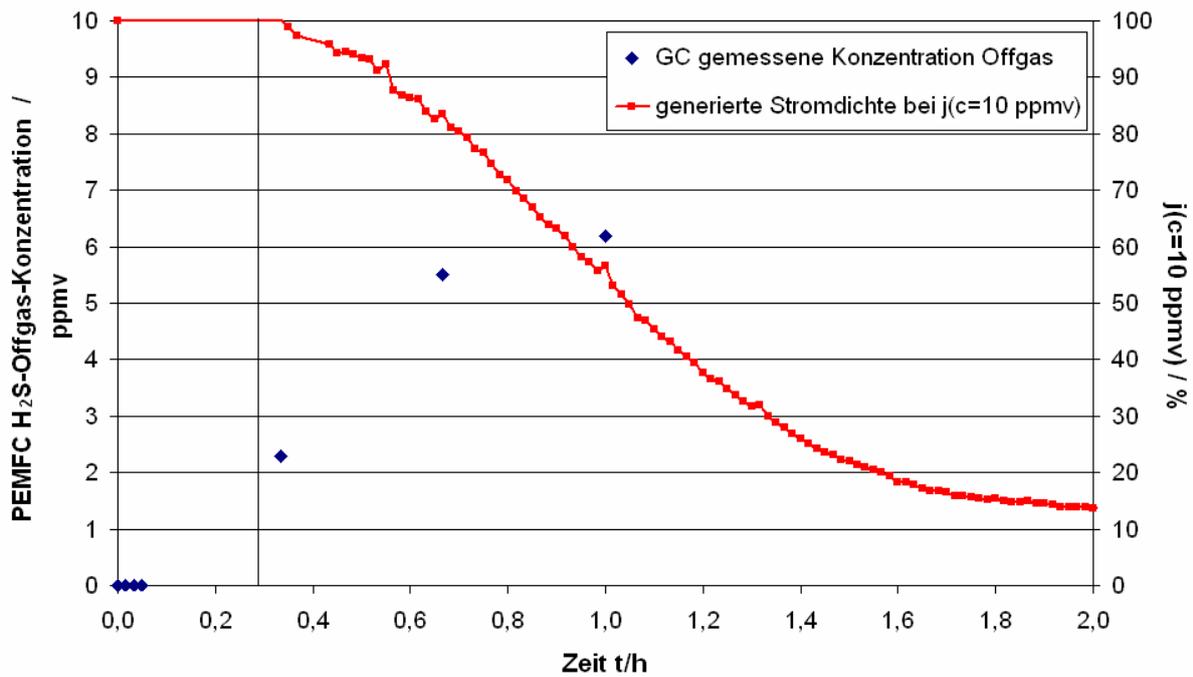


Abb. 5-7: Gegenüberstellung der H<sub>2</sub>S-Offgaskonzentration bezogen auf die Eintrittskonzentration mit den generierten Stromdichten bei 1 ppmv H<sub>2</sub>S im Brenngas

Daraus ergibt sich, dass die relative Reaktionsfläche proportional der relativen Stromdichte  $j(c, t)$  ist. Die für Abb. 5-7 zugehörigen Chromatogramme sind in Anhang 14.6 aufgeführt. In Abb. 5-8 werden die für das physikalisch hergeleitete Modell verwendeten relativen Flächen schematisch gezeigt.

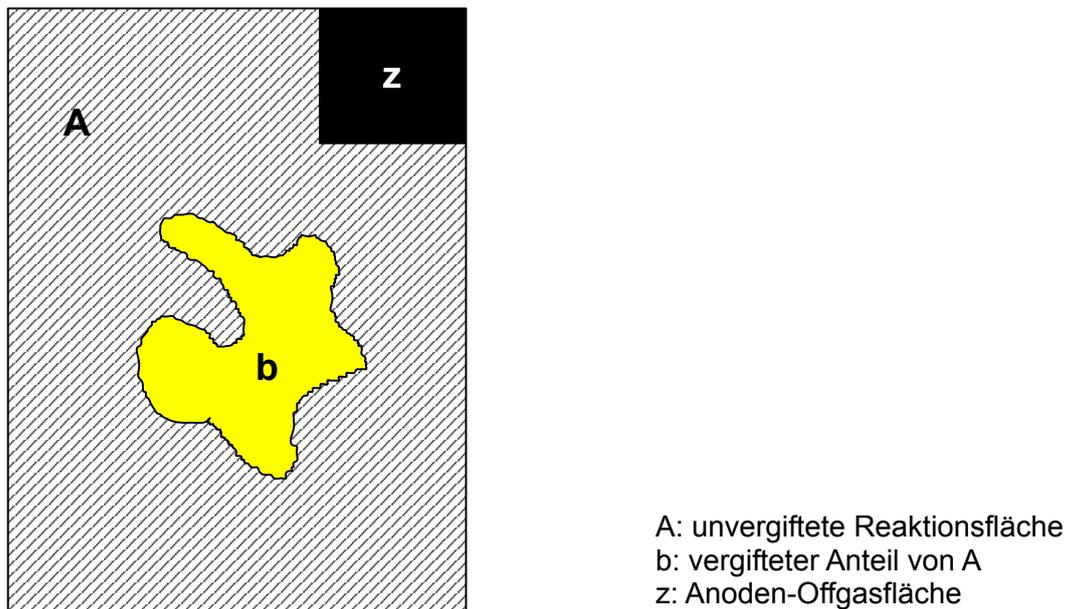


Abb. 5-8: Schematische Darstellung der Anoden-Katalysatorfläche der PEMFC

Es wird das mögliche Verhalten eines einzelnen H<sub>2</sub>S-Moleküls betrachtet, welches auf die Katalysatorfläche trifft. Dabei wird die Annahme getroffen, dass das Molekül drei Verhaltens-Freiheitsgerade an der Anodenseite der Zelle aufweist. Wenn das H<sub>2</sub>S-Molekül in die Zelle eintritt, besteht die Möglichkeit, dass es

1. auf der unvergifteten Reaktionsfläche A adsorbiert wird,

2. auf den vergifteten Teil von A (in Abb. 5-8 als „b“ bezeichnet) auftrifft,
3. durch das Anoden-Offgas über die Anoden-Offgasfläche (in Abb. 5-8 als „z“ bezeichnet) die Zelle wieder verlässt.

Mit der zuvor aufgeführten Betrachtungsweise ergibt sich, dass

$$A = 1 - b - z \quad 5-2$$

ist.

Die Anoden-Offgasfläche z hat die Größe  $0,785 \text{ mm}^2$  und beträgt damit zur fixen Membranoberfläche  $A_0(t = 0 \text{ s}) = 17,26 \text{ cm}^2$  lediglich  $0,00455 \%$ .

Der Parameter b aus Gleichung 5-2 kann bestimmt werden, indem die Randbedingung gesetzt wird, dass zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  auch  $b = 0$  ist. Aus dieser Betrachtungsweise und der Bedingung, dass b durch zunehmende  $\text{H}_2\text{S}$ -Kontamination mit der Zeit größer wird, gilt

$$\frac{db}{dt} = p(A - b), \quad 5-3$$

wobei p einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Durch Verwendung der Substitutionsmethode kann, wenn

$$B = A - b \quad 5-4$$

gesetzt wird, Gleichung 5-3 als

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{db}{dt} = -pB \quad 5-5$$

ausgedrückt werden. Durch triviale Umstellung der Differenzialgleichung 5-5 ergibt sich

$$\frac{1}{B} dB = -p dt. \quad 5-6$$

Indem beide Seiten von Gleichung 5-6 integriert werden

$$\int_{B_0}^{B_1} \frac{1}{B} dB = -p \int_{t_0}^{t_1} dt, \quad 5-7$$

wobei die Grenzen mit dem Index 0 den Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  und mit dem Index 1 den ersten zeitlich gesetzten Parameter beschreiben, ergibt sich

$$\ln B_1 - \ln B_0 = -p(t_1 - t_0) \quad 5-8$$

bzw.

$$\ln\left(\frac{B_1}{B_0}\right) = -p(t_1 - t_0) \quad 5-9$$

und somit

$$\frac{B_1}{B_0} = e^{-p(t_1 - t_0)} = e^{pt_0} \cdot e^{-pt_1} \quad 5-10$$

Mit  $t_1 \equiv t$ ,  $B_0 \cdot e^{pt_0} \equiv \alpha$ ,  $p \equiv 1/\tau$  und  $B_1 \equiv B$  vereinfacht sich Gleichung 5-10 zu

$$B = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \quad 5-11$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5-11 in 5-4 ergibt sich

$$A - b = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad 5-12$$

welche nach b aufgelöst

$$b = A - \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \quad 5-13$$

ergibt. Mit der Randbedingung  $b = 0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  s, muss für diesen Zeitpunkt  $\alpha = A_0$  sein. Somit kann b vereinfacht definiert dargestellt werden als

$$b = A_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = (1 - z) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad 5-14$$

Nachdem der prozentuale vergiftete Flächenanteil b des Anodenkatalysators als Funktion der Zeit hergeleitet wurde, folgt die physikalische Betrachtung der Degradation.

Das Verhalten des einzelnen H<sub>2</sub>S-Moleküls, welches zuvor in der Aufzählung 1 bis 3 zusammengefasst wurde, kann durch eine geometrische Reihe formuliert werden:

$$j = 1 - b - z + b(1 - b - z) + b^2(1 - b - z) + b^3(1 - b - z) + \dots \quad 5-15$$

oder vereinfacht als

$$j = A \cdot \sum_{n=0}^{n=\infty} b^n = (1 - b - z) \cdot \frac{1}{1 - b} \quad 5-16$$

ausgedrückt werden. Durch Einsetzen von Gleichung 5-14 in 5-16 lässt sich die prozentuale Stromdichte  $j(c, t)$  (Gleichung 5-1) als

$$j(c, t) = (1 - z) \cdot \frac{1}{ze^{\frac{t}{\tau}} + 1 - z} \cdot 100\% \quad 5-17$$

beschreiben.

Nachdem eine Funktion für die prozentuale Stromdichte hergeleitet war, konnten die berechneten Stromdichten an die generierten Stromdichten der PEMFC durch Variation des charakteristischen Parameters  $1/\tau$  approximiert werden. Der Parameter  $1/\tau$  wurde durch Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen dem generierten Datenmaterial und einer angenäherten berechneten Startkurve mittels des in *Microsoft Excel*<sup>TM</sup> enthaltenen *Solvers* ermittelt. In Tab. 5-1 sind die so ermittelten  $1/\tau$ -Werte für die in den realen Untersuchungen verwendeten  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen (vgl. Seite 107) zusammengestellt.

Tab. 5-1: Darstellung von  $1/\tau$

c / ppmv	$1/\tau / \text{s}^{-1}$
100	23,200
50	13,354
10	5,280
5	1,667
1	0,435
0,5	0,143

Da es sich in der Realität gezeigt hat, dass die prozentuale Stromdichte nicht bis auf  $j(c, t) = 0 \%$  abfällt, sondern sich ein Niveau um 10 % einstellt, wird ein *offset* von +10 % auf alle berechneten  $j(c, t)$ -Kurven gegeben. Dieses Phänomen stellt sich vermutlich durch eine katalytische Wirkung der komplett beladenen Katalysatorfläche mit  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{H}_2$  ein. Zusätzlich wurden die berechneten Stromdichten auf anfängliche 100 % Startwert normiert. In Abb. 5-9 sind die für die vermessenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen berechneten Stromdichten dargestellt.

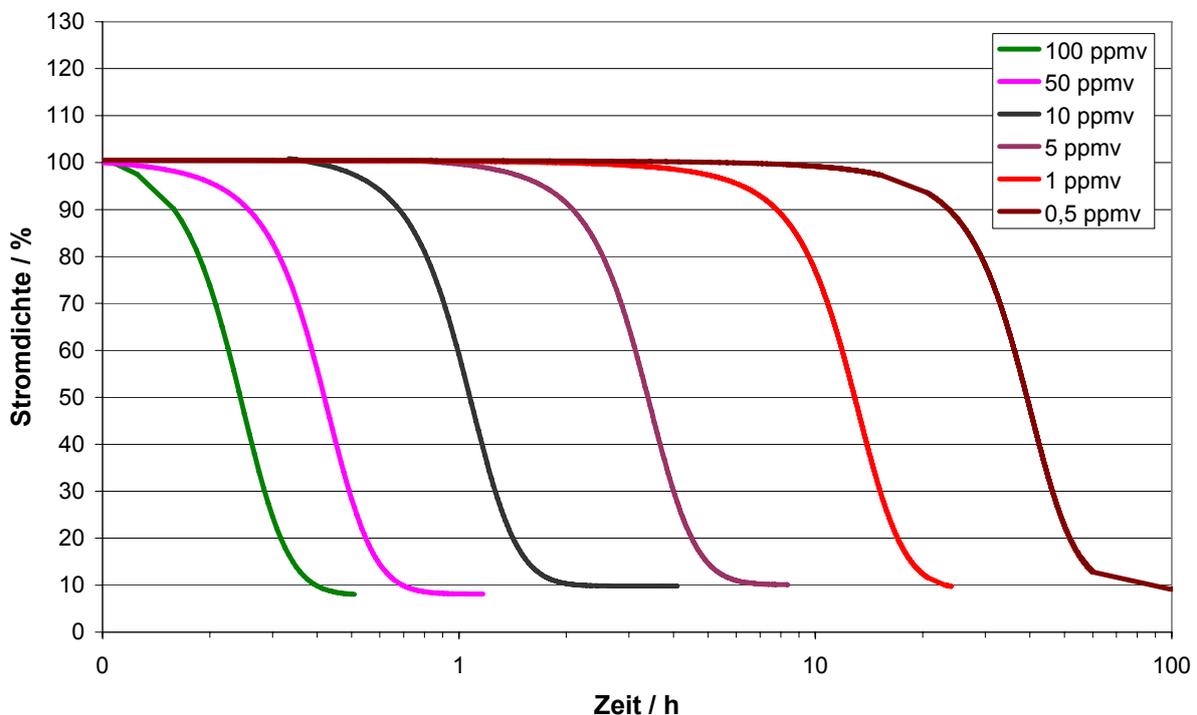
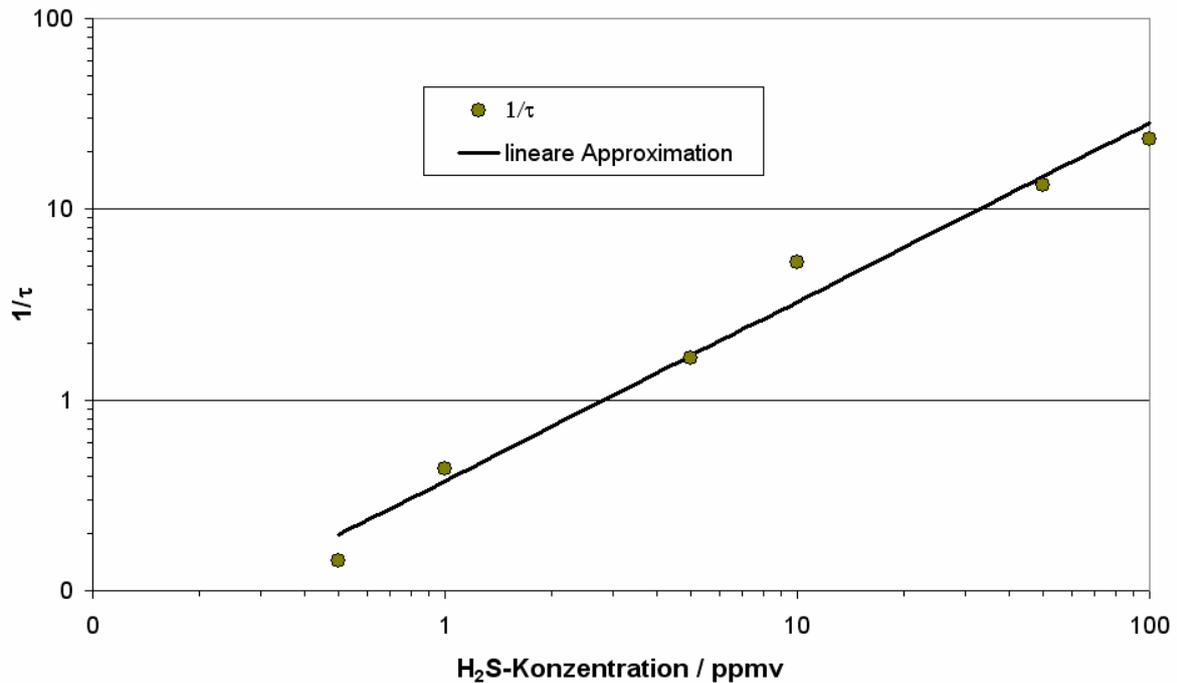


Abb. 5-9: Berechnete Degradationskurven

Durch Auftragung der Werte von Tab. 5-1 doppelt logarithmisch zur Basis 10 wurde eine lineare Funktion ermittelt, die die Proportionalität des charakteristischen Parameters  $1/\tau$  zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration  $c(\text{H}_2\text{S})$  zeigt (Abb. 5-10).



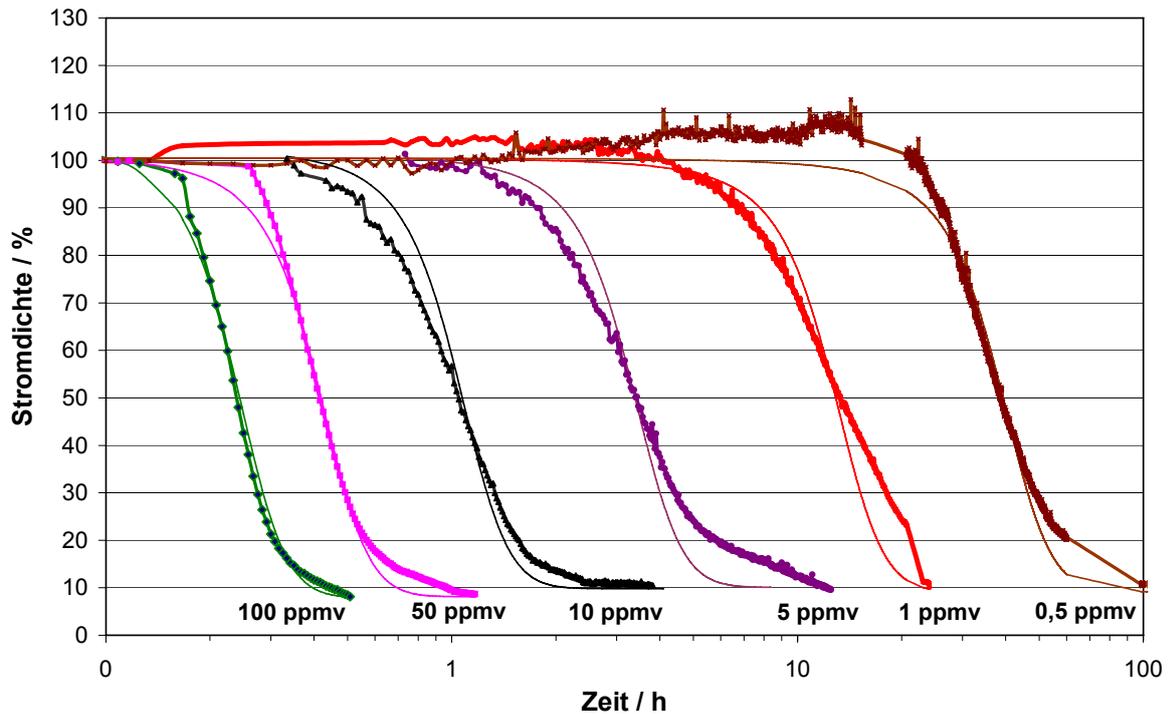
**Abb. 5-10:** Abhängigkeit von  $1/\tau$  auf die  $H_2S$ -Konzentration  $c$  im Brenngas der PEMFC

Die Funktion der linearen Approximation wird durch

$$\frac{1}{\tau} = 10^{(0,93865 \cdot \lg(c) - 0,4259)} \quad 5-18$$

beschrieben. Der Vorteil des erstellten Modells ist, dass alle  $H_2S$ -Konzentrationen durch die gleiche Parametrisierung beschrieben werden können.

Der Degradationsstart findet in der Realität zu einem anderen Zeitpunkt statt als mit dem Modell berechnet wird. Abb. 5-11 zeigt die Gegenüberstellung der generierten Daten (Abb. 5-4) mit den berechneten Stromdichten des Modells.



**Abb. 5-11:** Gegenüberstellung der berechneten zu den generierten Stromdichten

Die dünnen Linien in Abb. 5-11 sind die berechneten Stromdichten des Modells. Am Ende der Degradation zeigt der Vergleich in Abb. 5-11, dass die Stromdichten des berechneten Modells schneller gegen einen Endwert konvergieren. Bei diesen Grenzflächenprozessen überlagern sich Transport- und chemische Prozesse, welche bei unterschiedlicher Zeitabhängigkeit stattfinden und im Modell nicht berücksichtigt werden. Diese Prozesse am Anoden-Katalysator näher zu untersuchen und die Erkenntnisse in das erstellte Modell zu implementieren, wäre eine interessante Aufgabenstellung für zukünftige Forschungsprojekte.



## 6 Experimentelle Untersuchungen zur Entschwefelung

Da Schwefel, wie sich im vorherigen Kapitel gezeigt hat, die PEMFC schädigen kann, muss das gasförmige  $H_2S$  aus dem KC-Produktgas entfernt werden. Dazu wird eine Gasphasenentschwefelung untersucht, welche sich in das Gesamtsystem implementieren lässt. Hinter der Methanisierungsstufe lässt sich ein Reaktor mit einem Entschwefelungs-Adsorbens integrieren. Inwieweit die Methanisierung auf  $H_2S$ -Kontaminierung reagiert, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Da es sich bei der Methanisierung auch um einen Edelmetallkatalysator (Ruthenium) handelt, wird, unter der Annahme, dass auch hier  $H_2S$  im Produktgas der Methanisierung vorhanden sein könnte, sicherheitshalber für die nachfolgende PEMFC eine Entschwefelung mittels ZnO untersucht. Die Systemskizze (Abb. 6-1) zeigt, wo der Reaktor mit ZnO im System angeordnet ist und bei welcher Temperatur die verwendete Entschwefelung zum Einsatz kommt.

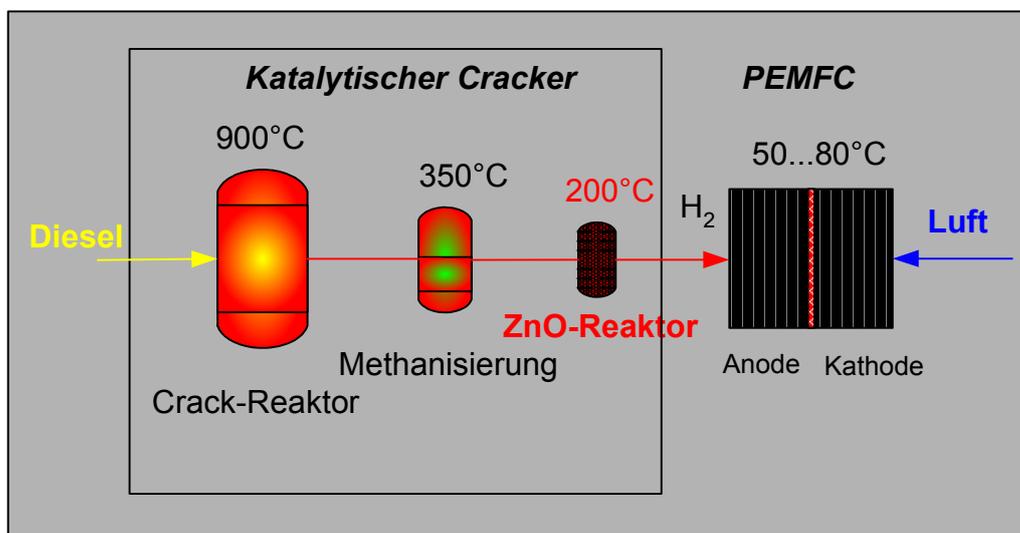
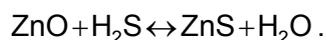


Abb. 6-1: Anordnung der verschiedenen Entschwefelungen im System Katalytischer Cracker mit PEMFC

Die ZnO-Einheit (im Folgenden vereinfacht als ZnO bezeichnet) arbeitet bei der vom Hersteller, der Fa. *KWH Katalysatoren GmbH*, empfohlenen Einsatztemperatur von 200 °C. Die dabei stattfindende Reaktion ist



6-1

Angaben zur Rückhaltgüte und Kapazität der eingesetzten ZnO waren vom Hersteller nicht in Erfahrung zu bringen. Aus diesem Grunde wird die verwendete ZnO auf ihre Rückhaltgüte untersucht. Aussagen über die Kapazität konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden. Die Rückhaltgüte konnte mit dem am Lehrstuhl Energietechnik vorhandenen *Total-Sulfur-Analyser (TSA)* der Fa. *hobré instruments bv* für Gase analysiert werden. Der Vorteil dieses Gerätes ist es, gasförmigen Gesamtschwefel bis zu einer Nachweisgrenze von 0,5 ppbv reproduzierbar zu detektieren.

Der Grund, warum die ZnO der Fa. *KWH Katalysatoren GmbH* gewählt wurde, ist die verhältnismäßig niedrige Einsatztemperatur durch Zusatz von weiteren nicht genannten Komponenten im Vergleich zu anderen ZnO-Materialien, welche bei höheren Temperaturen, wie z.B. bei ca. 400 °C, arbeiten. Somit lässt sich diese ZnO optimal in ein KC-Gesamtsystem implementieren. In Abb. 6-2 ist ein Bild der eingesetzten ZnO dargestellt. Es zeigt die normal

erhältliche Tablettenstruktur und die für die Versuche zerkleinerte ZnO ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ) mit erhöhter Spezifischer Oberfläche.

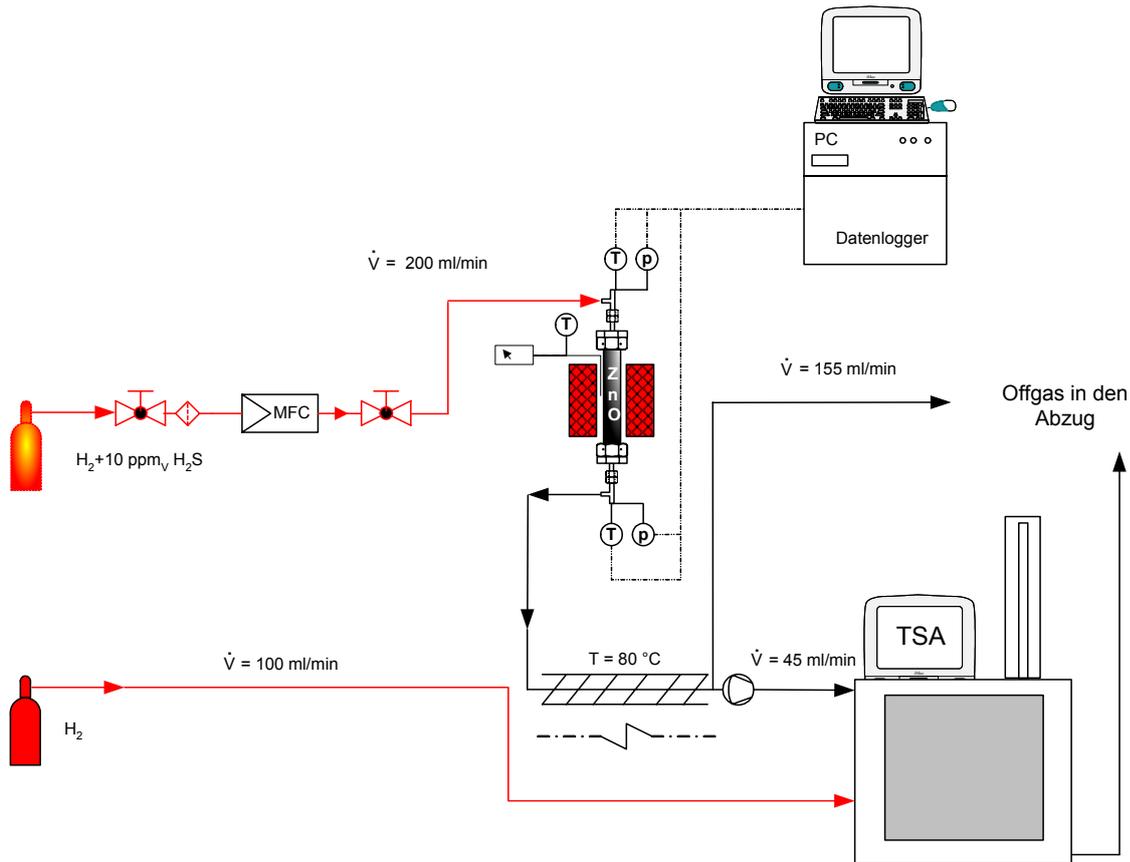


**Abb. 6-2:** ZnO in der eingesetzten zerkleinerten Form und der kommerziell erhältlichen Tablettenstruktur

Im Folgenden wird die Rückhaltgüte einer ZnO-Einheit, welche aus einem Reaktor und dem Adsorbens besteht, bei der vom Hersteller angegebenen Einsatztemperatur von  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht.

## 6.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsstand, Abb. 6-3, teilt sich in die Bereiche Gasversorgung, Reaktor mit ZnO und Messbereich auf.



**Abb. 6-3:** Schematische Darstellung des Versuchsstandes

Die Gasversorgung beinhaltet das zu vermessende Gas,  $H_2$  mit einer  $H_2S$ -Konzentration von 10 ppmv. Der Gasstrom wird dem Reaktor über einen MFC der Fa. *MKS Instruments GmbH* mit einem Volumenstrom von 200 ml/min zugeführt. Die Hauptkomponente des Versuchsstandes ist der Reaktor, welcher mit ZnO gefüllt ist. Der keramische Reaktor besitzt die Abmaße (250 x 19 x 2) mm, besteht wie die Reaktoren aus den vorherigen Untersuchungen aus Alsint der Fa. *W. Haldenwanger GmbH&Co. KG* und wird durch eine zweigeteilte Heizschale der Fa. *Watlow* (Heizleistung 450 W je Element) auf die zu untersuchende Temperatur von 200 °C geheizt und geregelt. Das für die Untersuchung der Rückhaltegüte verwendete Volumen beträgt 70 ml. Daraus resultiert nach Gleichung 2-8 eine Raumgeschwindigkeit von  $RG = 171 \text{ h}^{-1}$ . Die metallischen Anschlüsse an den Enden des Reaktors sind mit dem schwefelinerten *Sulfinert<sup>TM</sup>* der Fa. *Restek GmbH* beschichtet. Um die Ad- bzw. Desorption von Schwefel an den Leitungen zu vermeiden, sind diese wie in den Versuchen zuvor aus PTFE bzw. Teflon<sup>®</sup>. Das entschwefelte  $H_2$ -Gas kühlt, nachdem es den Reaktor verlässt, stark ab, so dass das Probengas über eine Heizleitung auf eine Temperatur von 80 °C temperiert wird. Nur wenn die Eingangsparameter Temperatur und Druck konstant gehalten werden, ist eine Gesamtschwefelmessung möglich, da sich bei Veränderung dieser beiden Parameter das Volumen verändert und somit auch die eingebrachte Schwefelkonzentration variiert. Druck und Temperatur werden am Eintritt und Austritt des Reaktors aufgenommen und über einen Datenlogger *LSB 36 III* der *LINSEiS Messgeräte GmbH* von einem PC mit Hilfe des Datenerfassungsprogramms *C.A.R.-Lab* aufgezeichnet. Ein Volumenstrom von 45 ml/min wird aus der Abgasleitung von einer PTFE-Membranpumpe angesaugt und in den TSA eingeleitet, wo die  $H_2S$ -Konzentration mittels Bleiazetatband bestimmt wird (Anhang 12.6).

## 6.2 Versuchsdurchführung

Die Güte des Rückhaltevermögens von ZnO ist bis dato nicht publiziert worden, da eine Bestimmung der Reinigungsleistung dieses Adsorbens auf Grund unzureichender Messtechnik nicht in dem relevanten einstelligen ppbv-Bereich möglich war. Für die Versuchsauswertung wurden drei Messreihen mit jeweils 36 Messpunkten aufgenommen und gegenübergestellt. Um eine Referenzmessreihe zu erhalten, werden zunächst mit dem TSA Messreihen ohne Probengas, nur mit hochreinem 6.0 Wasserstoff (99,99990 % H<sub>2</sub>) erstellt. Aus diesen Messreihen erhält man die sog. Nulllinie als das Nullniveau des TSA. Der Mittelwert des linearen Teilstückes der Messreihe liegt auf einem Niveau von 530 Counts. Eine detaillierte Erklärung der Funktionsweise des TSA ist in Anhang 12.6 aufgeführt.

## 6.3 Evaluierung der Experimente

In Abb. 6-2 sind die Messreihen der Schwefelkonzentration hinter dem ZnO-Reaktor sowie eine Nulllinie als Referenz in Counts aufgetragen. Eine Messreihe besteht aus 36 Messpunkten, die zu einer Kurve zusammengefasst wurden. Man erkennt den für die einzelnen Messreihen typischen ansteigenden Verlauf. Der Anstieg der gemessenen Counts erfolgt so lange, bis im TSA eine Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gas (Probengas, welches mit H<sub>2</sub> im Ofen bei einer Temperatur von 1.100 °C reagiert hat und aus dem Ofen des TSA austritt), dem Bleiazetat und der Feuchte im Produkt-Gas erfolgt. Hat sich das Gleichgewicht eingestellt, stabilisieren sich die Messwerte. Erst der stabilisierte Teil der Messreihe, der sich in einem Messbereichsband von  $\pm 250$  Counts befindetet, wird zur Auswertung herangezogen. Die Kalibrierung sowie die Nullpunktermittlung des TSA sind in Anhang 13.2 aufgeführt.

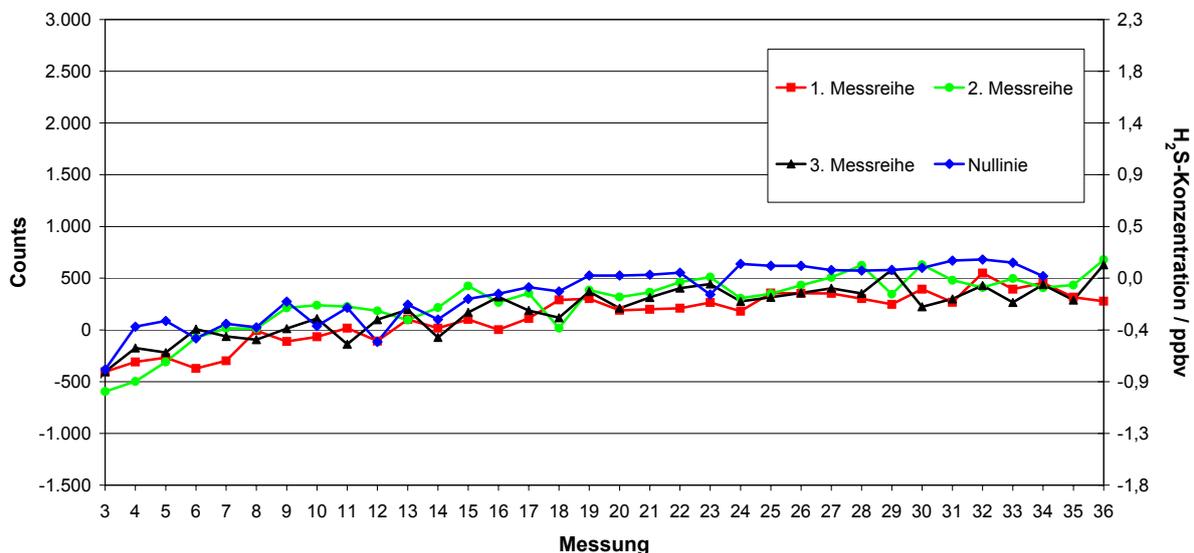
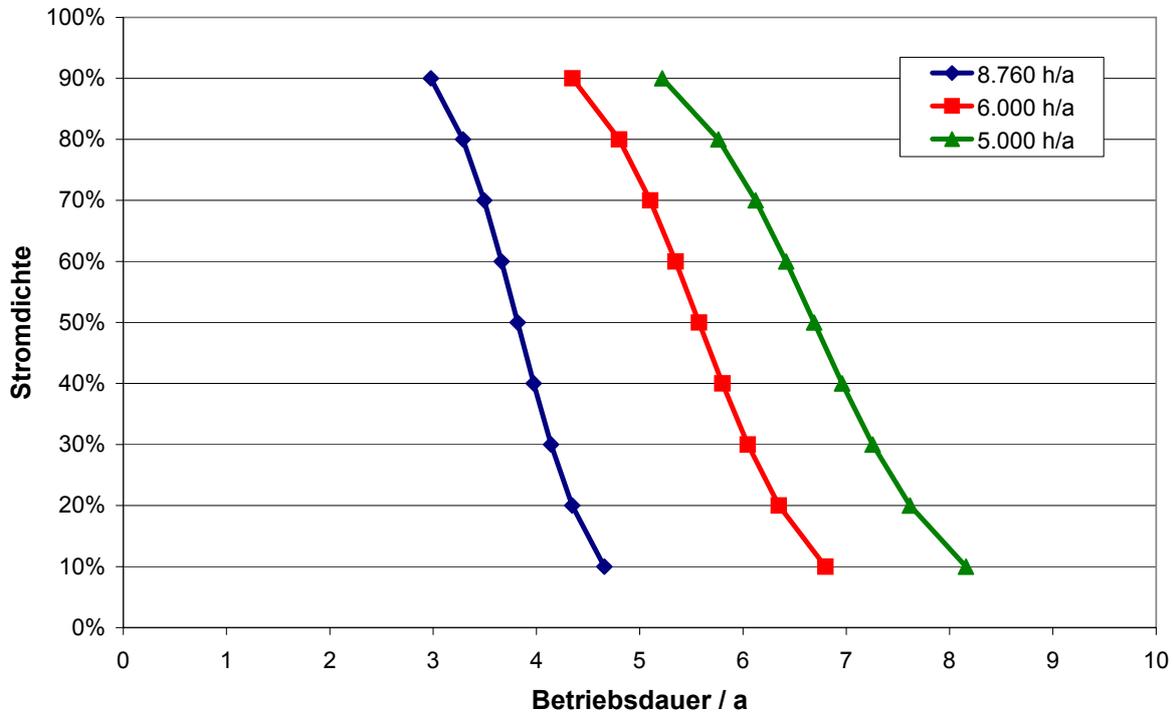


Abb. 6-4: H<sub>2</sub>S-Konzentration hinter einer ZnO-Einheit, bei einer Einsatztemperatur von 200 °C

Die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen der drei Messreihen liegen alle im nicht detektierbaren Bereich des TSA. Die mindestdetektierbare Konzentration des TSA beträgt 0,5 ppbv, so dass die Aussage getroffen wird, dass die H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas hinter dem ZnO-Reaktor bei RG = 171 h<sup>-1</sup> als Gesamtschwefelkonzentration **weniger als 0,5 ppbv** beträgt.

Um der Fragestellung gerecht zu werden, wie lange eine PEMFC mit einer Eintrittskonzent-

ration von  $< 0,5$  ppbv  $\text{H}_2\text{S}$  betrieben werden kann, wird die Konzentration der Detektionsgrenze des TSA von  $0,5$  ppbv  $\text{H}_2\text{S}$  in das zuvor beschriebene physikalische Modell (Gleichung 5-17 in Verbindung mit Gleichung 5-18) eingesetzt. Dabei werden drei unterschiedliche Einsatzzeiten pro Jahr der PEMFC betrachtet. Abb. 6-5 zeigt das Ergebnis der PEMFC Lebensdauerberechnung bezogen auf die prozentuale Stromdichte.



**Abb. 6-5:** Lebensdauerberechnung der PEMFC bei  $0,5$  ppbv  $\text{H}_2\text{S}$  im Brenngas

Die blaue Funktion in Abb. 6-5 beschreibt die Betriebsdauer der PEMFC bei einer Einsatzzeit von  $8.760$  h/a. Es ist zu erkennen, dass eine Stromdichte-Degradation von  $100$  auf  $90\%$  nach drei Jahren erfolgt. Bei Verminderung der Einsatzzeit auf  $6.000$  h/a (rote Funktion) kann bei gleicher Degradationsstufe eine Betriebsdauer von  $4,3$  Jahren und bei  $5.000$  h/a Einsatzzeit (grüne Funktion) eine Betriebsdauer von  $5,2$  Jahren erfolgen.

Da die Eingangskonzentration an  $\text{H}_2\text{S}$  geringer als  $0,5$  ppbv ist, kann von einer längeren Betriebsdauer der PEMFC bei den jeweiligen Einsatzzeiten pro Jahr ausgegangen werden.



## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit leistet einen Anteil zur Weiterentwicklung von Brennstoffzellen-Gesamtsystemen. Dabei richtet sich die Weiterentwicklung im Speziellen auf die Thematik der Wasserstofferzeugung durch zwangsläufig schwefelbelastete Kohlenwasserstoffe in einem Katalytischen Cracker und die Auswirkungen durch Schwefelvergiftung, welche sich letztendlich in einer PEMFC zeigen.

Um die Auswirkungen von Schwefelverbindungen auf ein Gesamtsystem sichtbar zu machen, wurden zunächst durch eine Simulation das Konzentrationsverhalten sowie die Reaktionsprodukte von einer Vielzahl von Schwefelkomponenten, welche in flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Diesel, vorhanden sein können, nach dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet. Dabei zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt von allen Schwefelverbindungen in einer  $H_2$ -Atmosphäre  $H_2S$  ist. Weiter wurde deutlich, dass eine Teilchenzunahme, welche durch Crack-Vorgänge der höheren Kohlenwasserstoffe in niedrigere Verbindungen bei Temperaturerhöhung entsteht, eine Verminderung der volumenspezifischen Konzentration des Reaktionsprodukts  $H_2S$  hinter dem Crack-Reaktor bewirkt. Bei einer Edukt-Konzentration von 7,6 ppmw Schwefelverbindungen ergab sich bei einer Crack-Temperatur von  $920\text{ °C}$  im Produktgas eine  $H_2S$ -Konzentration von 615 ppbv. Des Weiteren wurde die Simulation eines Gesamtsystems erstellt. Durch die Simulation mit einem Diesel-Ersatzstoff, welcher aus 25 verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen und einer Schwefelverbindung (DBT) besteht, konnte ein theoretisch erreichbarer elektrischer Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 14\%$  und ein thermischer Wirkungsgrad von  $\eta_{th} = 86\%$  berechnet werden. Durch eine verfahrenstechnische Änderung des Gesamtsystems, durch Verwendung von Wasser für die Regenerierung der Kohlenstoffablagerung sowie durch Implementierung weiterer Reaktormodule, welche für eine CO-Shift-Reaktion benötigt werden, konnte eine Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades auf  $\eta_{el} = 37\%$  und damit ein thermischer Wirkungsgrad von  $\eta_{th} = 63\%$  erzielt werden. Bei beiden Gesamtsystem-Variationen ergab die Simulation, dass im Produktgas des KC, welches in die PEMFC geleitet wird, die Komponente  $H_2S$  enthalten ist.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Ermittlung des Einflusses von Schwefelverbindungen, insbesondere DBT, auf das Katalytische Cracker-Gesamtsystem. Aus diesem Grunde wurde zuerst der Einfluss von DBT im Katalytischen Cracker untersucht. Dabei wurde zunächst die Stabilität der für die folgenden Versuche verwendeten Edelmetallkatalysatoren auf die Cracker-Betriebstemperatur hin vermessen. Die Edelmetallkatalysatoren wurden vor der Vermessung der aktiven Oberfläche 5 h einer Temperatur von  $920\text{ °C}$  ausgesetzt. Dabei ergab sich, dass die Edelmetallkatalysatoren mit den jeweiligen Aktivkomponenten Palladium, Platin und der Mischung der beiden Edelmetalle Palladium-Platin im Verhältnis 2 : 1 eine Degradation der aktiven Oberfläche aufweisen, welche nahezu, bei allen drei verwendeten Katalysatortypen, die gleiche aktive Fläche trotz unterschiedlicher Beladung der Aktivkomponenten erkennen lassen. Die aktive Katalysatoroberfläche beträgt:

- beim Pd-Katalysator:  $0,0525\text{ m}^2/\text{g}$ ,
- beim Pt-Katalysator:  $0,05997\text{ m}^2/\text{g}$ ,
- beim Pd-Pt-Katalysator:  $0,0566\text{ m}^2/\text{g}$ .

Durch Vermessung der Massenzunahme an den drei unterschiedlichen Edelmetallkatalysato-

ren bei unterschiedlich hoher Konzentration an DBT im Dieselkraftstoff sowie einer schwefelfreien Referenzlösung, Decalin, in einer thermografischen Magnetschwebewaage konnte mit den zuvor ermittelten aktiven Katalysatoroberflächen ein mathematisches Modell erstellt werden, welches die Reaktionsgeschwindigkeit und somit die Aktivität der Katalysatoren bei Schwefeleinfluss beschreibt. Dabei ergab sich, dass Schwefelkomponenten, wie DBT, bei allen untersuchten Edelmetallkatalysatoren **Einfluss auf die Aktivität** ausüben, wobei der **Pt-Katalysator** die **höchste Aktivität** bei allen Konzentrationen von DBT im Diesel zeigt. Des Weiteren zeigt sich, dass die Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Pd und Pd-Pt eine eindeutige Trennung der unterschiedlichen DBT-Konzentrationen zeigen, wobei eine Erhöhung der Aktivität mit steigendem DBT-Gehalt gemessen wurde. Einzig beim Pt-Katalysator mit DBT-Konzentration > 50 ppmw im flüssigen Kohlenwasserstoff ist keine Erhöhung der Aktivität durch Steigerung des DBT-Gehalts gemessen worden. Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass beim Katalytischen Cracken von flüssigen Kohlenwasserstoffen eine geringe Konzentration an Schwefelverbindungen förderlich für die Aktivität bei allen eingesetzten Edelmetallen ist.

Als nächster Arbeitsschritt wurde der Einfluss von Schwefelverbindungen, im Speziellen DBT, auf die H<sub>2</sub>-Selektivität der drei zuvor verwendeten unterschiedlichen Aktivkomponenten untersucht, mit dem Ergebnis, dass der **Pd-Katalysator** die **höchste H<sub>2</sub>-Selektivität** bei allen eingesetzten Schwefelkonzentrationen zeigt. Dabei wurde mit dem Pd-Katalysator bei einer Konzentration von 7,6 ppmw an Schwefelverbindungen eine maximale H<sub>2</sub>-Konzentration von 88 % erreicht. Bei zunehmendem Schwefelgehalt sinkt bei allen verwendeten Katalysatoren die H<sub>2</sub>-Selektivität. Bei der Untersuchung von Decalin auf die H<sub>2</sub>-Selektivität zeigte sich, dass der Bimetallkatalysator die höchste H<sub>2</sub>-Selektivität aufweist. Die Monokatalysatoren zeigen eine ähnliche H<sub>2</sub>-Selektivität. Da es sich aber um einen synthetischen schwefelfreien Referenzstoff handelt, ist die Relevanz nicht so hoch einzustufen wie bei dem realen Dieselkraftstoff.

Auf Grund der von HAGEN angegebenen Prioritäten der Charakteristika für Katalysatoren (Selektivität > Stabilität > Aktivität) haben die Untersuchungen über den Einfluss von Schwefel in Diesel gezeigt, dass der **Pd-Katalysator am geeignetsten** ist, um höhere Kohlenwasserstoffe mit Schwefelkomponenten wie DBT für die Wasserstoffherzeugung im Katalytischen Cracker einzusetzen.

Des Weiteren wurde das Produktgas chromatographisch auf Schwefelverbindungen untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse der Simulation insofern bestätigt, dass als **einziges Schwefelprodukt H<sub>2</sub>S** detektiert werden konnte. Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, dass ein Teil des Reaktionsproduktes H<sub>2</sub>S trotz der Temperaturen von 920 °C auf dem Edelmetallkatalysator des Katalytischen Crackers verbleibt, was dazu führt, dass eine niedrigere Konzentration in die anschließende PEMFC gelangt als zuvor in der Gesamtsimulation berechnet wurde.

Da sich im realen Betrieb H<sub>2</sub>S im Brenngas der PEMFC befindet, wurde der **Einfluss von H<sub>2</sub>S** auf die Strom-Spannungscharakteristik einer **Niedertemperatur-Brennstoffzelle** untersucht. Dazu wurde eine PEMFC mit unterschiedlichen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Brenngas beaufschlagt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass Schwefelwasserstoff den Anodenkatalysator **irreversibel beschädigt**. Die Höhe der H<sub>2</sub>S-Konzentration im Brenngas wirkt sich nur auf die Lebensdauer einer MEA aus. Selbst kleinste H<sub>2</sub>S-Konzentrationen von

0,5 ppmv führen zu irreversiblen Schädigungen.

Um Aussagen über nicht gemessene Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{S}$  im Brenngas bei der verwendeten Niedertemperaturbrennstoffzelle machen zu können, wurde ein Berechnungs-Modell erstellt. Dabei ist darauf zu achten, dass es bei Grenzflächenprozessen zu Überlagerungen von Transport- und chemischen Prozessen kommt, da diese bei unterschiedlicher Zeitabhängigkeit stattfinden. Vorteil des erstellten Modells ist, dass alle berechneten Stromdichten bei jeder  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Brenngas durch die gleiche Parametrisierung beschrieben werden können. Möchte man das mathematische Modell auf andere Brennstoffzellen mit anderen Membrantypen und Membranflächen übertragen, sollten in einer weiterführenden Arbeit die Transportprozesse an MEAs sowie das katalytische Verhalten von  $\text{H}_2\text{S}$ -vergifteten Anodenkatalysatoren auf  $\text{H}_2$  untersucht werden, um das Modell weiter an die Realität anzupassen. Das erstellte mathematische und physikalische Modell stellt ein wichtiges Werkzeug für weiterführende Untersuchungen im Bereich dieser Thematik dar.

Da die Untersuchungen an der PEMFC zum Einfluss von  $\text{H}_2\text{S}$  gezeigt haben, dass es sich um eine irreversible Schädigung handelt, wurde abschließend eine Entschwefelungseinheit mit  $\text{ZnO}$  charakterisiert, um so der Brennstoffzelle eine höhere Lebensdauer zu ermöglichen. Dabei wurde die verwendete Entschwefelungseinheit mit einer Konzentration von 10 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt. Das Ergebnis der Untersuchung ist, dass durch die verwendete  $\text{ZnO}$ -Einheit im trockenen Produktgas des Katalytischen Crackers eine  **$\text{H}_2\text{S}$ -Reinheit** von **< 0,5 ppbv** erreicht wird. Untersuchungen zur Kapazität wurden nicht durchgeführt.

Um die Lebensdauer einer PEMFC einzuschätzen, wird die Detektionsgrenze des TSA von 0,5 ppbv  $\text{H}_2\text{S}$  in das erstellte physikalische Modell eingesetzt. Bei unterschiedlichen Einsatzzeiten der PEMFC pro Jahr konnte so die Betriebsdauer bis zum Erreichen einer prozentualen Stromdichte zwischen 100 und 10 % bestimmt werden. Bei einer Stromdichte-Degradation von 100 auf 90 % wird eine Betriebsdauer von 3 Jahren bei einer Einsatzzeit von 8.760 h/a errechnet. Durch Verminderung der Einsatzzeit auf 6.000 h/a erhöht sich die Betriebsdauer der PEMFC auf 4,3 Jahre. Wird die PEMFC mit einer Einsatzzeit von 5.000 h/a betrieben, kann bei gleicher Degradationsstufe eine Betriebsdauer von 5,2 Jahren erzielt werden. Da die gemessenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen geringer sind als die Detektionsgrenze des TSA, kann von einer längeren Betriebsdauer bei den jeweiligen Einsatzzeiten pro Jahr ausgegangen werden.

Die vorliegende Arbeit zeigte, dass die Wasserstofferzeugung mittels Katalytischem Cracker mit höheren Kohlenwasserstoffen wie Diesel möglich ist und dass Schwefel, welcher im Kohlenwasserstoff in gebundener Form vorliegt, Einfluss auf das Gesamtsystem nimmt. Dabei zeigte sich ein Dualismus zwischen dem Katalytischen Cracker und der PEMFC. Geringe Schwefelkonzentrationen im Diesel zeigen eine Steigerung der Aktivität aller eingesetzten Edelmetallkatalysatoren und verbessern in geringen Konzentrationen die  $\text{H}_2$ -Selektivität am Pd-Katalysator im KC, verursachen aber letztendlich einen irreversiblen Schaden in der PEMFC.

Darüber hinaus bietet die abschließende Charakterisierung einer Entschwefelungseinheit wichtige Erkenntnisse, welche für nachfolgende Arbeiten in dieser Thematik sowie für Bestimmung der Lebensdauer von Brennstoffzellen-Gesamtsystemen eingesetzt werden kann.



## 8 Literaturverzeichnis

- [AH-SI-97]**      **A. F. AHLSTRÖM-SILVERSAND ET AL.**  
*Combustion of Methane over a Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst, Catalyst Activity and Stability*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Applied Catalysis, Vol. 153, pp. 157-175, 1997
- [AMPH-98]**      **J. C. AMPHLETT ET AL.**  
*Simulation of a 250 kW Diesel Fuel Processor/PEM Fuel Cell System*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Power Sources, Vol. 71, pp. 179-184, 1998
- [BA-HO-RE-92]**    **M. BAERNS, H. HOFFMANN, A. RENKEN**  
*Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie*  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992
- [BEGU-01]**      **B. BEGUIN ET AL.**  
*Stabilisation of Alumina towards Thermal Sintering by Silicon Addition*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Catalysis, Volume 127, pp. 595-604, 2001
- [BIHA-02]**      **L. L. BIHAN, ET AL.**  
*FUEL 81*  
Elsevier Science Ltd, 491–494, 2002
- [BIMS-02]**      **3. BIMSCHV**  
*Verordnung über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Kraft- oder Brennstoffe*  
GolnForum Umweltrecht, Schwefelgehalt von Kraftstoffen, BGB1 I, Nr. 41, 2002
- [BRAN-02]**      **H. BRANDT**  
*Untersuchungen zur Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen für katalytische Wasserstofferzeugungsverfahren*  
Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2002
- [BRÖT-75]**      **W. BRÖTZ**  
*Grundriss der chemischen Reaktionstechnik*  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975
- [BURT-01]**      **P. BURTIN ET AL.**  
*Influence of Surface Area and Additives on the Thermal Stability of Transition Alumina Catalyst Supports*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Applied Catalysis, Vol. 34, pp. 239–254, 2001
- [DA-EL-83]**      **K. DALLMANN, H. ELSTER**  
*Einführung in die höhere Mathematik 3*  
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1983

- [DGMK-02]**      **DGMK - DEUTSCHE WISSENSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT FÜR ERDÖL, ERDGAS UND KOHLE E.V.**  
*Zusammensetzung von Dieselmotoren aus deutschen Raffinerien*  
Forschungsbericht 583, Hamburg, 2002
- [Do-WE-76]**      **I. L. DODGSON, D. E. WEBSTER**  
*Preparation of Catalysts*  
Elsevier Science Ltd, 279-289, 1976
- [ERDO-03]**      **ERDÖL-VEREINIGUNG, ZEITSCHRIFT EV-INSIDER**  
*Weniger Luftschadstoffe dank schwefelfreier Treibstoffe*  
Erdöl-Vereinigung, Zürich, 2003
- [EURO-98]**      **EUROVECTOR INSTRUMENT & SOFTWARE**  
*User Guide Euro EA*  
EuroVector instrument & software, Toronto, 1998
- [FUJI-01]**      **T. FUJIKATA ET AL.**  
*Kinetic behaviour of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-aluminium-supported bimetallic Pt-Pd-catalysts*  
Elsevier Science Ltd, Journal Applied of Catalysis, Vol. 205, pp. 71 – 77, 2001
- [HAGE-96]**      **J. HAGEN**  
*Technische Katalyse*  
VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1996
- [HA-VI-98]**      **C. H. HAMANN, W. VIELSTICH**  
*Elektrochemie*  
WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, Toronto, 3. Auflage, 1998
- [HOBR-02]**      **HOBRÉ INSTRUMENTS BV**  
*Total Sulfur/H<sub>2</sub>S Analyser, User Guide*  
Thermo Onix, North Velasco, USA, 2002
- [HU-01]**      **L. HU ET AL.**  
*Strong effect of transitional metals on the sulphur-resistance of Pd/HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for aromatics hydrogenation*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Molecular Catalysis, Vol. 171, pp. 169–179, 2001
- [JANT-60]**      **F. JANTSCH**  
*Kraftstoff-Handbuch*  
Franckh Verlag, Stuttgart, 6. Auflage, 1960
- [JAS-03]**      **JAS**  
*Schwefelkomponenten im Diesel*  
JAS-GmbH, 2003
- [JEBE-03]**      **N. JEBENS**  
*Untersuchungen zur Kohlenstoffabscheidung und Schwefeladsorption an Edelmetallkatalysatoren bei unterschiedlich schwefelbelastetem Diesel mittels eines Thermogravimetrie-Teststandes*  
Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2003

- [KALK-98]**      **T. KALK**  
*Catalytic Cracking of Propane for Hydrogen Production for PEM Fuel Cells*  
Fuel Cell Seminar, Abstract-Library, Palm Springs, USA, 1998
- [KALK-00]**      **T. KALK**  
*Cracking of Hydrocarbons to Produce Hydrogen for PEM Fuel Cells*  
Fuel Cell Seminar, Abstract-Library, Oregon, USA, 2000
- [KEIL-99]**      **F. KEIL**  
*Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
- [KOPA-99]**      **J. P. KOPASZ ET AL.**  
*Effects of Gasoline Components on Fuel Processing and Implications for Fuel Cell Fuels*  
Fuel Cell Seminar, Abstract-Library, Palm Springs, USA, 1999
- [LA-DI-03]**      **J. LARMINE, A. DICKS**  
*Fuel Cell Systems Explained*  
WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003
- [LE-MA-RO-01]**      **K. LEDJEFF-HEY, F. MAHLENDORF, J. ROES**  
*Brennstoffzellen, Entwicklung – Technologie – Anwendung*  
C.F. Müller Verlag, Hüthing GmbH, Heidelberg, 2. Auflage, 2001
- [LEDJ-95]**      **K. LEDJEFF-HEY**  
*Brennstoffzellen*  
C.F. Müller Verlag, Hüthing GmbH, Heidelberg, 1995
- [MUCH-76]**      **I. P. MUCHLENOV**  
*Technologie der Katalysatoren*  
DVG, Leipzig, 1976
- [MYUN-97]**      **S. W. MYUNG ET AL.**  
*Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Mercaptan Odorants in Liquefied Petroleum Gas and Liquefied Natural Gas*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Chromatography A, Vol. 791, pp. 367-370, 1997
- [NY-WI-96]**      **NYLEN WIGREN**  
*Einführung in die Stöchiometrie*  
Steinkopf Verlag, Darmstadt, 19. Auflage, 1996
- [OTTO-00]**      **M. OTTO**  
*Analytische Chemie*  
WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000
- [OU-WI-85]**      **J. OUDAR, H. WIESE**  
*Deactivation and Poisoning of Catalysts*  
Dekker Verlag, New York, 1985
- [ÖSR-04]**      **DIE ÖKOLOGISCHE STEUERREFORM**  
*Einstieg, Fortführung und Fortentwicklung zur Ökologischen Finanzreform*  
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2004

- [PETT-00]**      **L. J. PETTERSSON ET AL.**  
*State of the Art of Multi-Fuel Reformer for Fuel Cell Vehicles*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 243-264,  
2000
- [POIR-97]**      **M. P. POIRIER ET AL.**  
*Catalytic Decomposition of Natural Gas to Hydrogen for Fuel Cell Appli-  
cations*  
Elsevier Science Ltd, Journal of Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 4, pp.  
429-433, 1997
- [QUAN-99]**      **QUANTACHROM PARTIKELMESSTECHNIK**  
*Betriebsanleitung Autosorb<sup>®</sup>-1-C*  
Quantachrom GmbH, 1999
- [REFE-01]**      **REFERAT IV A1**  
*Entwicklung der Mineralölsteuersätze für Benzin und Diesel in der Bun-  
desrepublik Deutschland*  
Bundesministerium der Finanzen, Berlin, 2001
- [RUBO-98]**      **RUBOTHERM**  
*Bedienungsanleitung Magnetschwebewaage*  
Rubotherm Präzisionstechnik GmbH, Bochum, 1998
- [SCHR-90]**      **W. SCHRÖTER**  
*Taschenbuch der Chemie*  
Harri Deutsch Verlag, 14. verbesserte Auflage, 1990
- [SMIT-03]**      **D. SMITH ET AL.**  
*Instrument and Sampling Equipment Passivation to Meet Current De-  
mands for Low-Level Sulfur*  
Restek Corp., 2003
- [SPIE-03]**      **C. SPIEKER**  
*Untersuchungen zur Tiefenentschwefelung von Erdgas als Wasserstoff-  
träger für die Wasserstofferzeugung in Brennstoffzellensystemen*  
Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2003
- [WINK-02]**      **W. WINKLER**  
*Brennstoffzellenanlagen*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002
- [WE-AS-81]**      **R.C. WEAST, M. J. ASTLE**  
*Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, Inc., Second Printing, New York, 1981
- [WEDL-87]**      **G. WEDLER**  
*Lehrbuch der physikalischen Chemie*  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, 1987
- [Wöst-01]**      **DIGAMIX GASMISCHPUMPE**  
*Betriebshandbuch Typ M300/a und 5KA 27/7-36/7*  
Wösthoff Messtechnik GmbH, Bochum, 2001

[YASU-99]

**H. YASUDA ET AL.**

*Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation*

Elsevier Science Ltd, Catalysis Today, Volume 50, 1, pp. 63–71, 1999



## 9 Verzeichnis der Internet-Literaturquellen

- [AraF-04]**      **ARAL FORSCHUNG**  
*Schwefelgehalt im Diesel*  
<http://www.aral-forschung.de>, 2004
- [BANK-04]**      **BANK-ELECTRONIC**  
*Wenking Potentiostaten*  
<http://www.bank-ic.de/support/de/faq.general.de.html>
- [NGO-04]**      **INTERNET ZEITUNG FÜR DEUTSCHLAND**  
*Endlich schwefelfreier Normalsprit an den Tankstellen*  
<http://www.ngo-online.de/>
- [Mwv-03]**      **MINERALÖLWIRTSCHAFTSVERBAND**  
*Association of the German Petroleum Industry*  
<http://www.mwv.de>
- [SVME-03]**      **SWISS PROCUREMENT FORUM**  
*Eigenschaften und industrielle Anwendungen von Edelmetallen*  
<http://www.svme.ch>
- [TUM-05]**      **TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN**  
*Grundlagen Brennstoffzelle*  
[http://www1.physik.tu-muenchen.de/lehrstuehle/E19/th\\_eu\\_bzg.html](http://www1.physik.tu-muenchen.de/lehrstuehle/E19/th_eu_bzg.html)
- [WIKI-DIE-05]**      **WIKIPEDIA**  
*Diesekraftstoff*  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Diesekraftstoff>



## 10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Entwicklung der Schwefelgrenze für Dieseldieselkraftstoffe [Mwv-03] .....	4
Abb. 2-1: Verteilung der <i>n</i> -Paraffine nach der C-Atomzahl in g/100g [DGMK-02].....	9
Abb. 2-2: Mögliche Haupt-Schwefelverbindungen im Dieseldieselkraftstoff [JAS-03].....	10
Abb. 2-3: Gaschromatogramm Dieseldieselmessung, aufgenommen mit dem GC/MS.....	11
Abb. 2-4: Teilschritte 1 bis 7 der heterogenen Katalyse .....	13
Abb. 2-5: Änderung der Geschwindigkeitskonstanten <i>k</i> über der Zeit durch Schwefel- Vergiftung [MUCH-76].....	19
Abb. 2-6: Fließschema Katalytischer Cracker-Gesamtsystem.....	22
Abb. 2-7: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.....	25
Abb. 2-8: Elektroosmotischer Wassertransport in der Membran einer PEMFC [HA-VI-98] ....	26
Abb. 2-9: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve [LE-MA-RO-01] .....	31
Abb. 2-10: Konzentrationsverteilung in Elektrolyten [HA-VI-98] .....	34
Abb. 3-1: Fließschema der Sensitivitätssimulation.....	39
Abb. 3-2: Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei $p_{\text{abs.}} = 1,013 \text{ bar}$ .....	39
Abb. 3-3: Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei $p_{\text{abs.}} = 1,013 \text{ bar}$ und verschiedenen DBT-Konzentrationen im Edukt.....	40
Abb. 3-4: Darstellung der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Schwefel- komponenten im Edukt.....	41
Abb. 3-5: Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei $T = 920 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	42
Abb. 3-6: Gleichgewichtskonzentrationen im Produktgas bei $T = 920 \text{ }^\circ\text{C}$ , $p_{\text{abs.}} = 1,013 \text{ bar}$ und zunehmendem DBT-Molenstrom.....	43
Abb. 3-7: Fließschema des KC-Gesamtsystems mit Luftregenerierung .....	44
Abb. 3-8: Fließschema des modifizierten KC-Gesamtsystems mit Wasserregenerierung.....	47
Abb. 4-1: Fotografische Darstellung der verwendeten Edelmetall-Katalysatoren .....	54
Abb. 4-2: Degradation der aktiven Oberflächen von Edelmetallkatalysatoren bei KC- Einsatz-Temperatur .....	56
Abb. 4-3: Standardabweichungen der Degradation an der aktiven Oberflächen von Edelmetallkatalysatoren .....	57
Abb. 4-4: Fließschema des Versuchsstandes .....	58
Abb. 4-5: Anordnung der Probe innerhalb des Reaktors (Größen sind nicht maßstabsgerecht).....	60
Abb. 4-6: Messung zur Ermittlung der optimalen Einsatz-Crack-Zeit.....	63
Abb. 4-7: Darstellung der korrigierten Gewichts-differenz bei vier Crack- und Regenerierungs-Zyklen beim Pd- Katalysator mit Decalin .....	64
Abb. 4-8: Einteilung der Bereiche bei einem Crack- und Regenerier-Zyklus am Beispiel der 3. Messung am Pd-Katalysator mit Decalin.....	65
Abb. 4-9: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pd-Katalysator .....	69
Abb. 4-10: Berechnete Massenzunahme am Pd-Katalysator .....	70
Abb. 4-11: Reaktionsgeschwindigkeit $r(t)$ am Pd-Katalysator für alle verwendeten S- Konzentrationen .....	71
Abb. 4-12: Darstellung der Aktivität am Pd-Katalysator für alle verwendeten S-	

Konzentrationen .....	72
Abb. 4-13: Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Messreihen am Pd-Katalysator .....	73
Abb. 4-14: Darstellung der Standardabweichung der Messungen am Pd-Katalysator ohne Zeitverschiebung .....	73
Abb. 4-15: Berechnete Massenzunahme am Pt-Katalysator .....	74
Abb. 4-16: Aktivität am Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen.....	75
Abb. 4-17: Berechnete Massenzunahme am Pd-Pt-Katalysator .....	76
Abb. 4-18: Aktivität am Pd-Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen .....	77
Abb. 4-19: Gegenüberstellung der maximal gemessenen Massenzunahmen der Katalysatoren.....	78
Abb. 4-20: Gegenüberstellung der ermittelten Proportionalitätsfaktoren $k_1$ .....	79
Abb. 4-21: Gegenüberstellung der ermittelten Proportionalitätsfaktoren $k_2$ .....	80
Abb. 4-22: Gegenüberstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Katalysatoren.....	81
Abb. 4-23: Gegenüberstellung der Aktivität bei den drei verwendeten Edelmetallkatalysatoren .....	82
Abb. 4-24: Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pd-Katalysator.....	83
Abb. 4-25: Darstellung des maximal möglichen Fehlers bezogen auf die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit .....	85
Abb. 4-26: Fließschema des Katalytischen Cracker-Versuchsstandes .....	87
Abb. 4-27: Anordnung der Reaktoreinbauten am Katalytischen Cracker (Größen nicht maßstabsgerecht).....	89
Abb. 4-28: Katalytisches Cracken von 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel, Pd-Katalysator .....	91
Abb. 4-29: Thermisches Cracken mit 7,6 ppmw schwefelhaltigem Diesel .....	92
Abb. 4-30: Regenerierung mit 16 % $O_2$ , nach dem Cracken von 7,6 ppmw schwefelhaltigen Diesel am Pd- Katalysator .....	93
Abb. 4-31: Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel.....	94
Abb. 4-32: Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator bei halbiertem Diesel-Volumenstrom mit 7,6 ppmw S .....	95
Abb. 4-33: Prozentuale Standardabweichung der $H_2$ -Selektivität am Pd-Katalysator .....	96
Abb. 4-34: Absolute Standardabweichung der $H_2$ -Selektivität am Pd-Katalysator .....	96
Abb. 4-35: Wasserstoffproduktion am Pt-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel.....	97
Abb. 4-36: Wasserstoffproduktion am Pd-Pt-Katalysator bei unterschiedlicher Schwefelbelastung im Diesel.....	98
Abb. 4-37: Gegenüberstellung der Katalysatoren in Bezug auf die maximale Wasserstoffbildung .....	100
Abb. 4-38: Wasserstoffproduktion am Pd-Katalysator mit verschiedenen DBT-Gehalten im Diesel .....	101
Abb. 4-39: Chromatogramm der Schwefelkomponenten im Produktgas mit Diesel mit 7,6 ppmw DBT (blau) bei Einsatz eines Pd-Katalysators, Vergleichspeak: 1 ppmv $H_2S$ (grün), 1 ppmv COS (rot) .....	102

Abb. 4-40: H <sub>2</sub> S-Bildung während des Katalytischen Crackens mit 0,2 Gew.% Schwefel im Diesel .....	103
Abb. 4-41: GC-Analyse der Produktgase auf S-Komponenten bei der Pd-Katalysatorregenerierung mit Luft nach dem Cracken mit 0,2 % schwefelhaltigem Diesel.....	104
Abb. 5-1: Schematische Darstellung des Versuchsstandes.....	108
Abb. 5-2: PEMFC, verwendeter Einzeller für Versuchsanlage.....	109
Abb. 5-3: REM-Aufnahme einer konventionellen MEA .....	112
Abb. 5-4: Leistungsabfall der PEMFC bei unterschiedlicher H <sub>2</sub> S-Belastung im zugeführten H <sub>2</sub> .....	112
Abb. 5-5: Strom-Spannungskurve vor und nach der Kontaminierung der MEA mit H <sub>2</sub> S .....	114
Abb. 5-6: Strom-Spannungskurve vor und nach der Reinigungsmaßnahme der MEA .....	114
Abb. 5-7: Gegenüberstellung der H <sub>2</sub> S-Offgaskonzentration bezogen auf die Eintrittskonzentration mit den generierten Stromdichten bei 1 ppmv H <sub>2</sub> S im Brenngas .....	116
Abb. 5-8: Schematische Darstellung der Anoden-Katalysatorfläche der PEMFC .....	116
Abb. 5-9: Berechnete Degradationskurven .....	119
Abb. 5-10: Abhängigkeit von 1/τ auf die H <sub>2</sub> S-Konzentration c im Brenngas der PEMFC.....	120
Abb. 5-11: Gegenüberstellung der berechneten zu den generierten Stromdichten .....	121
Abb. 6-1: Anordnung der verschiedenen Entschwefelungen im System Katalytischer Cracker mit PEMFC .....	123
Abb. 6-2: ZnO in der eingesetzten zerkleinerten Form und der kommerziell erhältlichen Tablettenstruktur .....	124
Abb. 6-3: Schematische Darstellung des Versuchsstandes.....	125
Abb. 6-4: H <sub>2</sub> S-Konzentration hinter einer ZnO-Einheit, bei einer Einsatztemperatur von 200 °C .....	126
Abb. 6-5: Lebensdauerberechnung der PEMFC bei 0,5 ppbv H <sub>2</sub> S im Brenngas .....	127
Abb. 12-1: GC/MS der Fa. <i>Agilent Technologies</i> .....	150
Abb. 12-2: Elementaranalyse-Messgerät <i>Euro EA</i> .....	150
Abb. 12-3: Autosorb <sup>®</sup> -1-C .....	151
Abb. 12-4: Thermo-Magnetschwebewaage mit Funktionsschema [RUBO-98] .....	153
Abb. 12-5: Darstellung der verwendeten Komponenten innerhalb der Messzelle [JEBE-03] .....	154
Abb. 12-6: Querschnitt des inneren Quarzglasrohres zur Dieselzuführung.....	155
Abb. 12-7: Darstellung der verschiedenen Positionen des Permanent-Magneten im Messraum [RUBO-98] .....	156
Abb. 12-8: GC <i>CP 9001</i> der Fa. <i>Chrompack Varian GmbH</i> .....	157
Abb. 12-9: Schematische Darstellung des <i>CP 9001</i> [BRAN-02].....	157
Abb. 12-10: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Injektionsventils [BRAN-02] .....	158
Abb. 12-11: Elutionstechnik [BRAN-02] .....	159
Abb. 12-12: Schematische Funktionsweise von Säulen [BRAN-02].....	160
Abb. 12-13: Funktionsschema FPD [BRAN-02].....	160

Abb. 12-14: Total-Sulfur-Analyser (TSA) .....	161
Abb. 12-15: Funktionsschema TSA für gasförmige Analysen .....	161
Abb. 12-16: Darstellung der Counts und der von der Photodiode gemessenen Spannung während des Verlaufs einer Messreihe [SPIE-03].....	163
Abb. 12-17: Nulllinie des TSA während des Betriebs nur mit Wasserstoff [SPIE-02].....	164
Abb. 12-18: Potentiostat <i>HP 88-50</i> .....	164
Abb. 12-19: MFC der Fa. <i>MKS Instruments GmbH</i> .....	165
Abb. 12-20: Messprinzip MFC.....	165
Abb. 12-21: <i>Liqui-Flow</i> <sup>®</sup> .....	166
Abb. 12-22: Messprinzip des <i>Liqui-Flow</i> <sup>®</sup> .....	167
Abb. 12-23: Vielfachgasflussregler der Fa. <i>MKS Instruments GmbH</i> .....	168
Abb. 12-24: Datenlogger <i>LSB36 III</i> der Fa. <i>LINSEiS Messgeräte GmbH</i> .....	168
Abb. 12-25: <i>Uras 14</i> und <i>Caldos 17</i> .....	169
Abb. 12-26: Gasmischpumpe <i>DIGAMIX 5KA 27/7-36/7</i> .....	171
Abb. 13-1: GC mit Retentionszeiten verschiedener Schwefelkomponenten mit Querempfindlichkeiten (QE).....	173
Abb. 13-2: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0–100 ppmv [BRAN-02].....	174
Abb. 13-3: Mittelwert, Trendlinie und Standard- abweichung, 0–5,3 ppmv [BRAN-02] .....	174
Abb. 13-4: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0–100 ppmv [BRAN-02].....	175
Abb. 13-5: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0,3–10 ppmv [BRAN-02].....	175
Abb. 13-6: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 3–100 ppmv [BRAN-02].....	176
Abb. 13-7: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 3–10 ppmv [BRAN-02].....	176
Abb. 13-8: Kalibrierkurve für das TSA [SPIE-03].....	178
Abb. 13-9: Kalibrierkurve <i>Liqui-Flow</i> <sup>®</sup> [JEBE-03].....	179
Abb. 14-1: Isothermen des Pd-Katalysators.....	181
Abb. 14-2: Isothermen des Pt-Katalysators.....	182
Abb. 14-3: Isothermen des Pd-Pt-Katalysators .....	182
Abb. 14-4: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel.....	183
Abb. 14-5: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel.....	183
Abb. 14-6: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel.....	184
Abb. 14-7: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pt-Katalysator .....	184
Abb. 14-8: Reaktionsgeschwindigkeit $r(t)$ am Pt-Katalysator für alle verwendeten S- Konzentrationen .....	185
Abb. 14-9: Messreihe am Pd-Katalysator mit Decalin, 0 ppmw Schwefel.....	185
Abb. 14-10: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel.....	186
Abb. 14-11: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel.....	186
Abb. 14-12: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel.....	187
Abb. 14-13: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pd-Pt-Katalysator.....	187
Abb. 14-14: Reaktionsgeschwindigkeit $r(t)$ am Pd-Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen.....	188

Abb. 14-15: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Decalin, 0 ppmw Schwefel .....	188
Abb. 14-16: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel .....	189
Abb. 14-17: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel .....	189
Abb. 14-18: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel .....	190
Abb. 14-19: Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pt-Katalysator.....	190
Abb. 14-20: Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pd-Pt-Katalysator .....	191
Abb. 14-21: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Messreihen am Pd-Katalysator.....	192
Abb. 14-22: Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pt-Katalysator .....	193
Abb. 14-23: Darstellung der Standardabweichung der Massenzunahmen am Pt- Katalysator ohne Zeitverschiebung .....	193
Abb. 14-24: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Massen- zunahmen am Pt-Katalysator.....	194
Abb. 14-25: Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pd-Pt-Katalysator .....	194
Abb. 14-26: Darstellung der Standardabweichung der Massenzunahmen am Pd-Pt- Katalysator ohne Zeitverschiebung .....	195
Abb. 14-27: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Massen- zunahmen am Pd-Pt-Katalysator.....	195
Abb. 14-28: Bild des Katalytischen Cracker-Versuchsstandes mit Analytik .....	196
Abb. 14-29: Vergleich der H <sub>2</sub> -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit Decalin.....	197
Abb. 14-30: Vergleich der H <sub>2</sub> -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 7,6 ppmw S-haltigem Diesel.....	197
Abb. 14-31: Vergleich der H <sub>2</sub> -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 50 ppmw DBT .....	198
Abb. 14-32: Vergleich der H <sub>2</sub> -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 100 ppmw DBT.....	198
Abb. 14-33: Vergleich der H <sub>2</sub> -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren am Pd- Katalysator zusätzlich mit 1% DBT.....	199
Abb. 14-34: Prozentuale Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pt-Katalysator.....	199
Abb. 14-35: Absolute Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pt-Katalysator .....	200
Abb. 14-36: Prozentuale Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pd-Pt-Katalysator ...	200
Abb. 14-37: Absolute Standardabweichung der H <sub>2</sub> -Selektivität am Pd-Pt-Katalysator.....	201
Abb. 14-38: Konzentration 100 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	201
Abb. 14-39: Konzentration 50 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	202
Abb. 14-40: Konzentration 10 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	202
Abb. 14-41: Konzentration 5 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	202
Abb. 14-42: Konzentration 1 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	203
Abb. 14-43: Konzentration 0,5 ppmv an H <sub>2</sub> S im PEMFC-Brenngas.....	203
Abb. 14-44: GC-Analyse des PEMFC Anoden-Offgases bei 10 ppmv H <sub>2</sub> S im Brenngas ....	204

---

# 11 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Qualitätsanforderungen von Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 [DGMK-02] .....	8
Tab. 2-2: Einfluss der Molekülgröße und Anzahl der S-Atome auf die relative Giftigkeit von Schwefelverbindungen auf Katalysatoren [OU-WI-85] .....	19
Tab. 3-1: Diesel-Ersatzgemisch für das Simulationsmodell .....	38
Tab. 3-2: Schwefelkomponenten im Edukt .....	41
Tab. 3-3: Simulationsergebnisse der Wärmeströme, Leistungen und Wirkungsgrade bei Luftregenerierung .....	46
Tab. 3-4: Simulationsergebnisse der Wärmeströme, Leistungen und Wirkungsgrade bei Wasserregenerierung mit anschließender Implementierung in das KC-Gesamtsystem .....	49
Tab. 4-1: Gegenüberstellung der Katalysatormassen pro Pellet .....	54
Tab. 4-2: Materialspezifische Parameter für die Bestimmung von $A_0$ .....	55
Tab. 4-3: Auflistung der Messergebnisse des Autosorb <sup>®</sup> -1-C mittels Chemisorption .....	57
Tab. 4-4: Ermittelte Kennzahlen beim Pd-Katalysator .....	71
Tab. 4-5: Ermittelte Kennzahlen beim Pt-Katalysator .....	75
Tab. 4-6: Ermittelte Kennzahlen beim Pd-Pt-Katalysator .....	76
Tab. 4-7: Abschätzung des maximalen Fehlers $\Delta A_0$ , bei der Ermittlung der aktiven Katalysator-Fläche .....	85
Tab. 5-1: Darstellung von $1/\tau$ .....	119
Tab. 12-1: Parametereinstellungen für den TSA und die Dosierpumpe für Gesamtschwefelbestimmung in Kleinst-Bereichen .....	163
Tab. 12-2: MFC-Angaben zur Genauigkeit .....	166
Tab. 12-3: LFCs, die für die absolvierten Untersuchungen zum Einsatz kamen .....	167
Tab. 12-4: Technische Daten des Steuergerätes .....	168
Tab. 12-5: Technische Daten des Datenloggers <i>LSB 36 III</i> .....	169
Tab. 12-6: Technische Daten des Analyse-Moduls <i>Uras 14</i> .....	170
Tab. 12-7: Technische Daten des Analyse-Moduls <i>Caldos 17</i> .....	171
Tab. 12-8: Übersetzungsverhältnisse der einzelnen Zahnrad-Paare der Gas-mischpumpe .....	172
Tab. 13-1: Konzentrationsabstufungen mit rel. Fehler für die Kalibrierung mit COS [SPIE-03] .....	177
Tab. 13-2: Daten der Kalibrierung des <i>Liqui-Flow</i> <sup>®</sup> [JEBE-03] .....	179
Tab. 14-1: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pd-Katalysator .....	196
Tab. 14-2: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pt-Katalysator .....	196
Tab. 14-3: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pd-Pt-Katalysator .....	196

---

## 12 Anhang: Erklärung der verwendeten Messtechnik

Im Folgenden sind die verwendeten Messtechnik-Komponenten, die für die unterschiedlichen Untersuchungen verwendet wurden, erklärt. Zuerst wird das GC/MS erläutert, mit dem der Dieselkraftstoff auf seine Kohlenwasserstoffe untersucht wurde. Des Weiteren wird das Elementaranalysegerät *Euro EA* der Fa. *EuroVector instruments & software*, welches für die C/H-Analyse des Diesel verwendet wurde, erläutert. Anschließend wird das Autosorb<sup>®</sup>-1-C der Fa. *QUANTACHROM Partikelmesstechnik* beschrieben, welches verwendet wurde, um die aktive Oberfläche der eingesetzten Katalysatoren, die durch Chemisorption ermittelt wurde, zu bestimmen. Des Weiteren wird die Thermogravimetrische Waage der Fa. *Rubotherm Präzisionstechnik GmbH* erläutert, mit der die Massenzunahme bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im flüssigen Kohlenwasserstoff gemessen wurde. Über eine mathematische Approximation konnten dann die Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren ermittelt werden.

Anschließend werden die Schwefelmessgeräte *GC CP 9001* der Fa. *Chrompack Varian GmbH* und das *TSA* der Fa. *hobré instruments bv* erläutert. Zuletzt werden die Gasanalyse-Einheiten der Fa. *ABB*, die für die Bestimmung der Wasserstoff-Selektivität verwendet wurden, mit den eingesetzten Komponenten wie Druckaufnehmern, MFCs, den Mass-Flow-Steuergeräten der Fa. *MKS Instruments, Liqui-Flow<sup>®</sup>s* sowie den eingesetzten Datenloggern der Fa. *LINSEiS Messgeräte GmbH* beschrieben.

### 12.1 Chromatograph mit Massenspektroskop (GC/MS)

In einem Gaschromatographen (GC) wird die zu untersuchende Dieselprobe durch eine Kapillar-Säule in ihre molekularen Verbindungen aufgetrennt, welche dann nacheinander in das Massenspektroskop (MS) gelangen. Das Gerät wurde von der Fa. *Agilent Technologies* hergestellt. Im MS wird das Molekül im Hochvakuum mit Elektronen bestrahlt. Dabei entstehen Kationen, da aus den Molekülen Elektronen ausgeschlagen werden. Die Substanz zerfällt in mehrere Bruchstücke mit unterschiedlicher Masse, wobei zuerst die schwächeren Bindungen zerfallen. Die Bruchstücke werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und in einem Magnetfeld abgelenkt, so dass sie abhängig von ihrer Masse an unterschiedlichen Stellen im Detektor auftreffen. Je leichter ein Teilchen ist, desto größer ist die Auslenkung. Das molekülspezifische Signal wird mit den gespeicherten Spektren einer digitalen Stoffbibliothek, welche als Software auf einem Computer hinterlegt ist, verglichen und daraus das Teilchen identifiziert. In Abb. 12-1 ist das verwendete GC/MS dargestellt.



Abb. 12-1: GC/MS der Fa. Agilent Technologies

## 12.2 Elementaranalysegerät *Euro EA*

Das *Euro EA* ist ein Messgerät der Fa. EuroVector instruments & software wird zur Elementaranalyse von C, H, N, S und O eingesetzt (Abb. 12-2).



Abb. 12-2: Elementaranalyse-Messgerät *Euro EA*

Das Funktionsprinzip basiert auf einer dynamischen Spontanverbrennung mit nachfolgender chromatographischer Trennung, anschließender Detektion in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und Auswertung durch eine Software. Die eingewogene Probe an Diesel wird in einer Zinnkapsel durch einen automatischen Probengeber in ein Reaktionsrohr eingebracht. Durch Zugabe von Sauerstoff verbrennt die Diesel-Probe. Die exotherme Oxidation der Zinnkapsel unterstützt dabei den Verbrennungsvorgang. Helium dient als Trägergas für den

Transport der Gase durch die Säule bis in den WLD, wo alle getrennten Verbindungen detektiert und anschließend in einem Chromatogramm durch eine Software als Peak dargestellt werden. Die Flächen im Chromatogramm werden mittels der Software integriert und ausgewertet [EURO-98].

### 12.3 Autosorb<sup>®</sup>-1-C

Das Messgerät Autosorb<sup>®</sup>-1-C (Abb. 12-3) der Fa. QUANTACHROM Partikelmesstechnik dient zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen, Porengrößenverteilungen sowie der Ermittlung der aktiven Oberfläche von Katalysatoren.



Abb. 12-3: Autosorb<sup>®</sup>-1-C

Die gesamte Oberfläche, die sich aus der Fläche des zu vermessenden Katalysators von Poren  $> 2$  nm ergibt, wird als Spezifische Oberfläche bezeichnet. Da diese Kenngröße keine Aussage über die Aktivität von Katalysatoren liefert, wurden ausschließlich die Physisorption und die Chemisorption der eingesetzten Katalysatoren gemessen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Temperaturniveaus bei den Edelmetall-Katalysatoren untersucht. Die aktive Oberfläche, welche sich bei einer Temperatur von  $920$  °C ergibt, wurde für die mathematische Modellierung der Aktivität verwendet.

Das Autosorb<sup>®</sup>-1-C misst die innere und äußere Oberfläche eines Katalysators durch das Verfahren der Physisorption, wobei die aktive Oberfläche des Katalysators mittels der Chemisorption durch das *Bracketing-Verfahren* bestimmt wird:

Beim *Bracketing-Verfahren* wird die aktive Oberfläche der Katalysatoren durch die Adsorption von  $H_2$  auf den jeweils zu untersuchenden Edelmetall-Katalysator bestimmt. Dabei muss das Probenmaterial, bevor die eigentliche Vermessung der aktiven Fläche stattfindet, von allen adsorbierten Stoffen (meist Sauerstoff) befreit werden. Dies geschieht durch Reduktion mit  $H_2$  in einem für das Probenmaterial spezifischen Temperatur- und Druckbereich. Die Hö-

he der Reduktionstemperatur sowie die Reduktionszeit werden aus Tabellen entnommen [QUAN-99]. Anschließend wird das zu vermessende Material bei gleicher Temperatur mittels einer Vakuumpumpe evakuiert, damit alle zuvor adsorbierten Stoffe desorbieren. Die Evakuierungsdauer ist ebenso materialspezifisch wie die Reduktionsdauer und wird aus Tabellen entnommen [QUAN-99].

Die Chemisorptionsmessungen werden bei konstanter Temperatur, die ebenfalls materialspezifisch ist, durchgeführt [QUAN-99]. Das Probenmaterial wird mit H<sub>2</sub> beaufschlagt, wobei das auf dem Probenmaterial adsorbierte Volumen von H<sub>2</sub> vermessen wird. Anschließend werden 10 Messungen bei aufeinander folgenden, erhöhten Druckniveaus durchgeführt. Bei jedem Messpunkt wird das H<sub>2</sub>-Gasvolumen ermittelt, welches bei einem definierten Druckbereich vom Adsorbens adsorbiert wird. Dabei fällt der Druck im Messgerät leicht ab. Anschließend wird so lange H<sub>2</sub> ins Messgerät geleitet, bis der Ausgangsdruck wieder erreicht wird. Dieses wiederholt sich an allen folgenden Messpunkten. Die zugeführten H<sub>2</sub>-Volumina nach der jeweiligen Adsorption werden über alle Druckbereiche ermittelt und dann das Verhältnis des verwendeten Drucks zum Umgebungsdruck, in Abhängigkeit des adsorbierten H<sub>2</sub>-Volumens, als Adsorptionsisotherme (*Combined-Isotherme*) aufgetragen, die sich aus der Physisorption und der Chemisorption zusammensetzt.

Anschließend wird das an der Oberfläche angelagerte H<sub>2</sub> der jeweiligen Katalysator-Probe mittels der vorher eingesetzten Vakuumpumpe bei Messtemperatur evakuiert. Durch die Evakuierung bei konstanter Messtemperatur werden nur die durch die schwachen VAN DER WAALS-Kräfte physisorbierten Moleküle desorbiert. Die durch die Chemisorption adsorbierten H<sub>2</sub>-Moleküle bleiben auf dem Adsorbens. Die Evakuierung dauert so lange, bis keine Druckänderung mehr auftritt und kein Gas aus dem Probengefäß mehr herausdringt. Wenn beide Bedingungen erfüllt sind, wird kein H<sub>2</sub> mehr von der Probe desorbiert. Ist dieser Zustand erreicht, wird eine weitere Adsorptionsisotherme (*Weak-Isotherme*) mit H<sub>2</sub> bei den gleichen Messpunkten mit dazugehörigen Druckniveaus aufgenommen. Die *Weak-Isotherme* liefert somit die Molekülmenge, welche durch Physisorption aufgenommen wurde. Die Differenz der *Combined-Isotherme* mit der *Weak-Isotherme* wird als *Strong-Isotherme* bezeichnet und ergibt das Volumen an H<sub>2</sub>, welches durch Chemisorption adsorbiert wurde.

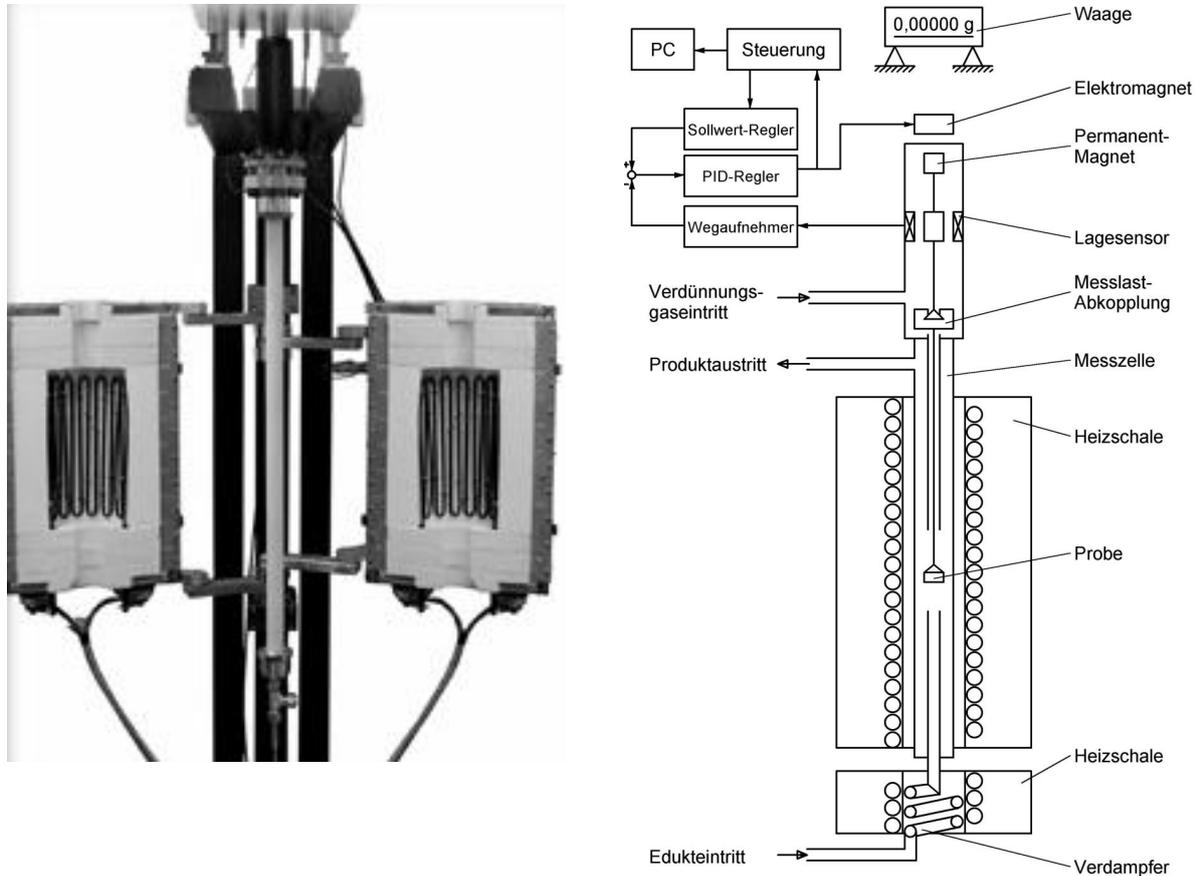
Mit dem gesamten adsorbierten Volumen  $V_m$ , welches aus der Chemisorption bestimmt wurde, wird die aktive Oberfläche des Katalysators ( $A_0$ )

$$A_0 = \frac{44,61 \cdot V_m \cdot S_A \cdot A_m}{166} \quad 12-1$$

berechnet, wobei sich die Konstante 44,61 aus dem reziproken Wert des Norm-Wasserstoffvolumens in cm<sup>3</sup>/μmol H<sub>2</sub> (bei T = 0 °C und p = 1,01325 bar) herrührt. Das gemessene Volumen der adsorbierten Gas-Moleküle wird mit  $V_m$  angegeben. Die Anzahl der Oberflächenatome, die durch ein chemisorbiertes Gasmolekül bedeckt sind, werden als Adsorptionsstöchiometrie  $S_A$  bezeichnet. Die Querschnittsfläche pro aktivem Atom wird mit  $A_m$  tituiert. Der Bruch 1/166 stellt die Avogadro-Konstante multipliziert mit einem Einheiten-Umrechnungsfaktor da.

## 12.4 Rubotherm-Waage

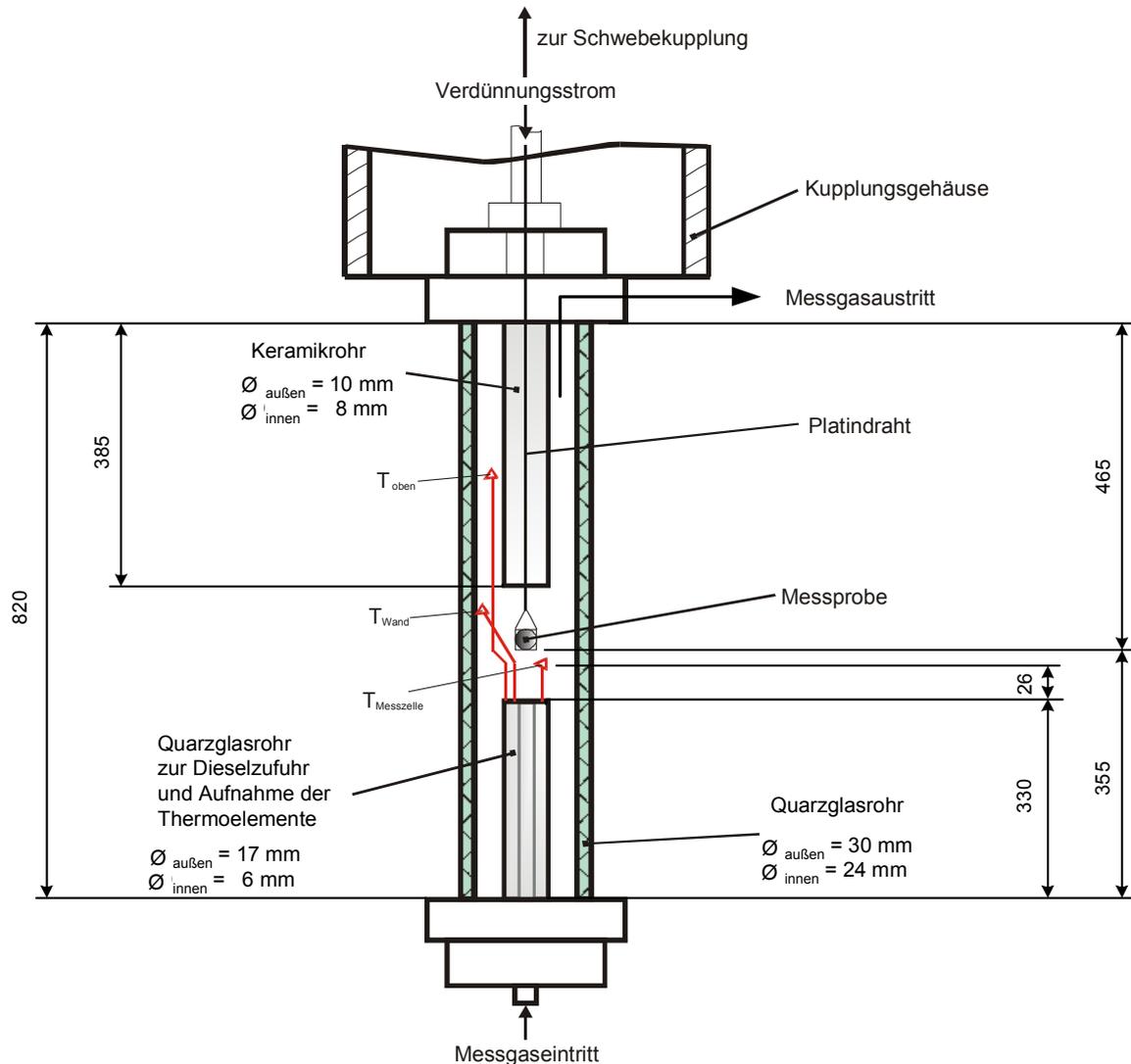
Das Messgerät, eine Thermo-Magnetschwebewaage, der Fa. *Rubotherm Präzisionstechnik GmbH* (Abb. 12-4) dient zur Ermittlung der Massenzunahme über der Zeit, welche durch Adsorption von Molekülen oder elementaren Ablagerungen an Adsorbentien durch gasförmige Beaufschlagung bei Temperatur ( $T = 920\text{ °C}$  bei allen Versuchsreihen) erfolgt.



**Abb. 12-4:** Thermo-Magnetschwebewaage mit Funktionsschema [RUBO-98]

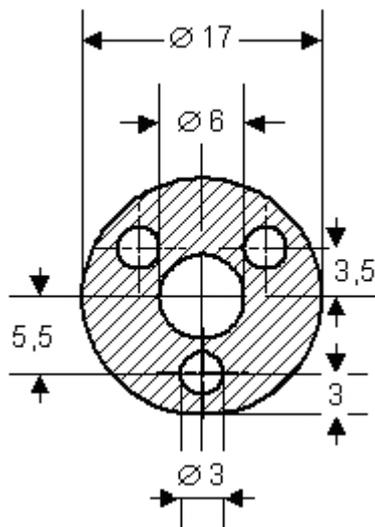
Die Magnetschwebewaage beinhaltet die Komponenten Analysenwaage, Kupplungsgehäuse, Heizschalen sowie die Messzelle (Quarzglaskörper). Das Funktionsprinzip ist, dass jede Gewichtsveränderung über eine Magnetschwebekupplung berührungsfrei auf einer außerhalb dieser Einheit angeordneten Waage übertragen wird. An der Waage befindet sich ein Elektromagnet, dem die Aufgabe zukommt, einen Permanent-Magneten innerhalb des Messraumes in einem freien Schwebезustand zu halten. Die zu vermessende Probe befindet sich in einem Probenbehälter, welcher mit einem Platindraht über die Abkoppelvorrichtung und den Kupplungsstab mit dem Permanent-Magneten verbunden ist. In Abb. 12-4 wird die schematische Beschreibung der Magnetschwebewaage der Fa. *Rubotherm Präzisionstechnik GmbH* gezeigt. Das Funktionsschema der Magnetschwebewaage verdeutlicht, dass keine Verbindung der Analysenwaage zum Probenkörper besteht. Dadurch erreicht die Magnetschwebewaage eine sehr hohe Messgenauigkeit mit einem maximalen Fehler von 0,002 % vom Messwert [RUBO-98]. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen besteht die Probe immer aus vier Pellets desselben Edelmetallkatalysators, welche sich in einem gasdurchlässigen Glaskorb befinden. Durch mehrere  $\varnothing 1\text{ mm}$ -Bohrungen im Boden und in der Umfangfläche des Proben-Glaskorbes wird die Gasdurchlässigkeit gewährleistet, so dass die Katalysator-Probe auf der kompletten Fläche mit dem Gas in Kontakt kommt. Der Proben-

Glaskorb befindet sich innerhalb der Messzelle, die aus Quarzglas besteht. In der Messzelle sind mehrere Komponenten enthalten. In Abb. 12-5 werden die Einbauten der Messzelle schematisch dargestellt.



**Abb. 12-5:** Darstellung der verwendeten Komponenten innerhalb der Messzelle [JEBE-03]

Das Messgas wird von unten durch ein inneres Quarzglasrohr in die Messzelle eingeleitet. Das innere Quarzglasrohr ist mit einer mittig angeordneten Bohrung von  $\varnothing 6$  mm versehen, durch die der gasförmige Kohlenwasserstoff zur Probe geleitet wird. Zusätzlich sind drei weitere Bohrungen mit  $\varnothing = 3$  mm im äußeren Kreisring-Bereich des inneren Quarzglasrohres angebracht, in dem drei Thermolemente für die Temperaturmessung der Bereiche  $T_{\text{Messzelle}}$ ,  $T_{\text{Wand}}$  und  $T_{\text{oben}}$  angeordnet sind. In Abb. 12-6 ist der Querschnitt des inneren Quarzglasrohres dargestellt.

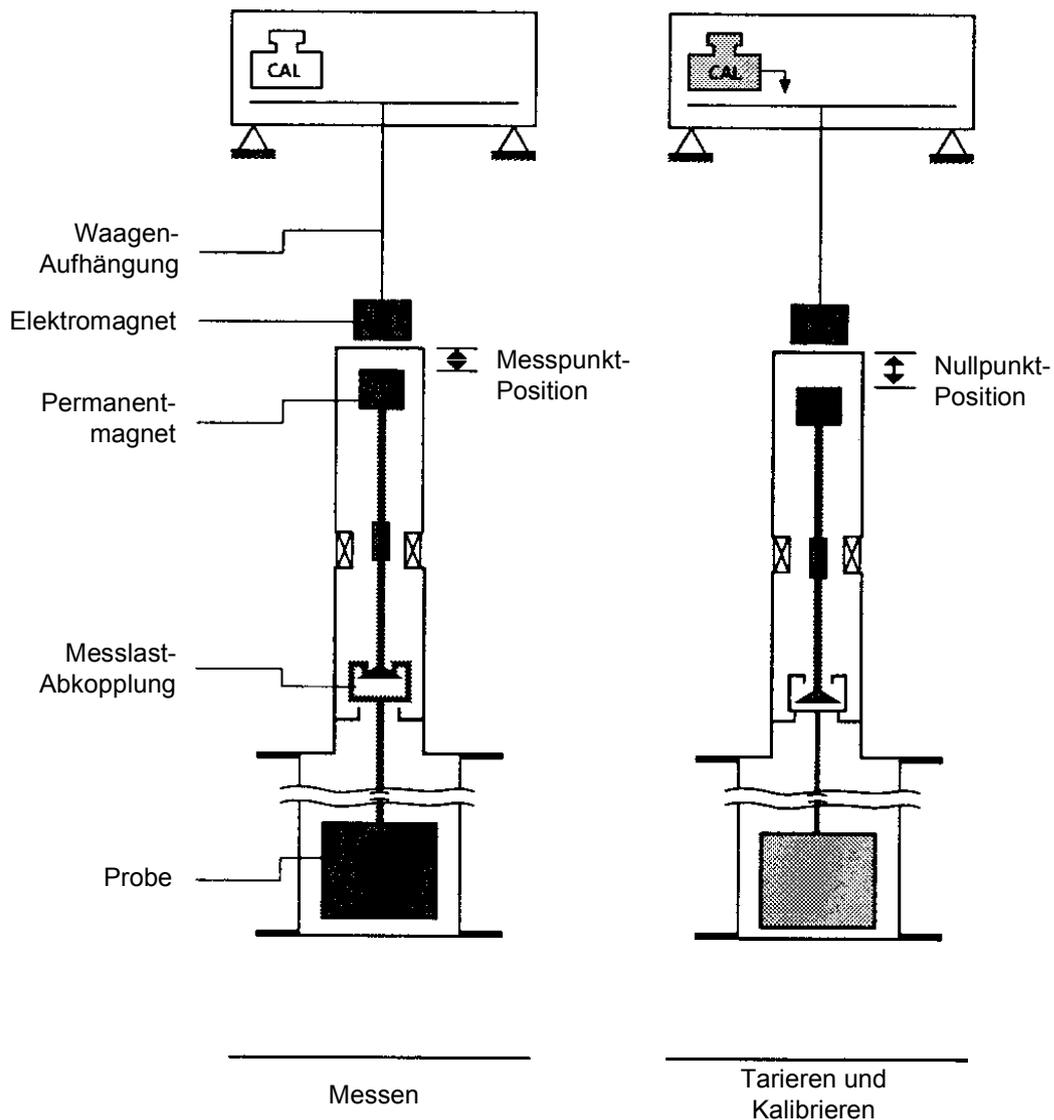


**Abb. 12-6:** Querschnitt des inneren Quarzglasrohres zur Dieselführung

Im oberen Bereich der Messzelle befindet sich das Konvektionsrohr, welches aus Keramik besteht. Durch das Konvektionsrohr wird der Verdünnungsgasstrom, der den Taupunkt des Kohlenwasserstoffgases herabsetzt, von oben in das System Messzelle eingeleitet. Zusätzlich wird durch das Konvektionsrohr der Platindraht geführt, an dem der Glas-Probenkorb befestigt ist. Das Konvektionsrohr ist durch eine Schraubverbindung mit dem Kupplungsgehäuse verbunden. Der Platindraht, der die Katalysatorprobe im Proben-Korb trägt, ist über die Messlast-Abkopplung und den Kupplungsstab mit einem Permanentmagneten verbunden. Um Kondensatbildung im oberen Analytikbereich der Waage zu vermeiden, wird das Kupplungsgehäuse einschließlich Messlast-An- und -Abkopplungsbereich über eine mikrogesteuerte Umwälzpumpe der Fa. *Haake GmbH*, Typ F3, in der sich als Wärmeträger ein Thermoöl mit der Bezeichnung *Baysilone® Fluid M20*<sup>14</sup> befindet, auf eine Temperatur von 190 °C erhitzt. Die Temperatur des Thermoöls liegt 50 °C unterhalb der maximal zulässigen Temperatur, die vom Hersteller angegeben ist.

Der Elektromagnet, welcher sich an der Waagenaufhängung befindet, hält den Permanentmagneten innerhalb eines definierten Messraumes in einem freien Schwebezustand. Die Kalibrierung und die Tarierung der Messungen werden über die Messlast-Abkopplung während der Messungen vollzogen, indem die Messlast mit Hilfe des Elektromagneten automatisch in den Nullpunkt (NP) oder in den Messpunkt (MP) gefahren wird (Abb. 12-7).

<sup>14</sup> Polydimethylsiloxan mit einer kinematischen Viskosität von 20 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> der Fa. *Bayer AG*.



**Abb. 12-7:** Darstellung der verschiedenen Positionen des Permanent-Magneten im Messraum [RUBO-98]

Zusätzlich wird die Nullpunktdrift der Waage ermittelt und automatisch korrigiert. Die Lageänderung des Permanentmagneten wird über eine Sensorspule erfasst und geregelt [RUBO-98].

Die Magnetschwebewaage wird über die Software *MessPro* der Fa. *Rubotherm Präzisionstechnik GmbH* angesteuert und automatisch geregelt, optional kann auch ein manueller Betrieb erfolgen. Die Waage ermittelt die Gesamtmasse, die auf die Gesamtmasse bezogene Gewichtsdivergenz des 1. MP, des NP sowie die der NP-Korrektur angepasste Gewichtsdivergenz.

Die benötigte Crack-Temperatur von 920 °C wird durch eine Heizschale, welche die gesamte Messzelle umschließt, fixiert.

## 12.5 Der GC CP 9001

Der Gaschromatograph CP 9001 (Abb. 12-8) der Fa. Chrompack Varian GmbH dient zur Identifizierung verschiedener Schwefelverbindungen in einem Probengas durch Trennung der chemisch verbundenen Stoffe der Gas-Probe.



Abb. 12-8: GC CP 9001 der Fa. Chrompack Varian GmbH

Im GC CP 9001 wird die zu analysierende Verbindung verdampft und mit Hilfe des Trägergases  $N_2$  als mobile Phase durch eine Kapillarsäule (PoraPLOT Q) bis in den für die Schwefelanalytik eingesetzten Detektor (FPD, **F**lamm**P**hotometrischer **D**etektor) geleitet (Abb. 12-9).

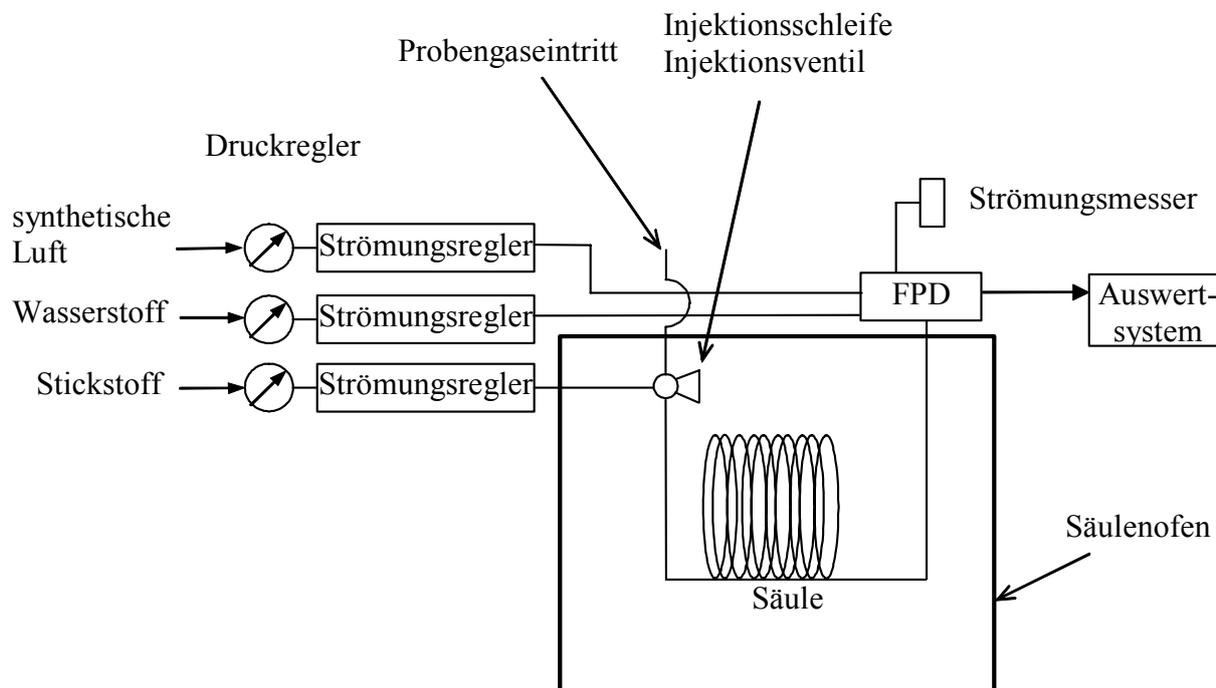


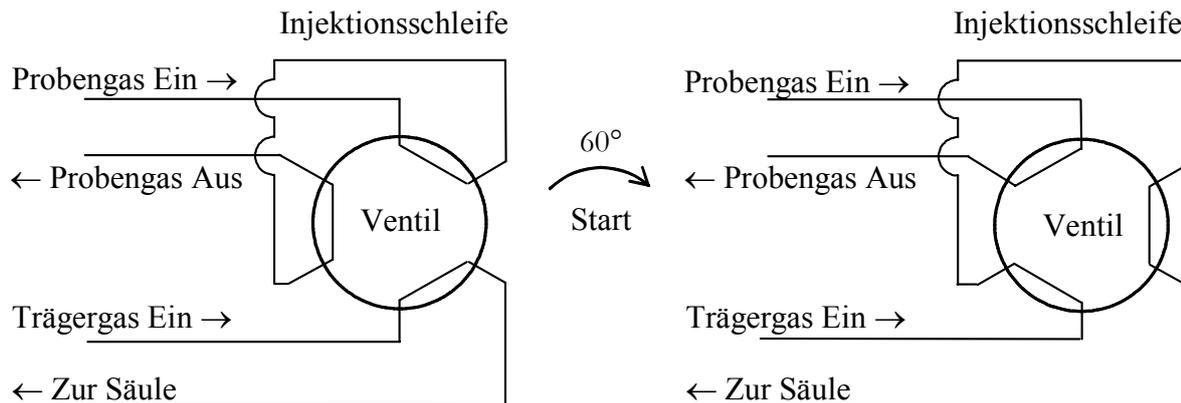
Abb. 12-9: Schematische Darstellung des CP 9001 [BRAN-02]

Der CP 9001 benötigt die Gase Stickstoff, als Trägergas, sowie synthetische Luft und Wasserstoff für den FPD. Der Vordruck der eingesetzten Verbrauchsgase an dem im CP 9001 integrierten Druckminderer beträgt jeweils 6 bar<sub>abs.</sub>. Hinter den Druckminderer im CP 9001 werden folgende Drücke eingestellt:

- Stickstoff            100 kPa,
- Wasserstoff         150 kPa,

- synthetische Luft 230 kPa.

Nachdem die zu vermessende Gasprobe mit konstantem Druck und Temperatur in den *CP 9001* befördert wurde, durchströmt sie die Injektionsschleife im Injektionsventil und wird aus dem *CP 9001* in den Abzug geleitet. Das Trägergas  $N_2$  wird durch einen vom Probengas getrennten Weg durch das Injektionsventil zur Säule geleitet, wo die Probe dann zum FPD gelangt. Beginnt eine Messung, wird durch einen Pneumatikzylinder das Injektionsventil um  $60^\circ$  nach rechts geschaltet. Dabei wird die Injektionsschleife von der Probenleitung getrennt und mit dem Trägergas-Eintritt verbunden. Nun wird das definierte Proben-Volumen von  $1 \mu\text{l}$  von der Injektionsschleife mit dem Trägergas ( $N_2$ ) zur Säule transportiert (Abb. 12-10).



**Abb. 12-10:** Schematische Darstellung der Funktionsweise des Injektionsventils [BRAN-02]

Um die definierte Gasprobe zu verdampfen, ist das Injektionsventil beheizt. Seine Temperatur beträgt  $150^\circ\text{C}$ .

Der *CP 9001* besitzt eine Kapillarsäule mit der Bezeichnung *PoraPLOT Q*. Die Säule hat eine Länge von 10 m und einen Säulendurchmesser von  $\varnothing 0,35 \text{ mm}$ . Als stationäre Phase werden in der Säule Siliziumoxidkügelchen verwendet. Diese sind mit  $C_{18}$ -Atomen chemisch verbunden und stellen eine flüssige stationäre Phase zur besseren Auftrennung von thermolabilen oder polaren, höhermolekularen Verbindungen dar. Bei der hier verwendeten Elutionstechnik durchströmt das Trägergas permanent die Trennsäule, reagiert jedoch nicht mit dem Inhalt der Säule (Abb. 12-11).

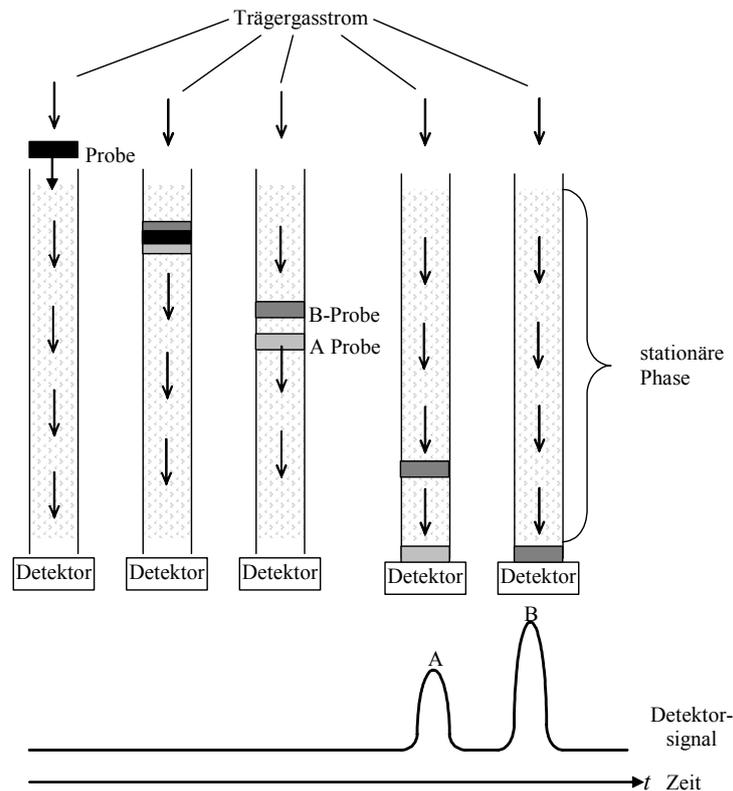


Abb. 12-11: Elutionstechnik [BRAN-02]

Das Trägergas befördert das Probengas durch die Säule und bringt das Probengas auf diese Weise mit der in der Kapillarsäule befindlichen stationären Phase in Kontakt, was zur Adsorption der Probe an der stationären Phase führt. Die Adsorption erfolgt nach dem Verteilungskoeffizienten  $K$

$$K = \frac{c_{\text{stat.}}}{c_{\text{dyn.}}}, \quad 12-2$$

der sich durch den Quotienten der Konzentrationen der stationären Phase,  $c_{\text{stat.}}$ , und der beweglichen Phase,  $c_{\text{dyn.}}$  berechnet. Der Verteilungskoeffizient in einer Säule ist stoffspezifisch und für diesen nur vom Druck und von der Temperatur abhängig. Besitzen zwei Stoffe einen gleichen oder ähnlichen Verteilungskoeffizienten (Querempfindlichkeit), so kommt es zur Überlagerung der Peaks und die Stoffe werden nicht korrekt getrennt. Beim *CP 9001* haben Kohlenwasserstoffe eine Querempfindlichkeit auf die *PoraPLOT Q*-Säule, die vom FPD detektiert wird.

In der beweglichen Phase bewegt sich die Probe mit derselben Geschwindigkeit  $v_T$  wie das Trägergas. Wenn das Probengasgemisch mit dem Stoff der Trennsäule in Berührung kommt, so beginnt dieser das Probengas mit der Geschwindigkeit  $v_R$  zu adsorbieren, bis das Gleichgewicht zwischen stationärer und beweglicher Phase erfüllt ist. Wenn nun in der beweglichen Phase nicht mehr ausreichend Probengas nachgeführt wird, so kippt das Gleichgewicht. Die stationäre Phase beginnt Probengas an die bewegliche Phase abzugeben, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. So entsteht in der stationären Phase ein Konzentrationsprofil, welches dem Profil in der beweglichen Phase geringfügig nacheilt. Dies wird in (Abb. 12-12) veranschaulicht.

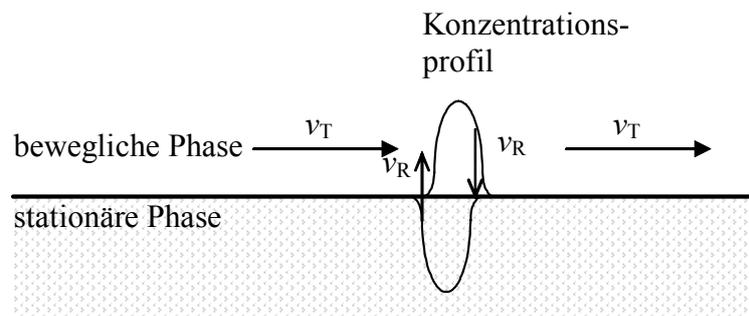


Abb. 12-12: Schematische Funktionsweise von Säulen [BRAN-02]

Nachdem sich die Gasprobe durch Ad- und Desorption in der Säule getrennt hat, werden die Verbindungen nacheinander in den FPD des GC CP 9001 geleitet.

Der FPD ist für die Detektion von Schwefel- und Phosphorverbindungen geeignet, aber auch Cyanidgruppen, Halogene und einige metallorganische Verbindungen können durch den FPD detektiert werden. Die getrennten Stoffe werden der Reihe nach in einer Wasserstoffflamme mit Luft verbrannt. Die organischen Bestandteile der Flamme, die Phosphor oder Schwefel enthalten, zerfallen zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{HPO}$ . Die Verbrennungsprodukte werden in einer zweiten Flamme thermisch zum Fluoreszieren angeregt. Das Funktionsschema des FPD ist in Abb. 12-13 dargestellt.

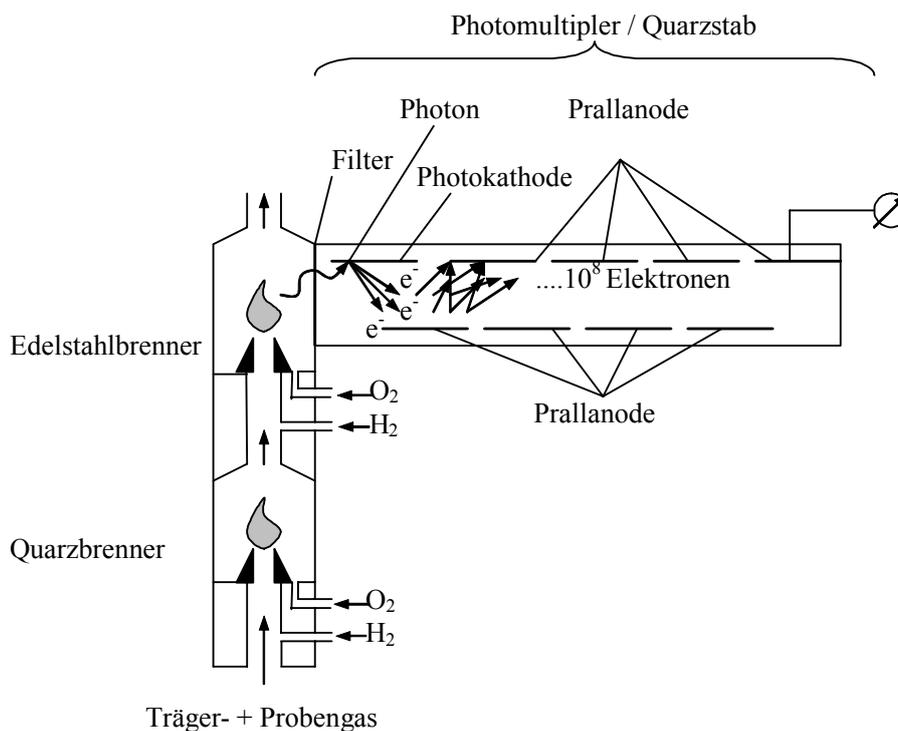


Abb. 12-13: Funktionsschema FPD [BRAN-02]

Ist in der Probe eine Schwefel- oder Phosphorverbindung enthalten, verbrennt diese in der  $\text{H}_2$ -Flamme unvollkommen, was zu einer Einfärbung des Lichtes führt. Die dabei emittierten Photonen werden über einen Quarzstab und einen elektrischen Filter zu einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) geleitet, wo das Photon mit einer Kathode reagiert und dabei Elektronen freisetzt. Die durch die Freisetzung in Bewegung gebrachten Elektronen prallen auf mehrere gegenüber angeordnete Anoden, wodurch eine Verstärkung des emittierten - Elektronenstroms stattfindet (bis  $10^8$  Elektronen) [OTTO-00]. Das entstehende Spektrum von Schwefel wird mit dem SEV bei 394 nm und das von Phosphor bei 526 nm gemessen. Durch

einen optischen Filter wird bestimmt, in welchem Wellenlängenbereich der FPD selektiv arbeitet.

## 12.6 Total-Sulfur-Analyser TSA

Die Bestimmung von Gesamtschwefelkonzentrationen in Kleinst-Bereichen bis 0,5 ppbv in gasförmigen Fluiden wurde mit dem TSA der Fa. *hobré instruments bv* vorgenommen (Abb. 12-14).



Abb. 12-14: Total-Sulfur-Analyser (TSA)

Der TSA arbeitet nach dem **Schwärzungsverfahren**. Das Funktionsschema des TSA ist in Abb. 12-15 dargestellt.

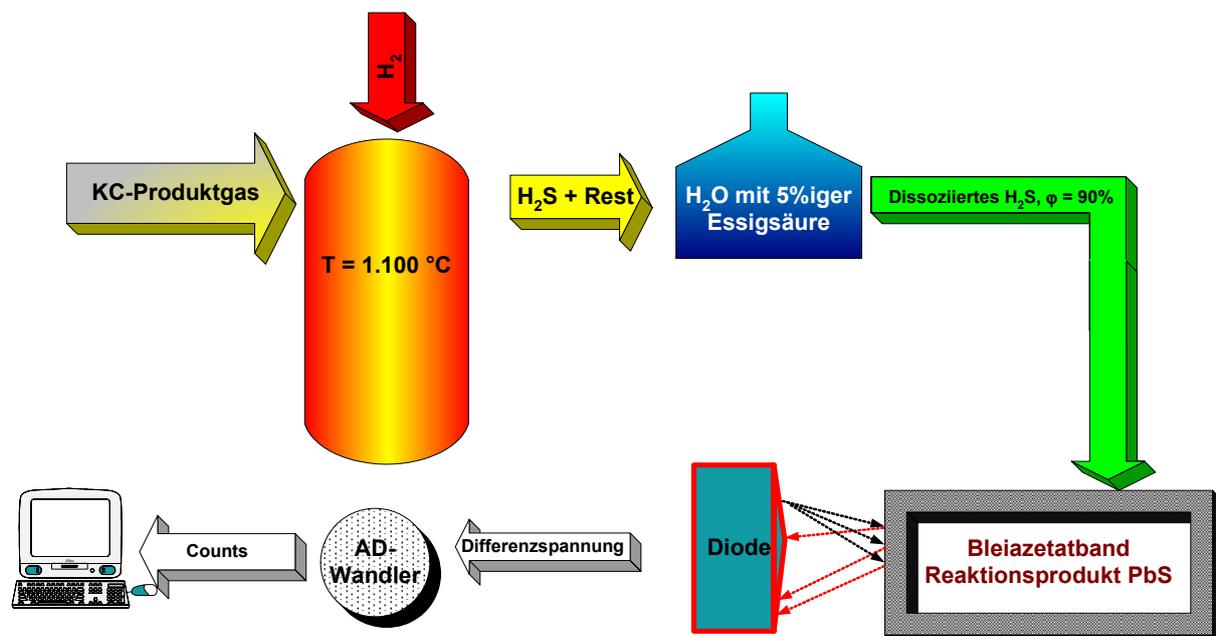
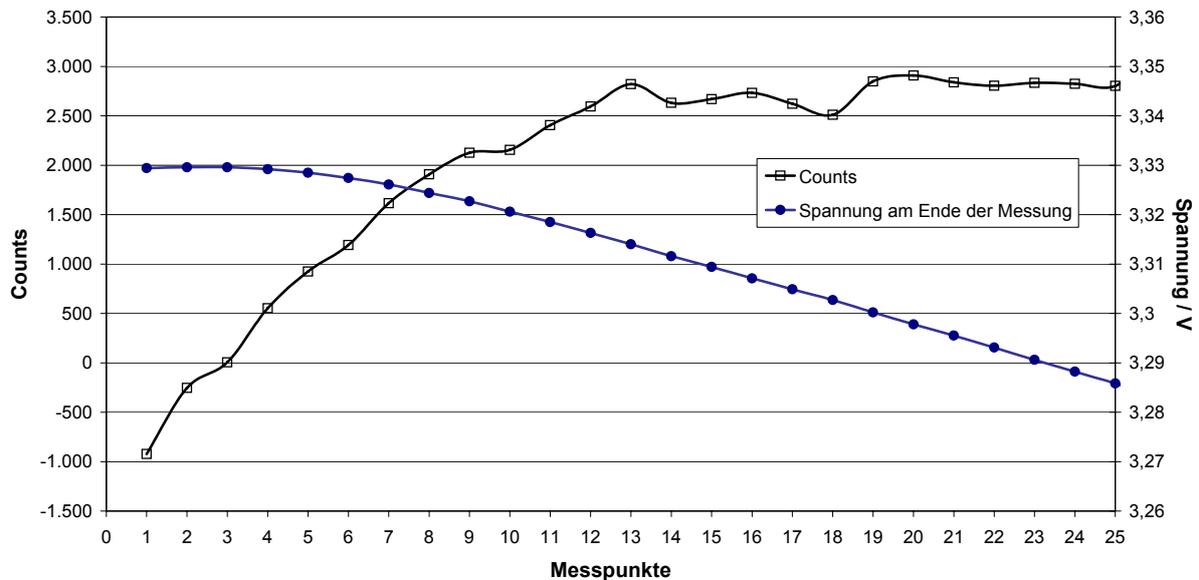


Abb. 12-15: Funktionsschema TSA für gasförmige Analysen

Bei diesem Messprinzip wird das zu untersuchende Probengas (Volumenstrom 45 ml/min) in einen Ofen, der sich im TSA befindet, geleitet. Bei einer Temperatur von 1.100 °C im Ofen

und unter Zugabe von Wasserstoff ( $H_2$ , Volumenstrom 200 ml/min) werden alle Schwefelkomponenten, die sich im Probengas befinden, zu Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) konvertiert. Der aus dem Ofen austretende Gas-Volumenstrom wird durch eine Lösung aus vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) mit 5 % Essigsäure geleitet, wodurch das gasförmige, reaktionsstabile  $H_2S$  dissoziiert und dadurch ein reaktionsfreudiges Verhalten aufweist. Dabei erreicht der Gasstrom eine relative Feuchte von 85–90 %. Die Essigsäure im VE-Wasser wird benötigt, damit das dissoziierte  $H_2S$  nicht mit einem Metalloxid reagiert [HOBR-02]. Anschließend wird das feuchte Produktgas über ein Bleiazetatband (Metalloxid) geleitet, auf dem eine Reaktion zwischen dem Bleiazetat ( $Pb(CH_3COO)_2$ ), dem VE-Wasser ( $H_2O$ ) und dem dissoziierten  $H_2S$  im feuchten Produktgas stattfindet. Durch das Reaktionsprodukt  $PbS$  (Bleiglanz) wird eine **Schwärzung** auf der Oberfläche des Bleiazetatbandes verursacht. Eine Photodiode sendet Lichtstrahlen (Photonen) auf die geschwärzte Stelle des Bleiazetatbandes, wo ein Teil der Photonen (abhängig vom Schwärzungsgrad) absorbiert wird. Die Photonen, die nicht absorbiert werden, werden auf der Oberfläche des Bleiazetatbandes reflektiert und von der Photodiode wieder empfangen. Am Anfang einer Messung erzeugen die reflektierten und von der Photodiode detektierten Photonen eine Spannung, die als Referenz für diese Messung genommen wird. Werden nun durch die Schwärzung des Bandes zwischen Anfang und Ende einer Messung weniger Photonen reflektiert, drückt sich dies durch eine Differenzspannung aus, die dann in einem Computer verarbeitet und als so genannte Counts am Bildschirm angezeigt werden. Ein Count ist eine zeitunabhängige Schwärzungseinheit auf dem Bleiazetatband. Durch die Counts, die in einer definierten Zeit gemessen werden, kann eine Aussage über die Gesamtschwefelkonzentration im Probengas getroffen werden.

Da sich nicht sofort ein Gleichgewicht zwischen dem Bleiazetat, dem VE-Wasser und dem  $H_2S$  auf dem Band einstellt, wird eine Messreihe mit mehreren Messpunkten (die Anzahl ist abhängig vom Schwärzungsgrad) auf derselben Stelle des Bleiazetatbandes gemessen, bis das TSA reproduzierbare Messwerte in einem Messbereichsband ( $\pm 250$  Counts) liefert. In Abb. 12-16 ist zur Verdeutlichung ein Diagramm mit einer Messreihe und dem dazugehörigen Spannungsverlauf aufgeführt. Man erkennt den typischen Verlauf einer mit dem TSA aufgenommenen Messreihe mit ansteigenden Messwerten am Anfang einer Messreihe bis hin zu einer Stabilisierungsphase mit konstanten Messwerten (in einem Messbereichsband) ab der 10. bis 15. Messung. Der Anstieg der Messwerte erfolgt so lange, bis sich zwischen dem Bleiazetatband und dem feuchten Produktgas ein Gleichgewicht eingestellt hat. Erst nach Einstellung dieses Gleichgewichts ist gewährleistet, dass die Schwärzungsreaktion vollständig abläuft und die gemessenen Counts auch der Gesamtschwefelkonzentration im Probengas entsprechen. Der Spannungsverlauf spiegelt den Verlauf der Messreihe. Wenige Counts bedeuten eine geringe Spannungsdifferenz und somit zeigt die Kurve des Spannungsverlaufs zu Beginn eine annähernd horizontale Tangente. Dieser Bereich geht über in eine Phase, in der die Counts und ebenso der Abfall der Spannungskurve stetig zunehmen. Stabilisieren sich die Counts in einem bestimmten Messbereichsband, folgt daraus ein linearer Abfall der Spannungskurve (ab der 15. Messung).



**Abb. 12-16:** Darstellung der Counts und der von der Photodiode gemessenen Spannung während des Verlaufs einer Messreihe [SPIE-03]

Für die Konzentrationsbestimmungen in gasförmigen Fluiden werden immer mehrere Messreihen bei gleichen Parametereinstellungen aufgenommen, um die Reproduzierbarkeit der Messwerte zu überprüfen. Zur Auswertung werden nur diejenigen Messwerte herangezogen, die nach der Stabilisierungsphase in dem Messbereichsband ( $\pm 250$  Counts) liegen. Eine Messreihe wurde immer so lange fortgeführt, bis mindestens 10 Messwerte innerhalb dieses Bandes liegen. In Tab. 12-1 sind die Parametereinstellungen des TSA mit den Einstellungen der Dosierpumpe für das Probengas dargestellt.

**Tab. 12-1:** Parametereinstellungen für den TSA und die Dosierpumpe für Gesamtschwefelbestimmung in Kleinst-Bereichen

#### Einstellungen TSA

Band-Vorschub / s	0
Messzeit / s	100
Verzögerungszeit / s	0
Wasserstoffvolumenstrom / ml/min	100
Temperatur im Pyrolyse-Ofen / C	1.100

#### Einstellungen Dosierpumpe

Hübe pro min	30
Hubvolumen / %	100
Volumenstrom des Probengases / ml/min	45
Eintrittstemperatur des Probengases / °C	87

Auch bei der Bestimmung der Nulllinie des Gerätes ist dieser Verlauf einer Messreihe deutlich zu erkennen. Mit „Nulllinie“ ist im weiteren Verlauf immer die Anzahl an Counts gemeint, die gemessen werden, wenn das Gerät nicht mit einem Probengas beaufschlagt wird, sondern nur mit dem Wasserstoff, der für den Ofen benötigt wird. Je nach Qualität oder Reinheit des vorhandenen Wasserstoffs sind geringe Mengen an Schwefel in der Probengasflasche enthalten, die sich im TSA deutlich erkennen lassen. Nach dem Anstieg der Counts bis zur Einstellung des Gleichgewichtes stabilisierten sich die Messwerte und man kann von einer Nulllinie von 500 Counts (Messungen Nr. 20 bis 70) ausgehen (Abb. 12-17), die aus dem Betrieb mit Wasserstoff resultiert.

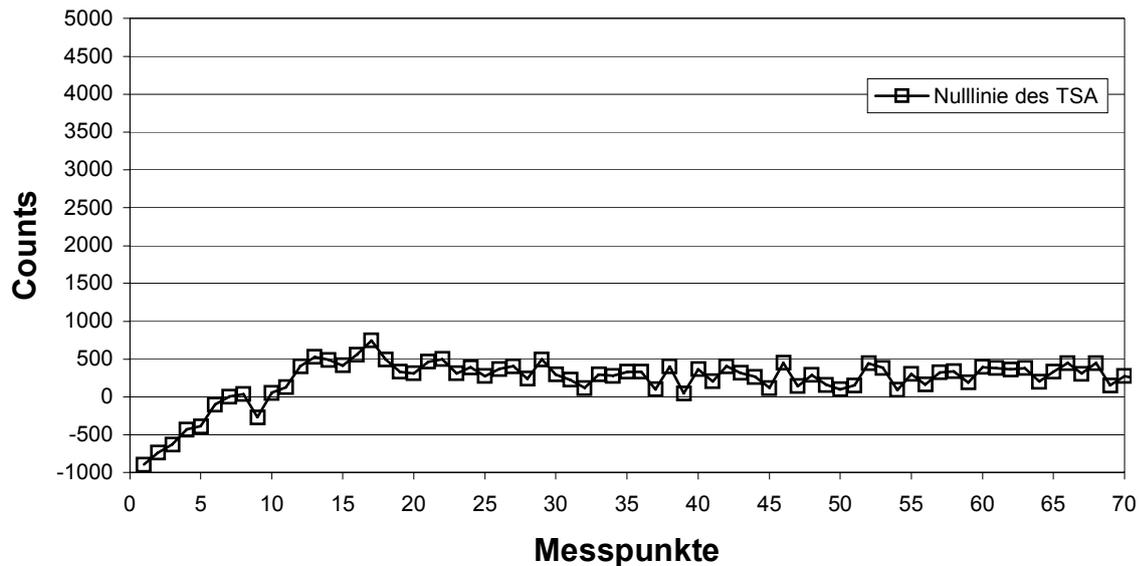


Abb. 12-17: Nulllinie des TSA während des Betriebs nur mit Wasserstoff [SPIE-02]

## 12.7 Der Potentiostat der Fa. *Bank Electronic, Wenking Model HP 88-50*

Um bei der elektrochemischen Strommessung an der Brennstoffzelle keine Potenzialunterschiede an den Elektroden zu erhalten, wird ein Potentiostat als Amperemeter verwendet. Dazu wird der Potentiostat als Null-Ohm-Amperemeter genutzt. Abb. 12-18 zeigt den verwendeten Potentiostaten der Fa. *Bank Electronic*.

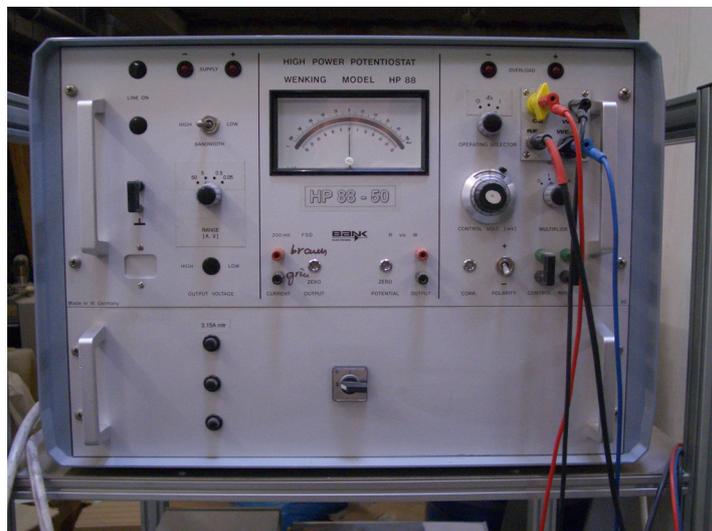


Abb. 12-18: Potentiostat HP 88-50

Bei diesem Potentiostaten wird ein anodischer Strom durch die Arbeitselektrode, welche positiv gegenüber der Kathode ist, als positiver Strom am Messinstrument angezeigt.

Ein Potentiostat, welcher als Null-Ohm-Amperemeter arbeitet, wird auch als Stromsenke bezeichnet. Durch seine verschiedenen Innenwiderstände (deshalb die Bezeichnung Null-Ohm) können kleinste Ströme gemessen werden [BANK-04].

## 12.8 Mass Flow Controller (MFC)

Für die Gasflussreglung an allen verwendeten Testständen wurden mehrere Mass Flow Controller der Fa. *MKS Instruments GmbH* benutzt (Abb. 12-19).



Abb. 12-19: MFC der Fa. *MKS Instruments GmbH*

MFCs werden als Durchflussregler oder als Durchflussmesser eingesetzt. Beim Betrieb als Durchflussmesser (Monitor) wird das Regelventil ganz geöffnet, indem man den maximalen Volumenstrom einstellt. Beim Einsatz als Regelventil wird der benötigte Volumenstrom am Steuergerät eingestellt. In dieser Arbeit wurden alle MFCs als Regler eingesetzt.

Das Messverfahren von MFCs wird in Abb. 12-20 schematisch dargestellt.

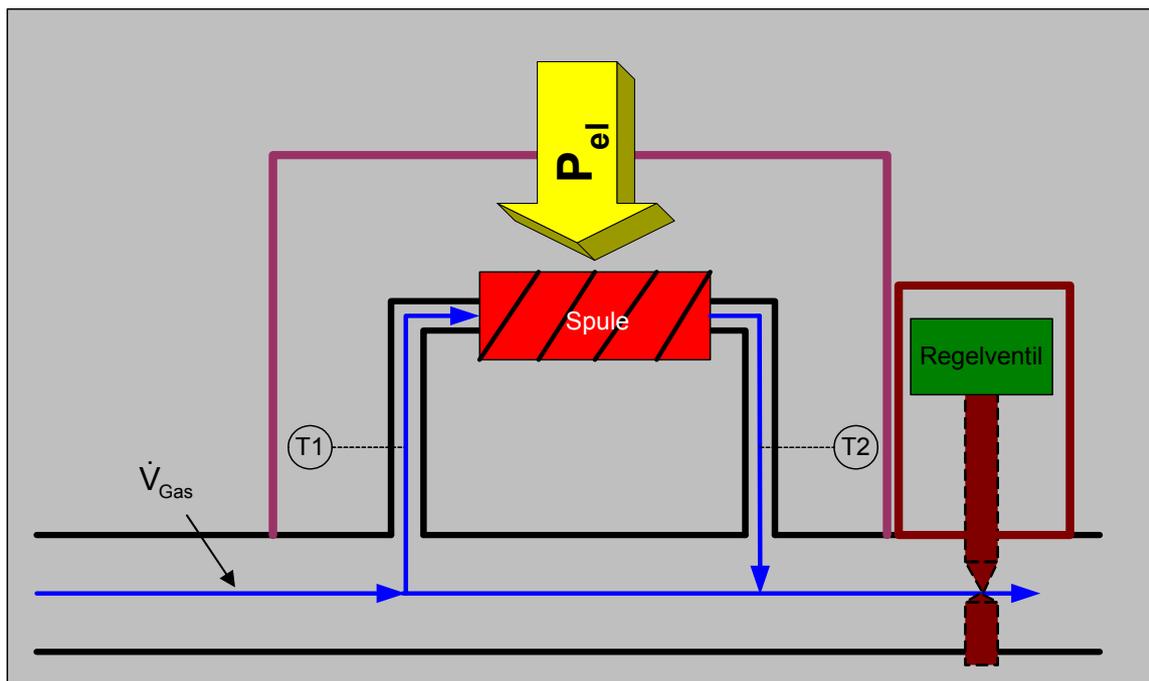


Abb. 12-20: Messprinzip MFC

Das zu messende Gas wird durch einen MFC geleitet. Dabei teilt sich der Gasstrom in zwei parallel angeordnete Ströme auf. Der Haupt-Gasstrom durchströmt das MFC in der Sensorröhre und ein geringer Teil wird in den Bypass geleitet, wo dieser durch eine Spule geführt und letztendlich wieder in den Hauptstrom eingeleitet wird, so dass sie zusammen durch das Regelventil den MFC verlassen. Das Längen/Durchmesser-Verhältnis der Sensorröhre und des Bypass' beträgt 100:1, wodurch eine laminare Strömung im Bypass gewährleistet wird.

Eine Spule injiziert durch einen elektrischen Strom eine Leistung, die den durchströmenden Gasstrom im Bypass erwärmt. Dabei werden Eingangs- und Ausgangstemperatur gemessen.

sen. Aus der Menge an Energie, die benötigt wird, um ein bestimmtes Temperaturprofil der laminaren Strömung des Bypass aufrechtzuerhalten, ergibt sich der Massenfluss  $\dot{m}$

$$\dot{m} = \frac{P}{c_p \cdot (T_2 - T_1)}, \quad 12-3$$

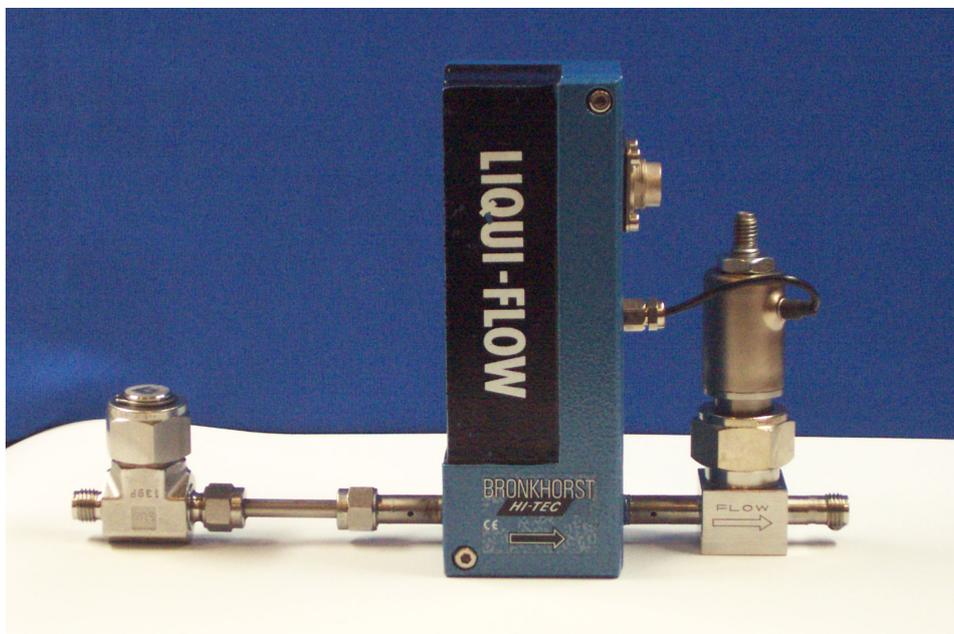
der wegen der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  gasspezifisch ist. Verwendet man ein anderes Gas als das Gas, mit dem der MFC kalibriert wurde, muss am Steuergerät ein Umrechnungsfaktor für das gewünschte Gas eingestellt werden. Auf der Sensorröhre befinden sich Widerstandsheizelemente, welche die aktiven Zweige einer Messbrücke errichten. Die Temperaturen sind so festgelegt, dass Spannungsänderungen an der Sensorwicklung eine lineare Funktion der Abweichung im Durchfluss sind. Das so erworbene Spannungssignal wird verstärkt, damit ein 0 bis 5 VDC-Ausgang erzeugt wird. Der Durchflussregler nimmt ein 0 bis 5 V Wechselstrom-Sollwertsignal entgegen, vergleicht dies mit dem Soll-Durchfluss und erzeugt so eine Differenzspannung. Diese Differenzspannung wird verstärkt, differenziert und integriert und anschließend wird das Regelventil angesteuert, das den Durchfluss so lange verändert, bis die Differenzspannung gleich null ist.

**Tab. 12-2:** MFC-Angaben zur Genauigkeit

Genauigkeit	$\pm 0,8\%$ vom Endwert einschließlich der Nichtlinearität ( $\pm 400$ sccm)
Auflösung	0,1% vom Endwert

## 12.9 *Liqui-Flow*<sup>®</sup> der Fa. *Bronkhorst HI-TEC B.V.*

Der *Liqui-Flow*<sup>®</sup> (Abb. 12-21) der Fa. *Bronkhorst HI-TEC B.V.* ist ein Massendurchflussregler für Flüssigkeiten (LFC, Liquid Mass Flow Controller).



**Abb. 12-21:** *Liqui-Flow*<sup>®</sup>

Die Flüssigkeit wird durch ein Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 1 mm ohne jede Einschnürung in Form eines U-Rohres durch den LFC geleitet (Abb. 12-22).

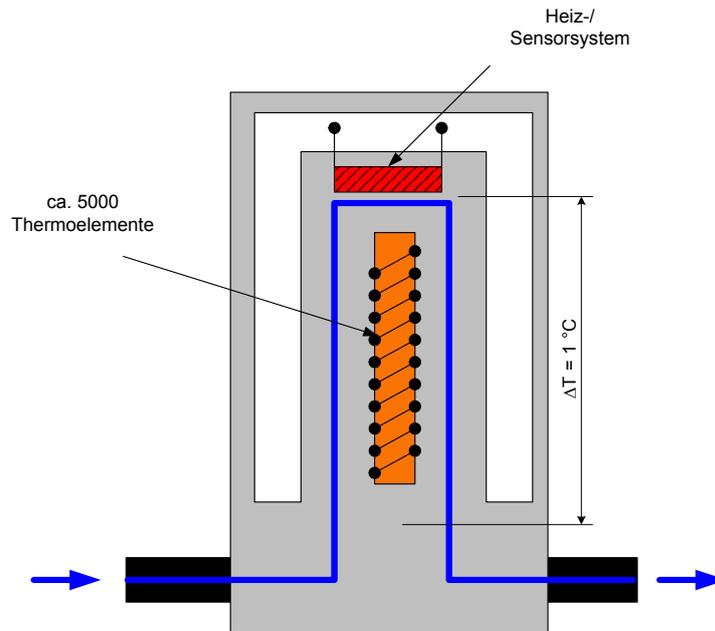


Abb. 12-22: Messprinzip des *Liqui-Flow*<sup>®</sup>

Im LFC befindet sich ein patentiertes Heiz-Sensorsystem. In dem Sensorsystem findet eine maximale Temperaturerhöhung um 1 °C gegenüber der Umgebungstemperatur statt, was eine Ausgasung des zu vermessenden Mediums unterbindet. Das Messverfahren ist ähnlich dem des MFC. Der Unterschied beim LFC ist, dass eine Vielzahl von Thermoelementen (ca. 5.000 Stück) zum Einsatz kommt. Die Massenströme der LFCs, die für die Untersuchungen für die Aktivität und Selektivität von Edelmetallkatalysatoren bei unterschiedlicher Belastung an DBT im flüssigen Kohlenwasserstoff zum Einsatz kamen, sind in Tab. 12-3 aufgeführt.

Tab. 12-3: LFCs, die für die absolvierten Untersuchungen zum Einsatz kamen

Baureihe	Massenstrom / g/h	
	min.	max.
L1	0,1-5	2-100
L2	2-100	20-1.000

Wenn der LFC mit einer nicht dafür kalibrierten Flüssigkeit zum Einsatz kommt, muss ein Konversionsfaktor  $C_f$

$$\dot{m} = C_f \cdot \dot{m}_{\text{nicht kalibriert}} = \frac{c_{p_{\text{kalibriert}}}}{c_{p_{\text{nicht kalibriert}}}} \cdot \dot{m}_{\text{nicht kalibriert}} \quad 12-4$$

verwendet werden, der sich aus dem Verhältnis der kalibrierten und der nicht kalibrierten Wärmekapazität bestimmen lässt.

## 12.10 Vielfachgasflussregler MGC 647 B

Das Vielfachgasflussregler (Steuergerät für MFC) der Fa. *MKS Instruments GmbH* wird für die externe Ansteuerung der MFC eingesetzt (Abb. 12-23).



**Abb. 12-23:** Vielfachgasflussregler der Fa. MKS Instruments GmbH

Das MFC-Steuergerät ist ein 8-Kanal-System, das den Betrieb von maximal acht MFCs ermöglicht. Die technischen Daten sind in Tab. 12-4 aufgelistet.

**Tab. 12-4:** Technische Daten des Steuergerätes

Anzahl Ausgänge	8
externer Sollwert	-0,5...5,5 V
Eingangsspannung	-0,5...5,5 V
Ausgangsspannung	-0,5...5,5 V
Messfehler	$\pm 1$ Digit <sup>15</sup>
Temperaturdrift	0,075%/°C (vom Bereichsendwert im Betriebstemperaturbereich)
Betriebstemperatur	15...40 °C
Luftfeuchtigkeit	< 70% relative Feuchte

## 12.11 Datenlogger *LSB36 III*

Der Datenlogger *LSB36 III* der Fa. *LINSEiS Messgeräte GmbH* (Abb. 12-24) ist ein Mehrkanalgerät und verfügt über 36 Messkanäle.



**Abb. 12-24:** Datenlogger *LSB36 III* der Fa. *LINSEiS Messgeräte GmbH*

Im Datenlogger ist ein Analog/Digital-Wandler mit ca. 14 Bit Auflösung integriert. Die Eingangswerte liegen im Bereich von -10 bis 10 V und -1.000 bis 1.000 mA. Der physikalische Messbereich wird optional stufenlos über die linke und rechte Grenze gewählt. Dadurch ist eine Verarbeitung von unterschiedlichen Signalen über die eingesetzte Datenerfassungssoftware *C.A.R.-Lab* in Verbindung mit einem Computer möglich, womit auch die Konfiguration und Parametrierung vorgenommen wird. Die einzelne Belegung der Kanäle kann im integrierten Display angezeigt werden. Die gemessenen Werte aller Kanäle werden einmal pro Sekunde gemessen und auf dem Computer gespeichert. Zusätzlich werden die Istwerte

<sup>15</sup> Digit – Anzeigeeinheit am Steuergerät.

Sekunde gemessen und auf dem Computer gespeichert. Zusätzlich werden die Istwerte auf dem Bildschirm durch die Software *C.A.R.-Lab* visualisiert. In Tab. 12-5 sind die technischen Daten des Datenloggers *LSB 36 III* aufgelistet.

**Tab. 12-5:** Technische Daten des Datenloggers *LSB 36 III*

Anzahl der Messkanäle	36
Messzyklus	1 pro Sekunde
Messfunktionen	-10...10 VDC -1.000...1.000 mA 18 Thermoelemente
Linearität	0,15 %
Genauigkeit	0,25 %
Reproduzierbarkeit	0,15 %

## 12.12 Gasanalyse

Am Versuchsstand des Katalytischen Crackers wird für die Analyse des Produktgases das modulare Prozessanalysensystem *Advance Optima* der Fa. *ABB* eingesetzt. Mit diesem Messtechnik-Modul ist eine permanente und gleichzeitige Erfassung der Gaskomponenten möglich. Für die Untersuchungen der Selektivität am Katalytischen Cracker werden die Module *Uras 14* und *Caldos 17* eingesetzt (Abb. 12-25).



**Abb. 12-25:** *Uras 14* und *Caldos 17*

**Uras 14,**  
mit % Sensor für  
CO: 0-25 %  
CO<sub>2</sub>: 0..60 %  
CH<sub>4</sub>: 0...50 %  
O<sub>2</sub>: 0...25 %

**Uras 14,**  
mit ppmv Sensor für  
CO: 0...1.000 ppmv.  
Wurde nicht für die  
Versuche benutzt.

**Caldos 17,**  
mit % Sensor für  
H<sub>2</sub>: 0...100 %

Das *Uras 14* detektiert die Gaskomponenten CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Zusätzlich ist ein elektrochemischer Sauerstoffsensor im Gehäuse des *Uras 14* integriert. Das Infrarot-Messgerät *Uras 14* erfasst die Gaskonzentration mittels des NDIR-Messverfahrens (Nicht-Dispersive Infrarot-Absorption). Bei diesem Messverfahren wird die Resonanzabsorption bei charakteristischen Schwingungsrotationsbanden nichtelementarer Gase im mittleren Infrarot zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$  gemessen. Die Gasmoleküle treten durch ihr Dipolmoment mit der

Infrarotstrahlung in Wechselwirkung. Zur Selektivierung wird der Empfänger mit der jeweiligen Messkomponente gefüllt und damit auf diese sensibilisiert.

Der im Gehäuse integrierte Sauerstoffsensor des *Uras 14* wird durch eine eigene Sensorelektronik gesteuert. Der Sauerstoffsensor kann nur in Verbindung mit einem Analysatormodul (*Uras 14* oder *Caldos 17*) gebraucht werden. Der im Messgas enthaltene Sauerstoff wird an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt, wodurch ein Strom an einem Widerstand abfällt, der proportional zum Sauerstoffgehalt ist. Die Temperaturabhängigkeit des Sensors wird elektrisch über die gemessene Temperatur ausgeglichen.

Mit dem Analysegerät *Caldos 17* wird der Wasserstoffgehalt eines Gases (Produktgas Katalytischer Cracker) über die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Im *Caldos 17* befindet sich eine Messkammer, in die das Produktgas diffundiert und in der sich ein Wärmeleitfähigkeitssensor befindet, der aus drei übereinander geschichteten Siliziumchips aufgebaut ist. Auf dem mittleren Siliziumchip ist eine Membran enthalten, auf der zwei Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind, die sich durch elektrischen Strom erwärmen. Einer der Dünnschichtwiderstände ist in Kontakt mit dem zu analysierenden Gas. Die von der Membran abgegebene Wärmeenergie wird durch die Wärmeleitfähigkeit des Messgases aufgenommen. Um die Temperaturdifferenz zwischen den Dünnschichtwiderständen auszugleichen, muss den Widerständen ein Strom zugeführt werden. Dieses ist ein Maß für den Sauerstoffgehalt des Messgases. Damit der Sensor unabhängig von Schwankungen der Umgebungstemperatur ist, ist dieser durch eine Kapselung vor Temperatureinflüssen geschützt.

Die Analysen-Module benötigen einen Mindestdurchfluss, um genau messen zu können. Der Mindestvolumenstrom des Produktgases liegt je nach Gerät zwischen 10 und 20 l/h. Das Maximum ist mit 90 l/h bzw. 100 l/h aufgeführt.

**Tab. 12-6:** Technische Daten des Analyse-Moduls *Uras 14*

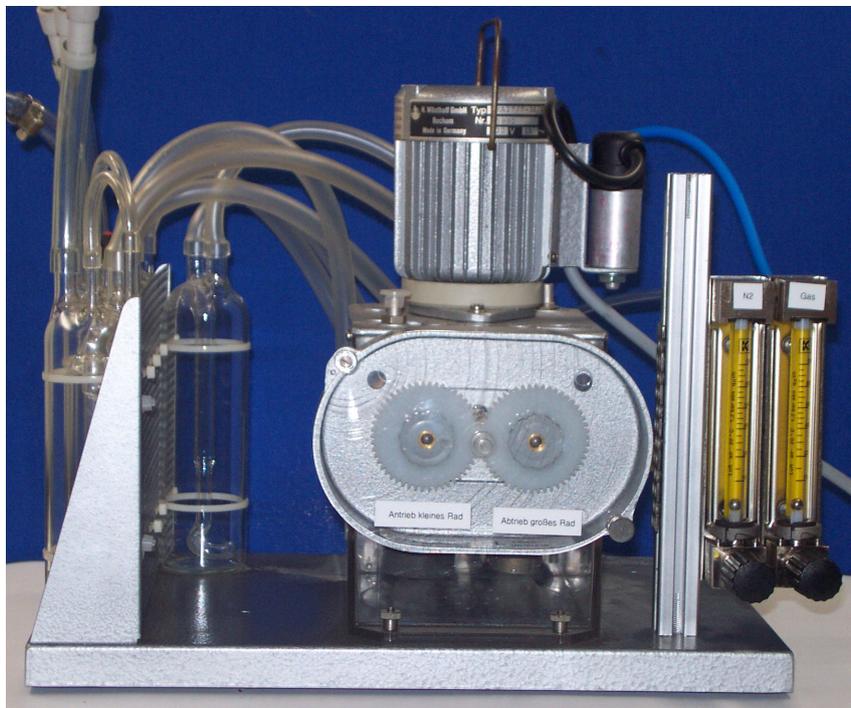
Stabilität	Linearitätsabweichung	$\leq 2 \%$ Messspanne
	Wiederholbarkeit	$\leq 1 \%$ der Messspanne
	Nullpunktdrift	$\leq 2 \%$ pro Woche des kleinsten realisierbaren Messbereiches
	Empfindlichkeitsdrift	$\leq 0,5 \%$ pro Woche des kleinsten realisierbaren Messbereiches
	Ausgangssignalschwankungen	$\leq 0,5 \%$ des kleinsten Messbereiches
	Nachweisgrenze	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne
Einflüsseffekte	Durchflusseinfluss	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne bei einer Durchflussänderung von 10 l/h
	Temperatureinfluss	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne pro $10 \text{ }^\circ\text{C}$
	Luftdruckeinfluss	$\leq 0,25 \%$ der Messspanne pro 10 hPa
	Energieversorgungseinfluss	$\leq 0,2 \%$ der Messspanne
Gaseingangsbedingungen	Temperatur	+ 5...+ 50 $^\circ\text{C}$
	Druck	2...100 hPa
	Maximaler Druck	1.000 hPa
	Durchfluss	10...90 l/h
	Minimaler Durchfluss	1 l/h

**Tab. 12-7:** Technische Daten des Analyse-Moduls *Caldos 17*

Stabilität	Linearitätsabweichung	$\leq 1 \%$ Messspanne
	Wiederholbarkeit	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne
	Nullpunktdrift	$\leq 1 \%$ pro Woche des kleinsten realisierbaren Messbereiches
	Empfindlichkeitsdrift	$\leq 1 \%$ pro Woche des kleinsten realisierbaren Messbereiches
	Ausgangssignalschwankungen	$\leq 0,2 \%$ des kleinsten Messbereiches
	Nachweisgrenze	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne
Einflüsseffekte	Durchflusseinfluss	Durchfluss im Bereich von 20...100 l/h innerhalb der Nachweisgrenze
	Temperatureinfluss	$\leq 0,5 \%$ der Messspanne pro 10 °C
	Luftdruckeinfluss	$\leq 0,25 \%$ der Messspanne pro 10 hPa
	Energieversorgungseinfluss	$\leq 0,2 \%$ der Messspanne
Gaseingangsbedingungen	Temperatur	Taupunkt des Messgases muss 5 °C niedriger sein als Umgebungstemperatur
	Druck	2...500 hPa
	Maximaler Druck	keine Angaben
	Durchfluss	20...100 l/h
	Minimaler Durchfluss	keine Angaben

### 12.13 Die Gasmischpumpe der Fa. *Wösthoff Messtechnik GmbH*

Die Pumpe *DIGAMIX 5KA 27/7-36/7* der Fa. *Wösthoff Messtechnik GmbH* (Abb. 12-26) ist eine Kolben-Gasmischpumpe mit Wechselrädern. Die Gasmischpumpe dient zum genau definierten Vermischen von Gasen. Sie verfügt über zwei Kolbenpaare.

**Abb. 12-26:** Gasmischpumpe *DIGAMIX 5KA 27/7-36/7*

Durch den Austausch der Zahnräder lässt sich die Konzentration der Gaskomponente B im Gasmisch A+B mit dem ersten Kolbenpaar zwischen 10 Vol.% und 1 Vol.% variieren. Entsprechend variiert die Konzentration der Komponente A zwischen 90 Vol.% und 99 Vol.%. Unter Einsatz des zweiten Kolbenpaares kann die Konzentration der Gaskomponente B im

Gasgemisch A+B zwischen 1.000 ppmv und 9,17 ppmv variiert werden (Tab. 12-8). Das zweite Kolbenpaar wird durch eine Schlauchverbindung hinter das erste Kolbenpaar geschaltet.

**Tab. 12-8:** Übersetzungsverhältnisse der einzelnen Zahnrad-Paare der Gasmischpumpe

Zahnrad-Paar / %	Konzentrationsabstufungen / %	Konzentrationsabstufungen / ppmv
1,0	0,000917	9,17
2,0	0,003660	36,60
2,5	0,005830	58,30
3,0	0,008490	84,90
4,0	0,015100	151,00
5,0	0,023900	239,00
6,0	0,034600	346,00
7,0	0,047600	476,00
7,5	0,055000	550,00
8,0	0,063000	630,00
9,0	0,080400	804,00
10,0	0,100000	1.000,00

Die Genauigkeit der Gasmischpumpe *DIGAMIX 5KA 27/7-36/7* beträgt unter Kalibrierbedingungen  $\pm 0,5$  %. Die Fördermenge liegt zwischen 65,5 l/h und 72,1 l/h [WÖST-01]. Die Pumpe läuft ohne Ölbad. Daher genügt bei ihr eine Vorwärmzeit von ca. 10 Minuten, bis sie innerhalb ihrer Betriebsparameter arbeitet [WÖST-01].

## 13 Anhang: Kalibrierung der verwendeten Messtechnik

In diesem Kapitel wird die Kalibrierung der in der Arbeit verwendeten Messtechnik, GC CP 9001, TSA für Gase sowie *Liqui-Flow*<sup>®</sup>, gezeigt.

Alle Gas-Messgeräte wurden durch die im zuvor dargestellten Kapitel aufgeführten Gas-mischpumpen kalibriert. Aus diesem Grunde wird vorab der Umgang mit den Mischpumpen erläutert. Damit die Pumpen korrekt arbeiten, muss darauf geachtet werden, dass die angeschlossenen Gase keine große Druckdifferenz aufweisen. Um die Druckgleichheit zwischen den Eingangskanälen kontrollieren zu können, ist an den Pumpen ein U-Rohrmanometer installiert. Beim Betrieb der Pumpen ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsstände in beiden Schenkeln des U-Rohrs dasselbe Niveau haben und die Gase unter leichter Blasenbildung in die mit einer Flüssigkeit gefüllten Glaskolben abblasen. Ist dies nicht der Fall, so ist die Fehlertoleranz der Pumpe nicht mehr gewährleistet. Eine wesentliche Überschreitung des Druckes führt zunächst nur zu einer Erhöhung des Fördervolumens im entsprechenden Kolben. Bei gleichmäßigem Überdruck in beiden Kolben bleibt jedoch das Mischungsverhältnis konstant. Bei größerem Überdruck ist eine Beschädigung der Pumpe nicht auszuschließen. Es ist auch darauf zu achten, dass die Pumpen nicht gegen großen Druck am Ausgang arbeiten dürfen.

### 13.1 Kalibrierung des GC CP 9001

Im Folgenden werden zuerst Chromatogramme mit den jeweiligen Schwefelkomponenten gezeigt, um die unterschiedlichen Retentionszeiten darzustellen. Anschließend werden die ermittelten Flächeneinheiten der jeweiligen Kalibrierung einer Schwefelkomponente tabellarisch aufgeführt.

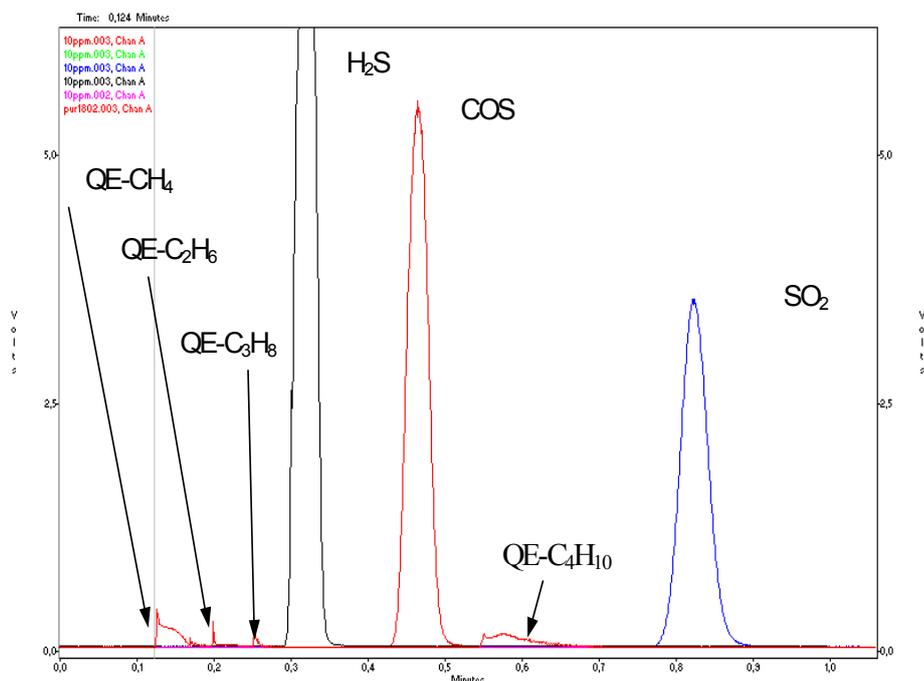


Abb. 13-1: GC mit Retentionszeiten verschiedener Schwefelkomponenten mit Querempfindlichkeiten (QE)

**Stoff: Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)**

Soll / ppmv	Ist / ppmv	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3	Mittelwert	Stdabw.	Rel. Abw. / %	Ret. Zeit / min
100	105,00	433030720	440421376	442449600	438633898,7	4047643,88	0,92	0,327
90	94,50	418966944	413476800	421282816	417908853,3	3273442,46	0,78	0,329
80	84,00	372467328	372318656	372602816	372462933,3	116049,45	0,03	0,327
70	73,50	318817280	320070880	kein Wert	319444080,0	767670,09	0,24	0,327
60	63,00	266434896	268328384	265904688	266889322,7	1040337,53	0,39	0,321
50	52,50	211089888	210362080	213731408	211727792,0	1447592,01	0,68	0,321
40	42,00	154553808	153851232	155314080	154573040,0	597360,01	0,39	0,318
30	31,50	97671784	98465008	98509544	98215445,3	384856,33	0,39	0,324
20	21,00	50243620	50560228	50303800	50369216,0	137282,18	0,27	0,319
10	10,50	13805915	13916867	13805915	13842899,0	52303,27	0,38	0,325
9	9,45	8422048	8495954	8538106	8485369,3	47967,98	0,57	0,325
8	8,40	6751649	6728059	6682227	6720645,0	28822,20	0,43	0,327
7	7,35	5013818	5142731	5113712	5090087,0	55216,22	1,08	0,326
6	6,30	3685825	3621551	3656568	3654648,0	26274,85	0,72	0,321
5	5,25	2594654	2414592	2419274	2476173,3	83800,28	3,38	0,322
4	4,20	1580862	1574845	1527080	1560929,0	24060,58	1,54	0,322
3	3,15	829348	874211	834700	846086,3	20006,81	2,36	0,325
2	2,10	280084	272198	264603	272295,0	6320,46	2,32	0,323
1	1,05	90353	85281	82013	85882,3	3431,24	4,00	0,327
0,9	0,95	66580	56064	56937	59860,3	4764,87	7,96	0,328
0,8	0,84	45606	41067	42895	43189,3	1864,69	4,32	0,332
0,7	0,74	32279	27661	38192	32710,7	4310,08	13,18	0,318
0,6	0,63	24149	24298	22551	23666,0	790,77	3,34	0,326
0,5	0,53	16225	18633	20177	18345,0	1626,20	8,86	0,331
0,4	0,42	11495	15059	17695	14749,7	2540,57	17,22	0,327
0,3	0,32	8182	7023	8778	8721,5	1871,93	21,46	0,32
		13294	7582	8468				
		7537	6299	8738				
		9499	11510	7748				

Mittlere Gesamtretentionszeit: 0,32 min.

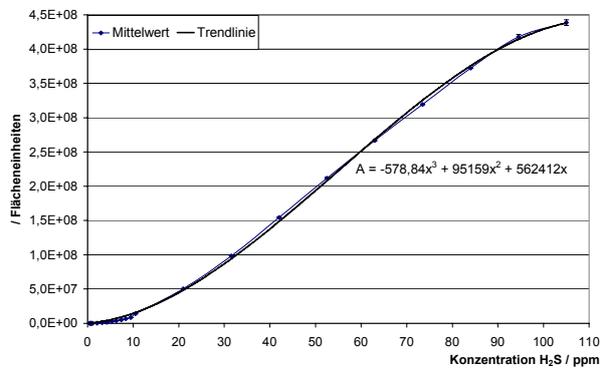


Abb. 13-2: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0–100 ppmv [BRAN-02]

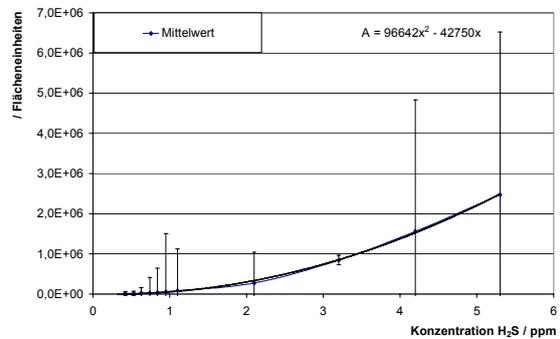


Abb. 13-3: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0–5,3 ppmv [BRAN-02]

**Stoff: Kohlenoxidschwefel (COS)**

Soll / ppmv	Ist / ppmv	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3	Mittelwert	Stdabw.	Rel. Abw. / %	Ret. Zeit / min
100	97,9	433213760	433561952	437004768	434593493,3	1710943,9	0,39	0,47
90	88,1	396979104	396704992	398708896	397464330,7	887127,0	0,22	0,47
80	78,3	345884256	348534560	340129344	344849386,7	3508573,3	1,02	0,47
70	68,5	289103872	293541184	287830816	290158624,0	2447645,4	0,84	0,47
60	58,7	233130800	231834352	232435872	232467008,0	529730,4	0,23	0,47
50	48,9	179049504	177965264	178077488	178364085,3	486824,8	0,27	0,47
40	39,2	125077232	125524968	124275656	124959285,3	516803,4	0,41	0,47
30	29,4	81327112	82517064	79650400	81164858,7	1175921,0	1,45	0,47
20	19,6	38780620	38824400	38971796	38858938,7	81779,2	0,21	0,47
10	9,8	10923133	10635063	10547726	10701974,0	160396,2	1,50	0,47
9	8,8	7559851	7585256	7695721	7613609,3	58980,8	0,77	0,47
8	7,8	7349600	6023058	6005324	6459327,3	629559,5	9,75	0,47
7	6,9	4654528	4673256	4678844	4668876,0	10398,9	0,22	0,47
6	5,9	3465460	3413035	3457931	3445475,3	23143,8	0,67	0,47
5	4,9	2496234	2470870	2440304	2469136,0	22866,2	0,93	0,47
4	3,9	1592956	1634497	1596286	1607913,0	18846,8	1,17	0,47
3	2,9	837890	942312	816404	865535,3	54993,4	6,35	0,47
2	2	353897	353152	372797	359948,7	9090,2	2,53	0,46
1	0,98	88005	87964	89808	88592,3	859,8	0,97	0,47
0,9	0,88	60254	64135	56937	60442,0	2941,6	4,87	0,46
0,8	0,78	43185	48873	42895	44984,3	2752,3	6,12	0,46
0,7	0,68	40965	35643	38192	38266,7	2173,3	5,68	0,47
0,6	0,59	24094	28137	22551	24927,3	2355,4	9,45	0,47
0,5	0,49	20763	20545	20177	20495,0	241,8	1,18	0,47
0,4	0,39	10070	12310	17695	13358,3	3199,9	23,95	0,47
0,3	0,29	10655	7900	8778	8207,3	1274,3	15,53	0,46
		9337	7799	7173				
		7270	8049	9333				
		9333	7065	5795				

Mittlere Gesamtretentionszeit: 0,47 min.

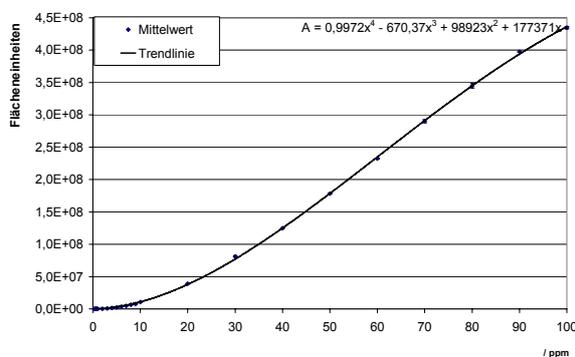


Abb. 13-4: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0–100 ppmv [BRAN-02]

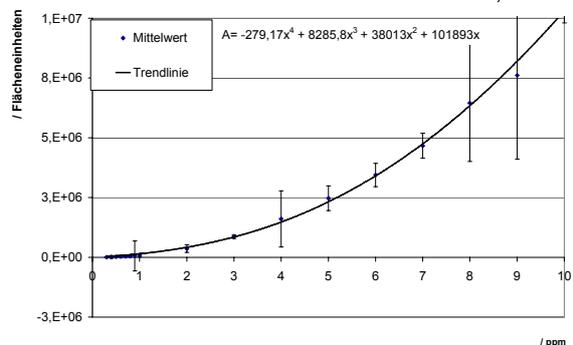
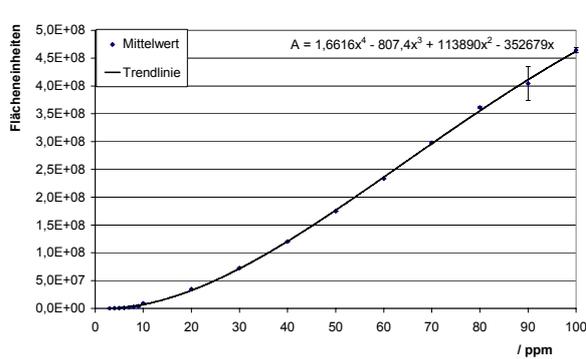


Abb. 13-5: Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 0,3–10 ppmv [BRAN-02]

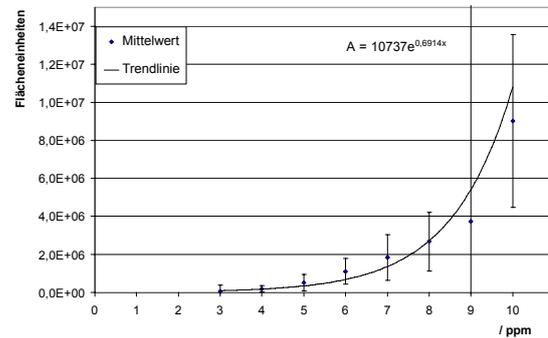
**Stoff: Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)**

Soll / ppmv	Ist / ppmv	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3	Mittelwert	Stdabw.	Rel. Abw. / %	Ret. Zeit / min
100	100	458399744	465178048	469458784	464345525,3	4553051,13	0,98	0,823
90	90	424415168	427557760	361619712	404530880,0	30369888,88	7,51	0,824
80	80	363487264	360015360	360447616	361316746,7	1544899,23	0,43	0,825
70	70	297060416	299639616	297126240	297942090,7	1200632,44	0,40	0,824
60	60	233925440	232643792	234195808	233588346,7	676960,04	0,29	0,824
50	50	174765856	174484624	175529568	174926682,7	441494,36	0,25	0,822
40	40	120422136	120295640	120018920	120245565,3	168377,33	0,14	0,823
30	30	72664048	72076856	72885384	72542096,0	341158,42	0,47	0,823
20	20	34734144	34648020	34475504	34619222,7	107534,88	0,31	0,826
10	10	9093064	8969987	9001913	9021654,7	52149,06	0,58	0,822
9	9	3851621	3677732	3680220	3736524,3	81391,97	2,18	0,825
8	8	2698100	2659999	2670053	2676050,7	16122,46	0,60	0,826
7	7	1871067	1809765	1813412	1831414,7	28077,94	1,53	0,819
6	6	1064928	1093064	1169588	1109193,3	44223,26	3,99	0,82
5	5	554314	520106	446726	507048,7	44882,55	8,85	0,823
4	4	196607	173620	194198	188141,7	10315,36	5,48	0,82
3	3	38551	36718	49688	41652,3	5731,14	13,76	0,827

Mittlere Gesamtretentionszeit: 0,82 min.



**Abb. 13-6:** Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 3–100 ppmv [BRAN-02]



**Abb. 13-7:** Mittelwert, Trendlinie und Standardabweichung, 3–10 ppmv [BRAN-02]

## 13.2 Kalibrierung des TSA

Die Kalibrierung des TSA wurde mit COS (10,9 ppmv bzw. 0,986 ppmv) vorgenommen. Diese Schwefelverbindung lag als zertifiziertes Prüfgas vor. Nach Angabe des Herstellers der Prüfgase (*Air Liquide Deutschland GmbH*), der die Konzentrationsbestimmung der Gase mit einem Gas-Chromatographen vornimmt, war der relative Fehler in der Konzentration beim COS mit 5 % bei der 10,9 ppmv- und mit 10 % bei der 0,986 ppmv-Prüfgas-Flasche anzusetzen.

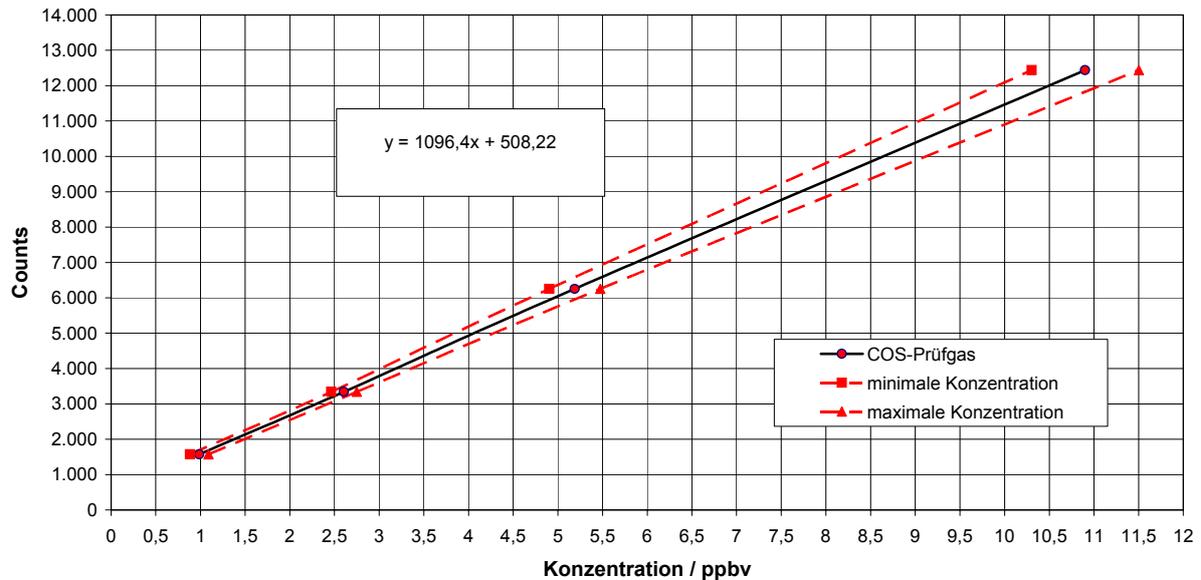
Um aus den vorliegenden Konzentrationen im ppmv-Bereich eine Konzentration im ppbv-Bereich zu erhalten, wurde eine *Digamix* Gasmischpumpe Typenreihe 5KA 27/7-36/7 der Fa. *Wösthoff Messtechnik GmbH* eingesetzt (Abb. 12-26). Dabei handelt es sich um eine Wechselradpumpe mit einem 4-Kolben-Zylindersystem, mit der man Konzentrationen von 0,1 % (1.000 ppmv) bis zu 0,000917 % (9,17 ppmv) der Ausgangskonzentration mischen kann. Dafür standen einzelne Zahnrad-Paare mit definierten Übersetzungsverhältnissen (siehe Tab. 12-8) zur Verfügung, die je nach erforderlicher Konzentration eingebaut wurden.

Die Genauigkeit der Gasmischpumpe beträgt unter Kalibrierbedingungen  $\pm 0,5$  % relativ [WÖST-01], womit sich in Kombination mit dem Fehler der Prüfgas-Konzentration im Vorfeld schon ein relativer Fehler von  $5,5 \pm 0,25$  % (10,9 ppmv) bzw.  $10,5 \pm 0,05$  % (0,986 ppmv) für die Kalibrierung mit COS ergab. Die Konzentrationsabstufungen mit den entsprechenden Grenzen, die sich aus dem relativen Fehler ergeben, sind in Tab. 13-1 dargestellt.

**Tab. 13-1:** Konzentrationsabstufungen mit rel. Fehler für die Kalibrierung mit COS [SPIE-03]

Konzentration in Prüfgas-Flasche		Räderpaar der Gasmischpumpe	minimale Konzentration		mittlere Konzentration		maximale Konzentration	
ppmv	Rel. Fehler / %	%	ppbv	Abweichung vom Mittelwert / %	ppbv	Abweichung vom Mittelwert / %	ppbv	Abweichung vom Mittelwert / %
10,9	5	10	10,30	-5,475	10,9	0	11,50	+5,525
10,9	5	7	4,904	-5,475	5,188	0	5,475	+5,525
10,9	5	5	2,462	-5,475	2,605	0	2,749	+5,525
0,986	10	10	0,883	-10,45	0,986	0	1,090	+10,55

In Abb. 13-8 ist die Kalibrierkurve mit den entsprechenden Abweichungen für COS dargestellt.



**Abb. 13-8:** Kalibrierkurve für das TSA [SPIE-03]

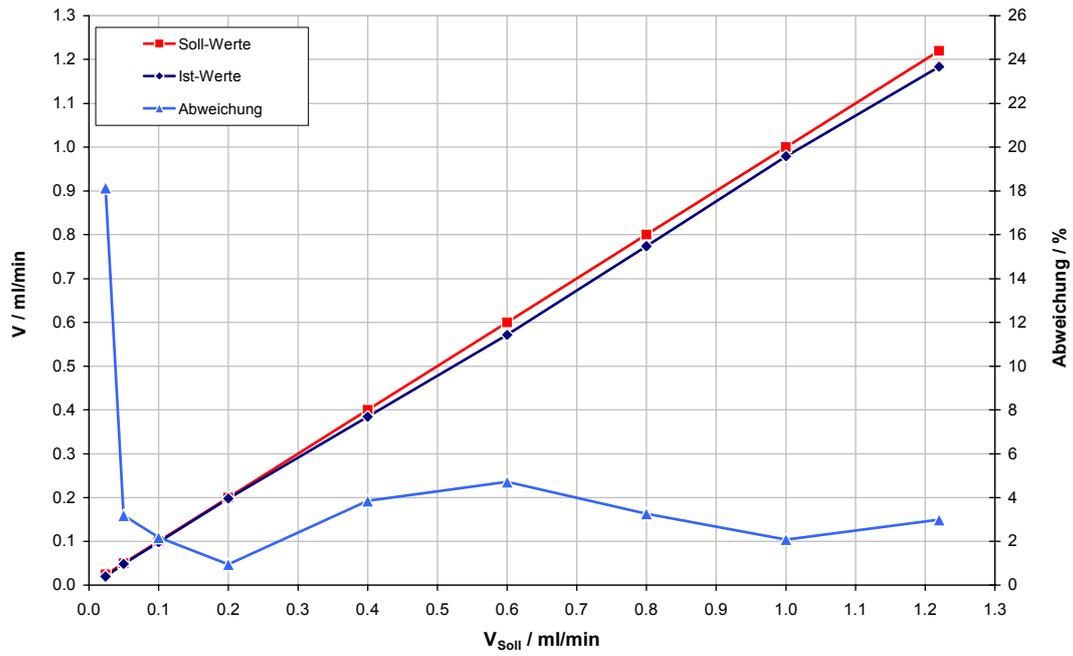
Die Kalibrierkurve basiert auf vier Kalibrierpunkten, die aus den entsprechenden Prüfgasflaschen gemischt wurden. Die gemessenen Counts pro Kalibrierpunkt waren:

- 1.576 Counts für 0,986 ppbv
- 3.342 Counts für 2,605 ppbv
- 6.255 Counts für 5,188 ppbv
- 12.439 Counts für 2,605 ppbv

Die mittlere Steigung der Kalibrierkurve beträgt 1.096,4 Counts/ppbv COS. Dieser Wert wurde für die weiteren Konzentrationsbestimmungen herangezogen. Die Funktionsvorschrift für die Kalibrierkurve lautet  $f(c) = 1.096,4 c + 508,2$ . Der Schnittpunkt der Kalibrierkurve und der Ordinate entspricht dem Wert an Counts, der für die Nulllinie des TSA bestimmt worden ist. Somit muss bei der Konzentrationsbestimmung dieser Wert von den gemessenen Counts subtrahiert werden, um ein exaktes Maß für die Konzentration im Proben gas zu erhalten. Dies wurde bei den weiteren Auswertungen berücksichtigt. Für jeden Kalibrierpunkt lagen mehrere Messreihen zu Grunde.

### 13.3 Kalibrierung des *Liqui-Flow*<sup>®</sup>

Im Folgenden werden die Kalibrierkurve (Abb. 13-9) sowie die tabellarisch aufgeführten Daten (Tab. 13-2) gezeigt, welche bei der Kalibrierung des *Liqui-Flow*<sup>®</sup> generiert wurden.

Abb. 13-9: Kalibrierkurve *Liqui-Flow*<sup>®</sup> [JEBE-03]Tab. 13-2: Daten der Kalibrierung des *Liqui-Flow*<sup>®</sup> [JEBE-03]

Soll-Wert / g/h	Soll-Wert / ml/min	Ist-Wert / ml/min	Abweichung / %
1,2	0,024	0,0196	18,3
2,5	0,050	0,0484	3,2
4,9	0,100	0,0978	2,2
9,9	0,200	0,1981	1,0
19,7	0,400	0,3846	3,9
29,6	0,600	0,5718	4,7
39,5	0,800	0,7739	3,3
49,3	1,000	0,9792	2,1
60,2	1,220	1,1836	3,0



## 14 Anhang: Zusätzliches Datenmaterial

In diesem Kapitel werden einige zusätzliche Messdaten der vorliegenden Arbeit gezeigt, auf die im Hauptteil bereits verwiesen wurde.

### 14.1 Darstellung der ermittelten Isothermen

Im Folgenden werden die drei Isothermen der Edelmetallkatalysatoren, jeweils von einer Messung dargestellt.

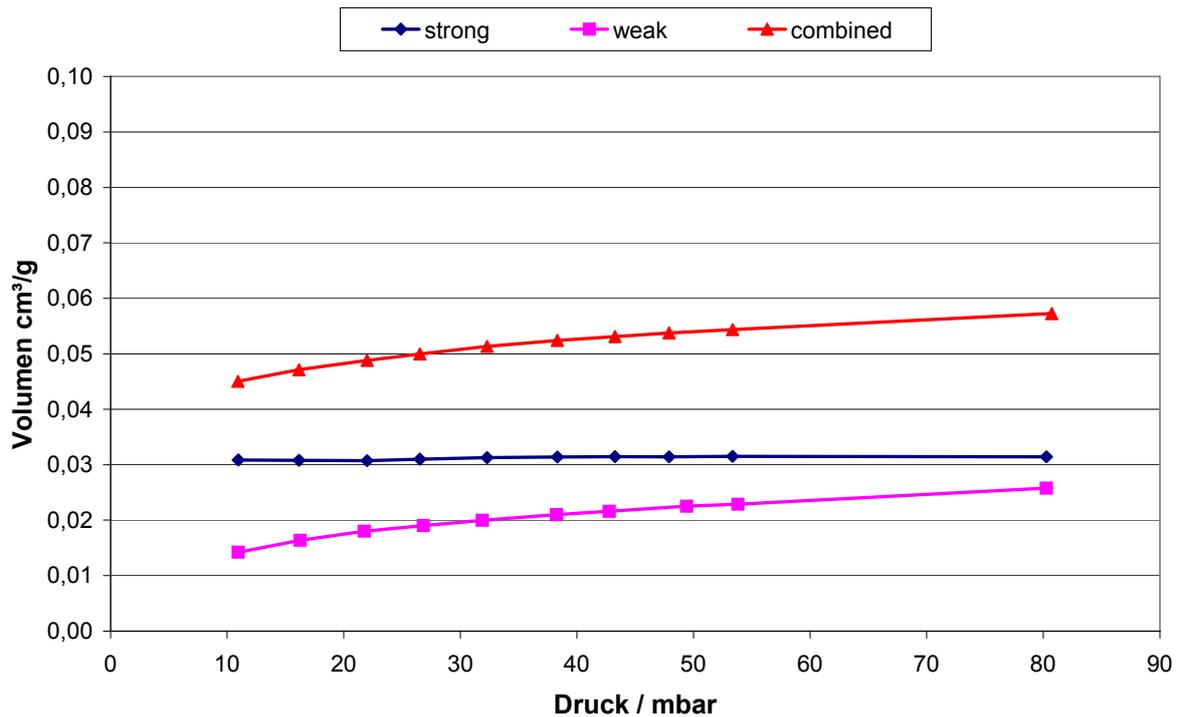


Abb. 14-1: Isothermen des Pd-Katalysators

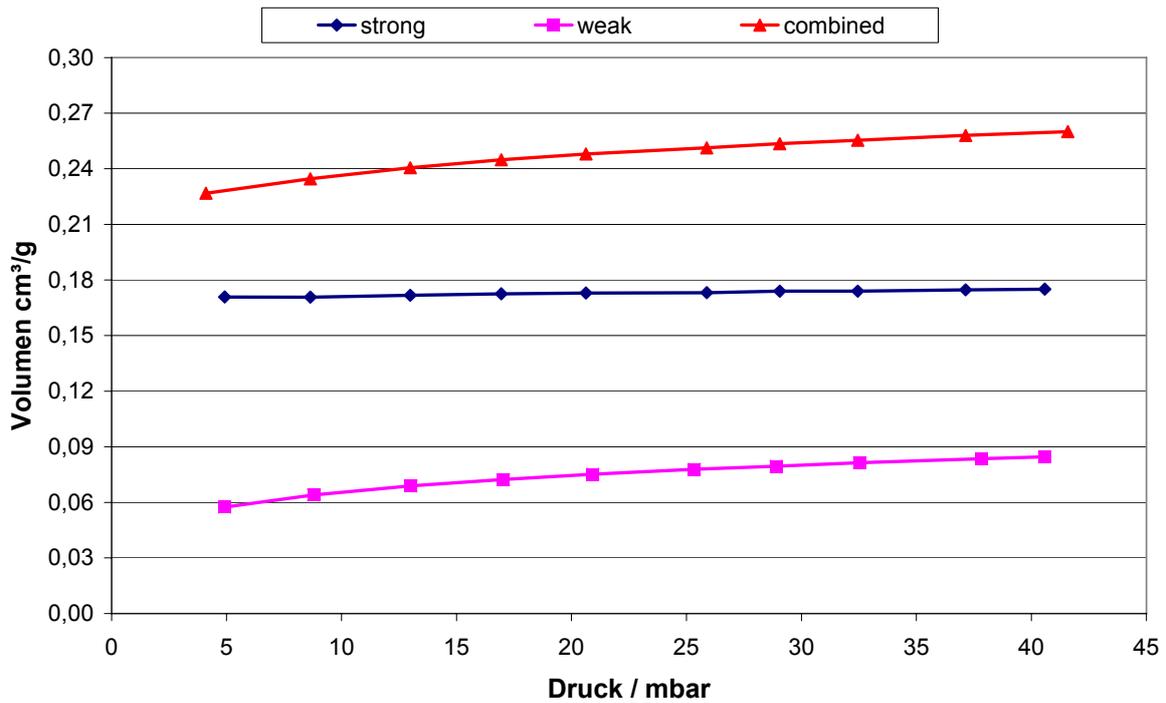


Abb. 14-2: Isothermen des Pt-Katalysators

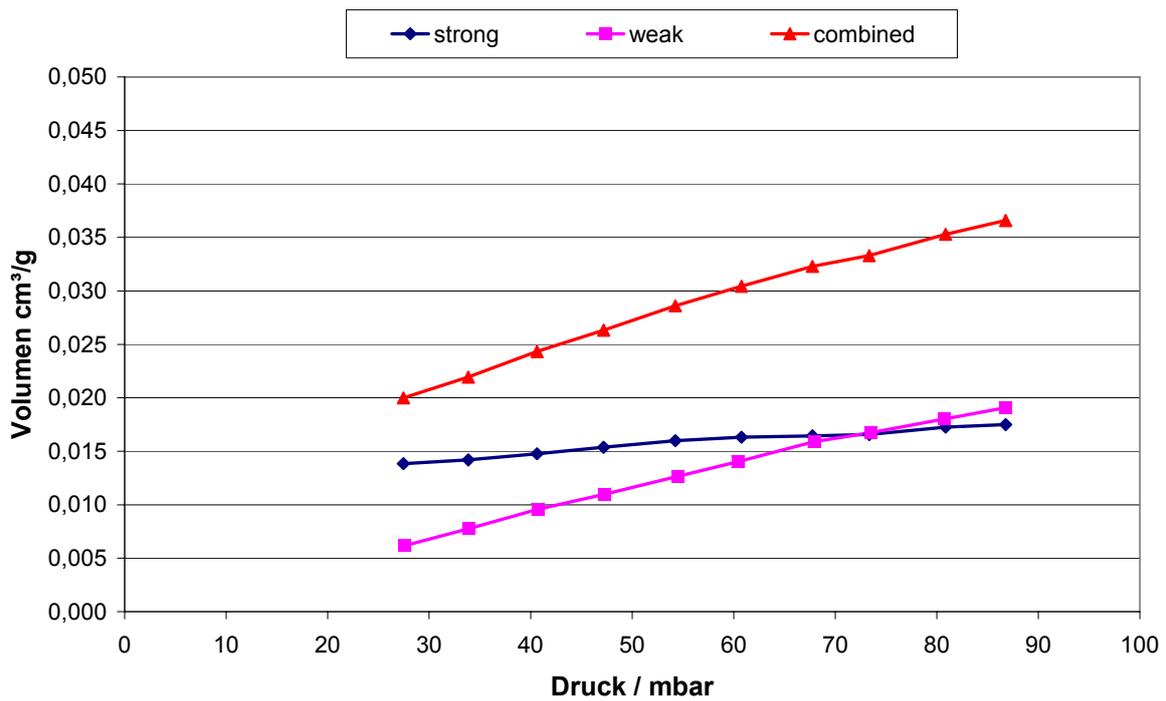


Abb. 14-3: Isothermen des Pd-Pt-Katalysators

## 14.2 Darstellung der Massenzunahmen der einzelnen Katalysatoren

Im Folgenden werden die Messreihen aller verwendeten Katalysatoren bei allen untersuchten S-Konzentrationen dargestellt.

## 14.2.1 Pd-Katalysator

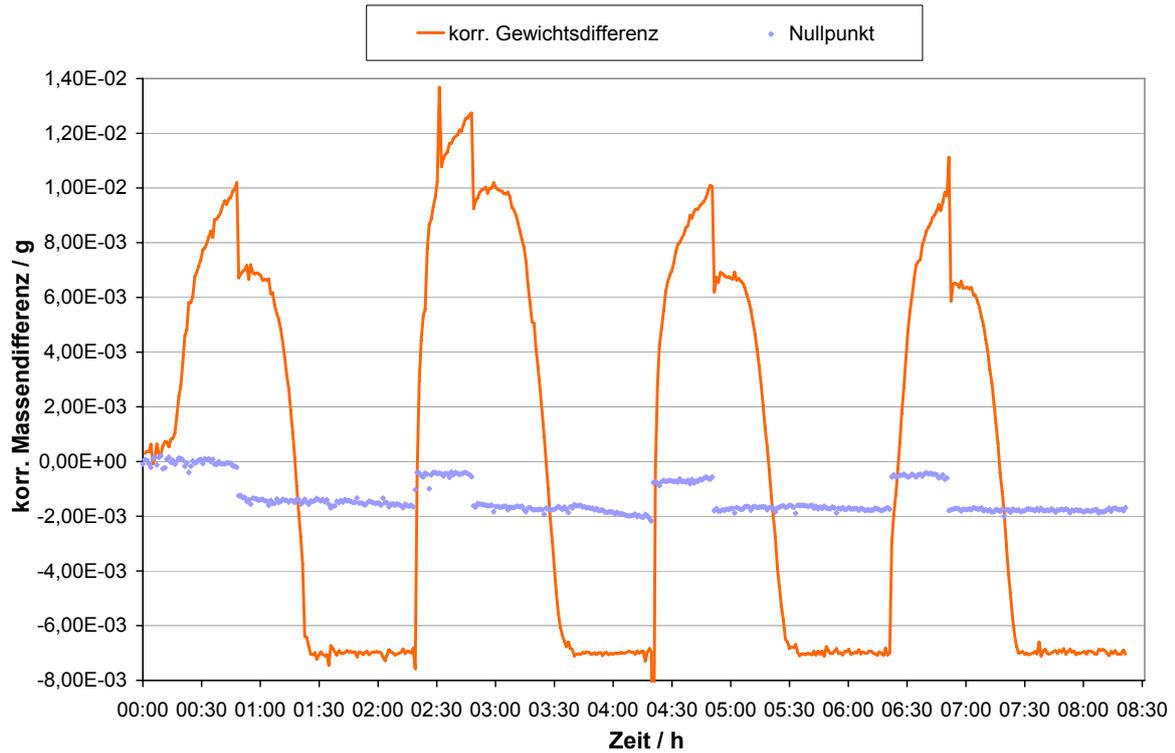


Abb. 14-4: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel

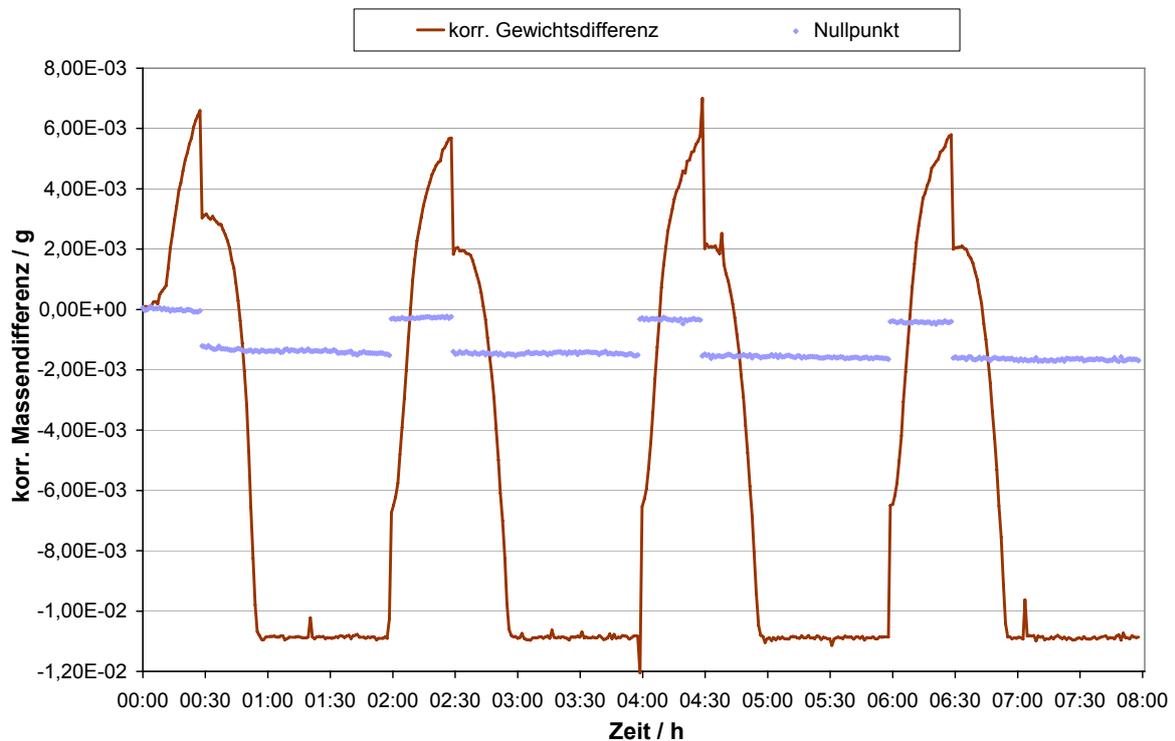


Abb. 14-5: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel

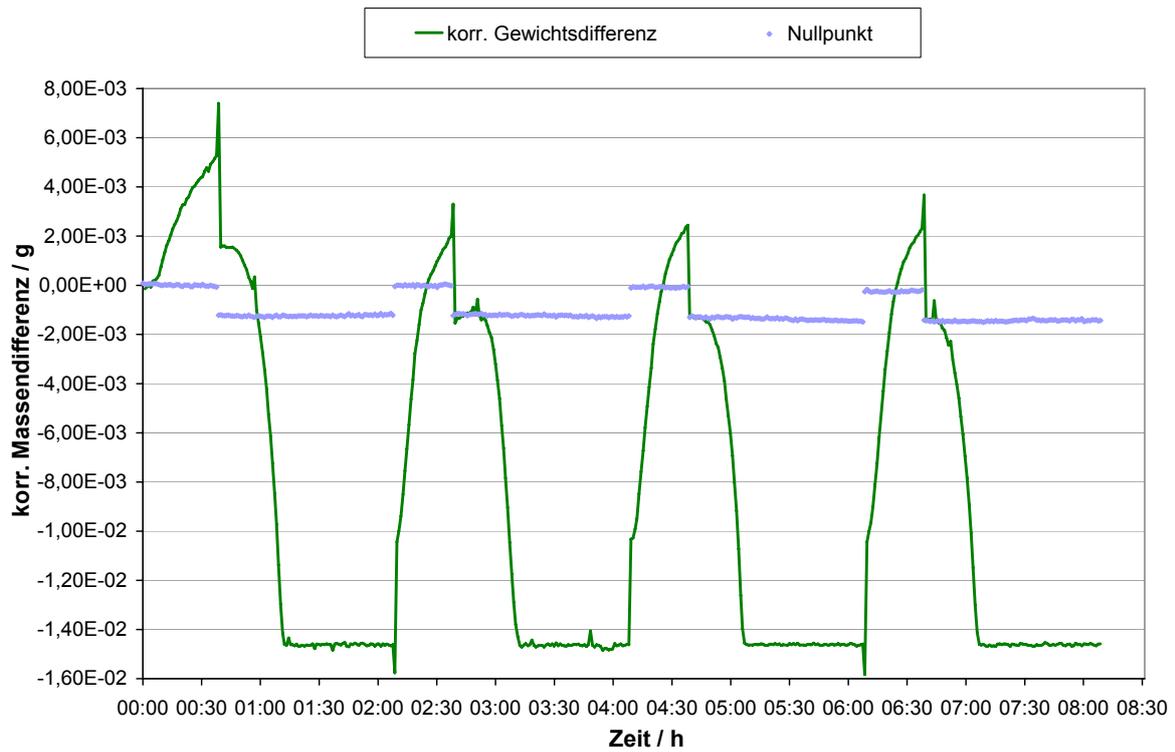


Abb. 14-6: Messreihe am Pd-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel

### 14.2.2 Pt-Katalysator

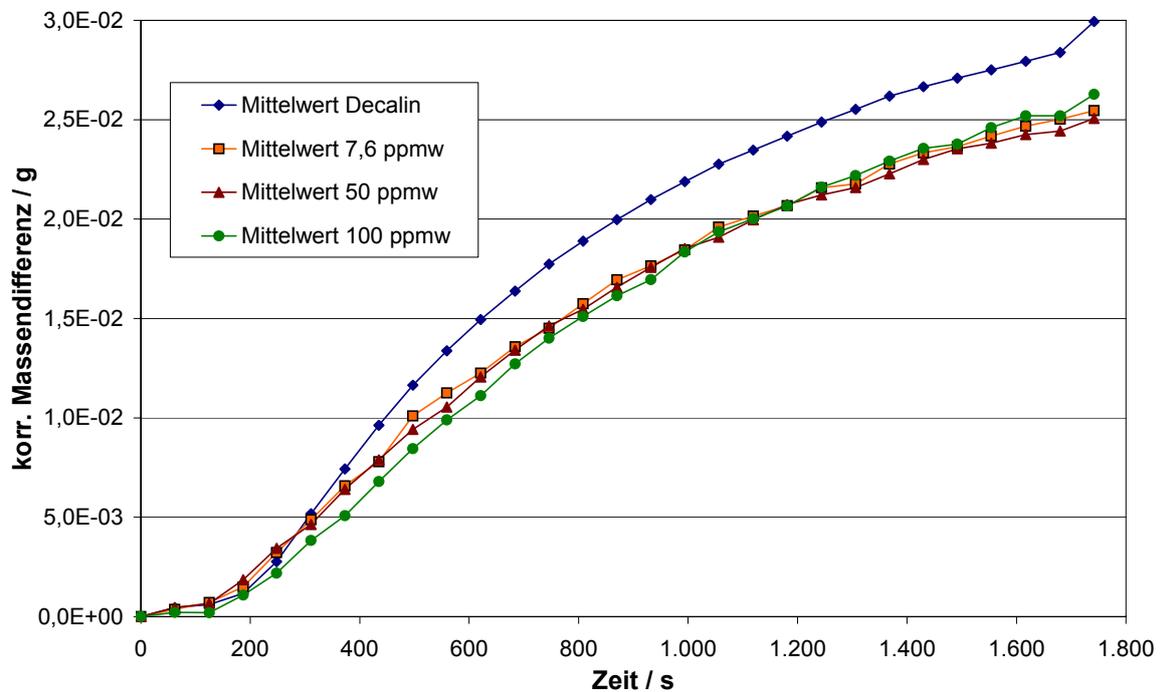


Abb. 14-7: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pt-Katalysator

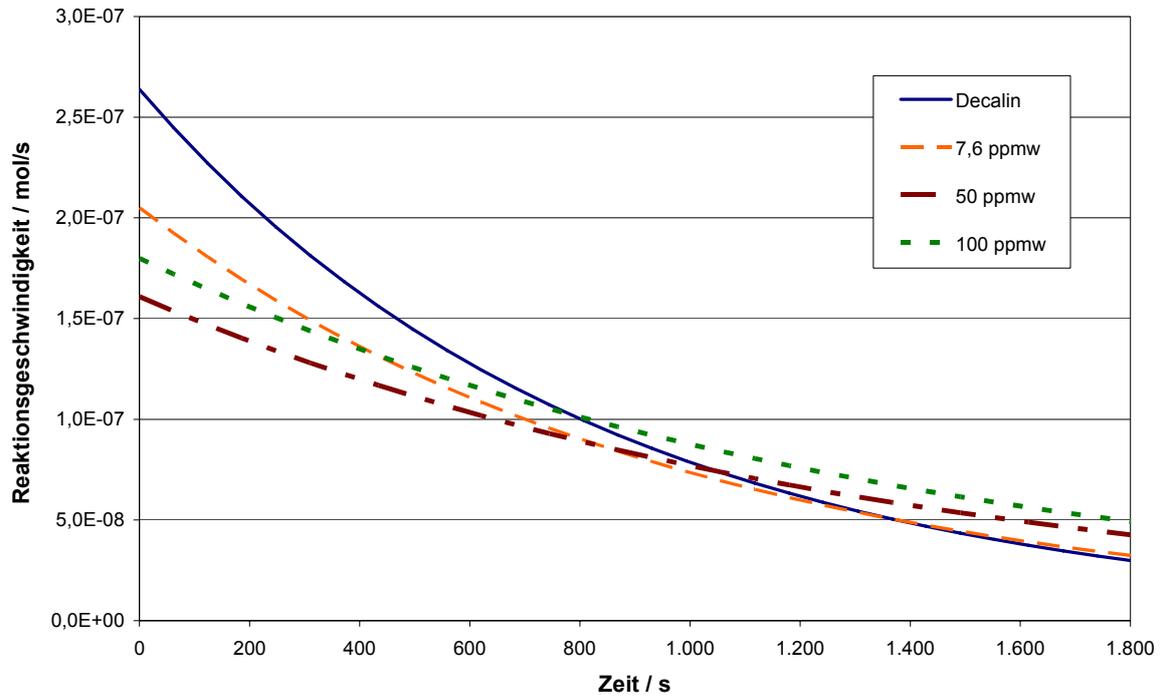


Abb. 14-8: Reaktionsgeschwindigkeit  $r(t)$  am Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

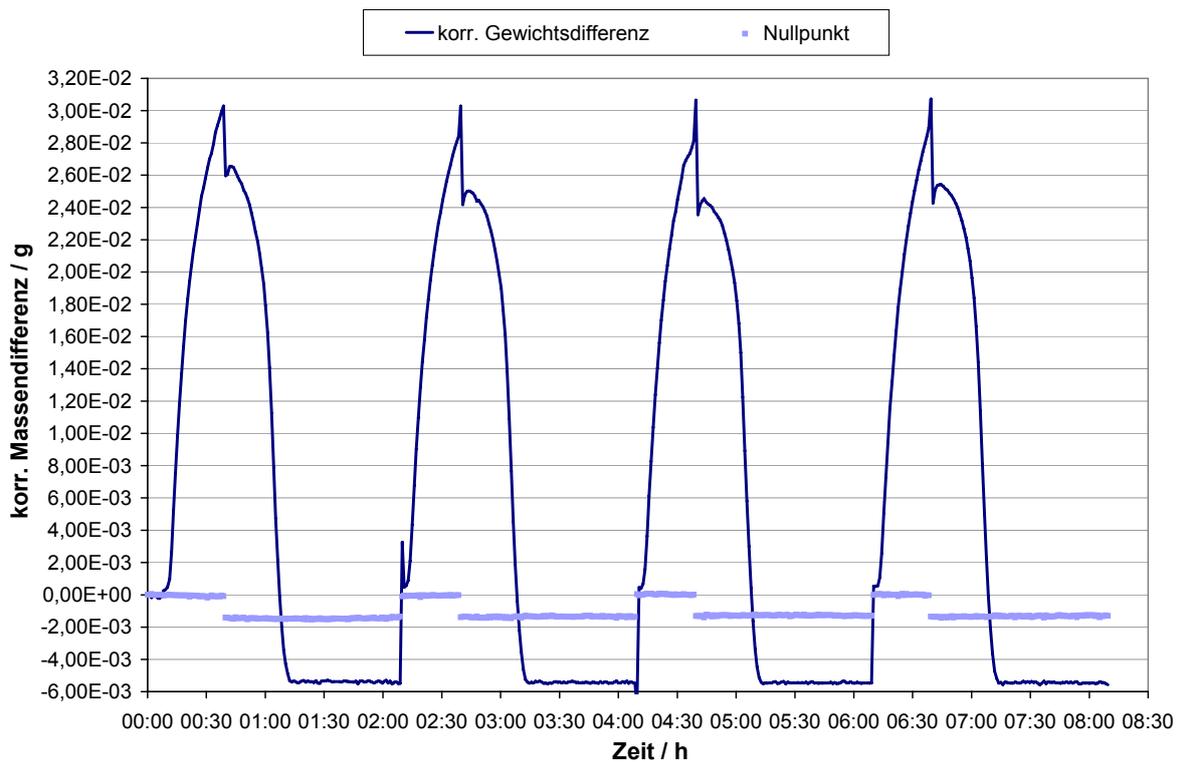


Abb. 14-9: Messreihe am Pd-Katalysator mit Decalin, 0 ppmw Schwefel

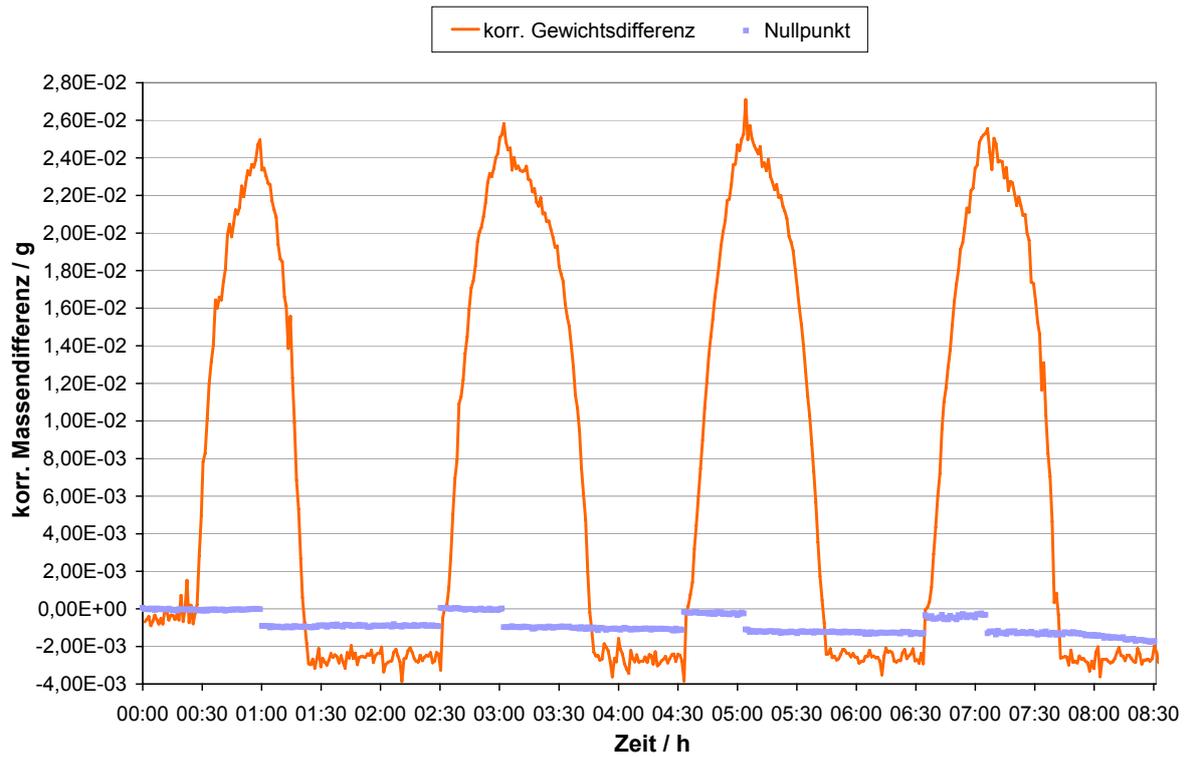


Abb. 14-10: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel

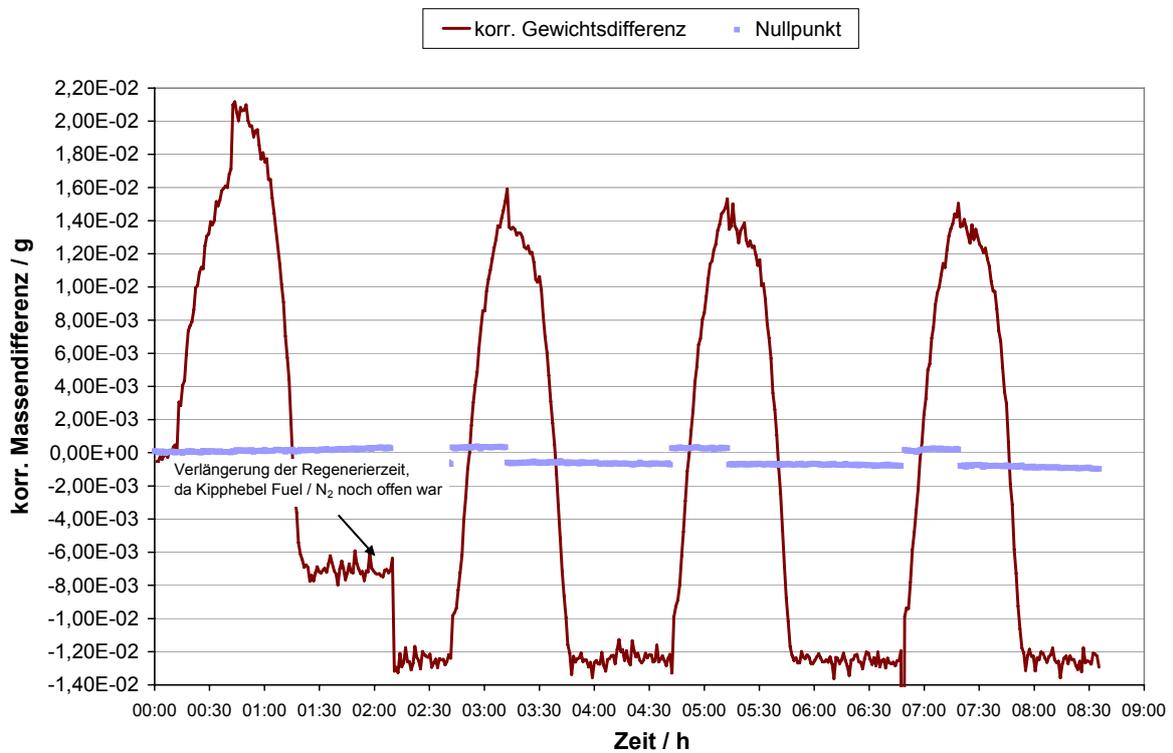


Abb. 14-11: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel

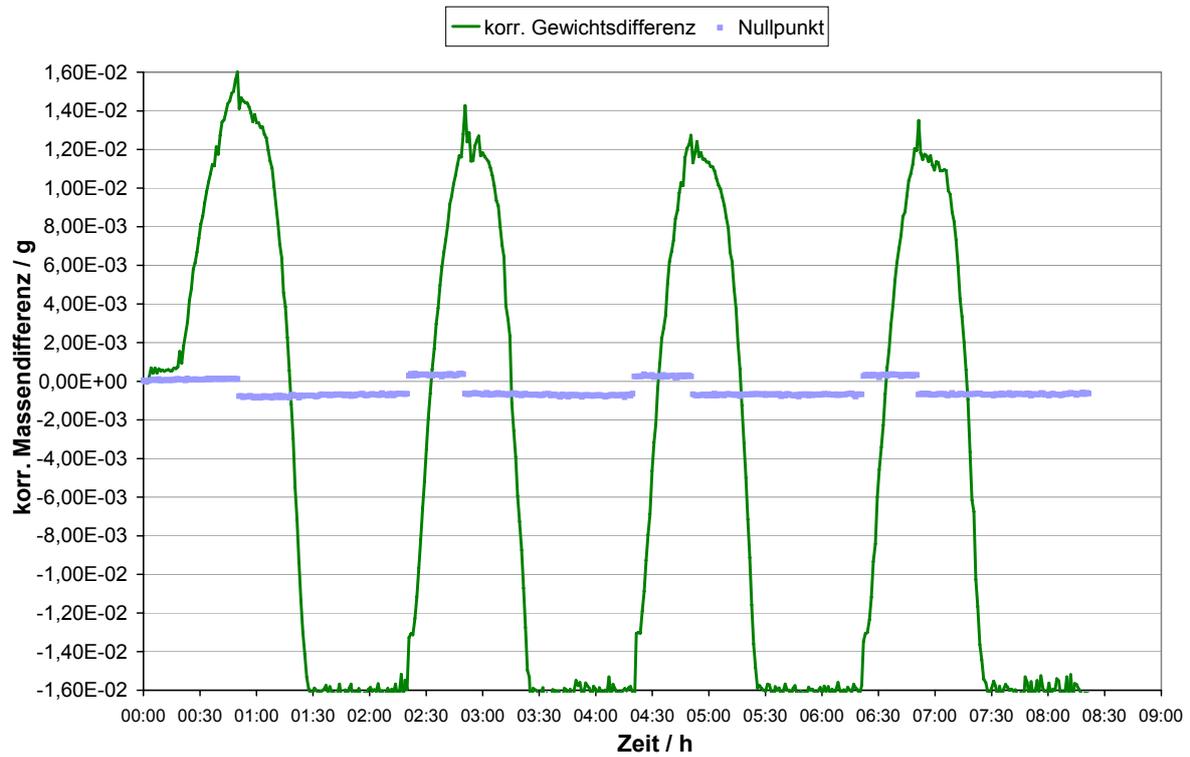


Abb. 14-12: Messreihe am Pt-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel

### 14.2.3 Pd-Pt-Katalysator

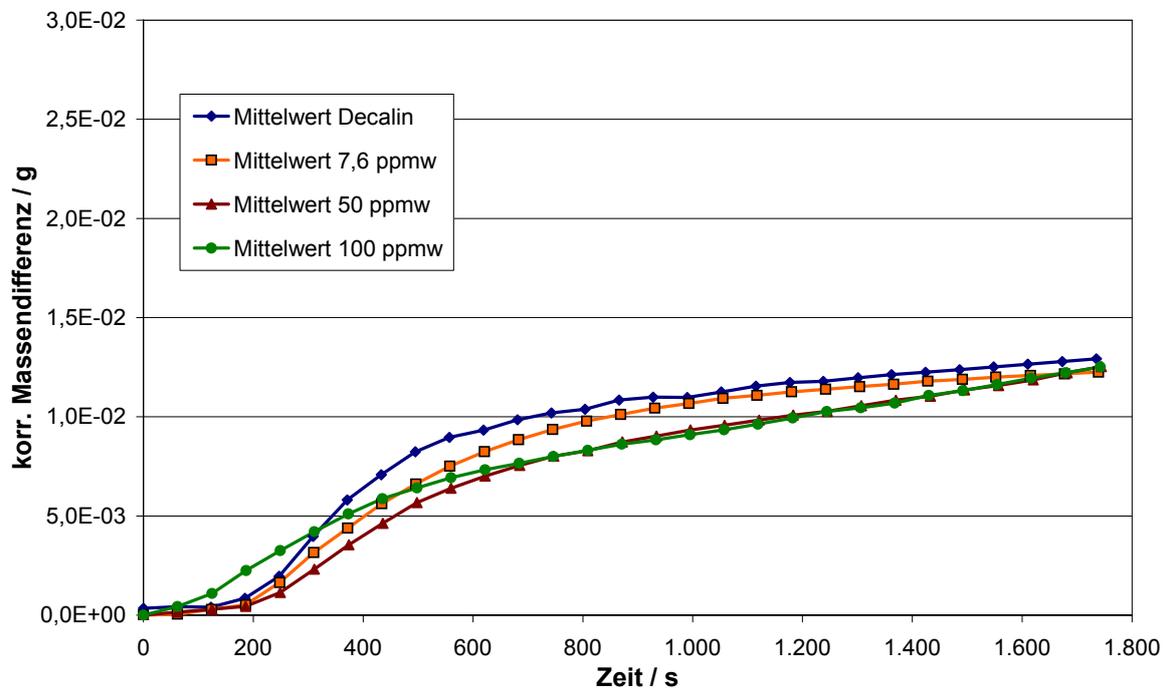


Abb. 14-13: Experimentell ermittelte Massenzunahme am Pd-Pt-Katalysator

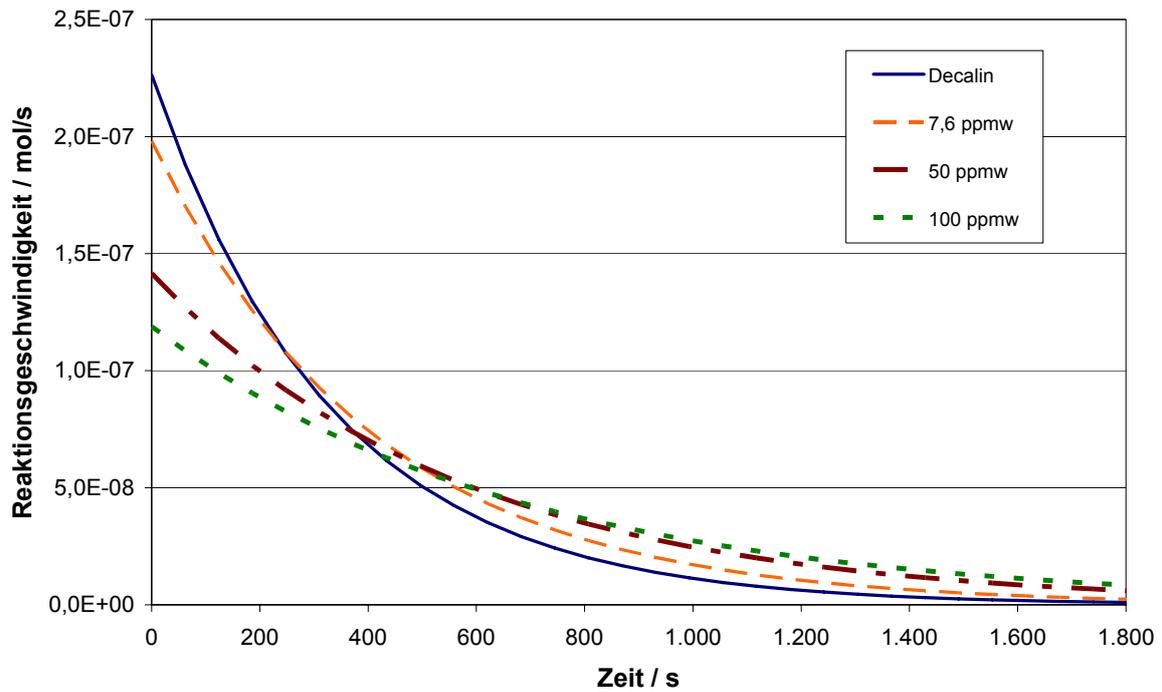


Abb. 14-14: Reaktionsgeschwindigkeit  $r(t)$  am Pd-Pt-Katalysator für alle verwendeten S-Konzentrationen

Am Bimetallkatalysator konnten wegen Ausfalls der Messtechnik teilweise nur drei Messungen einer S-Konzentration ermittelt werden. In diesem speziellen Fall wurden nur die letzten beiden Messungen zur Auswertung herangezogen.

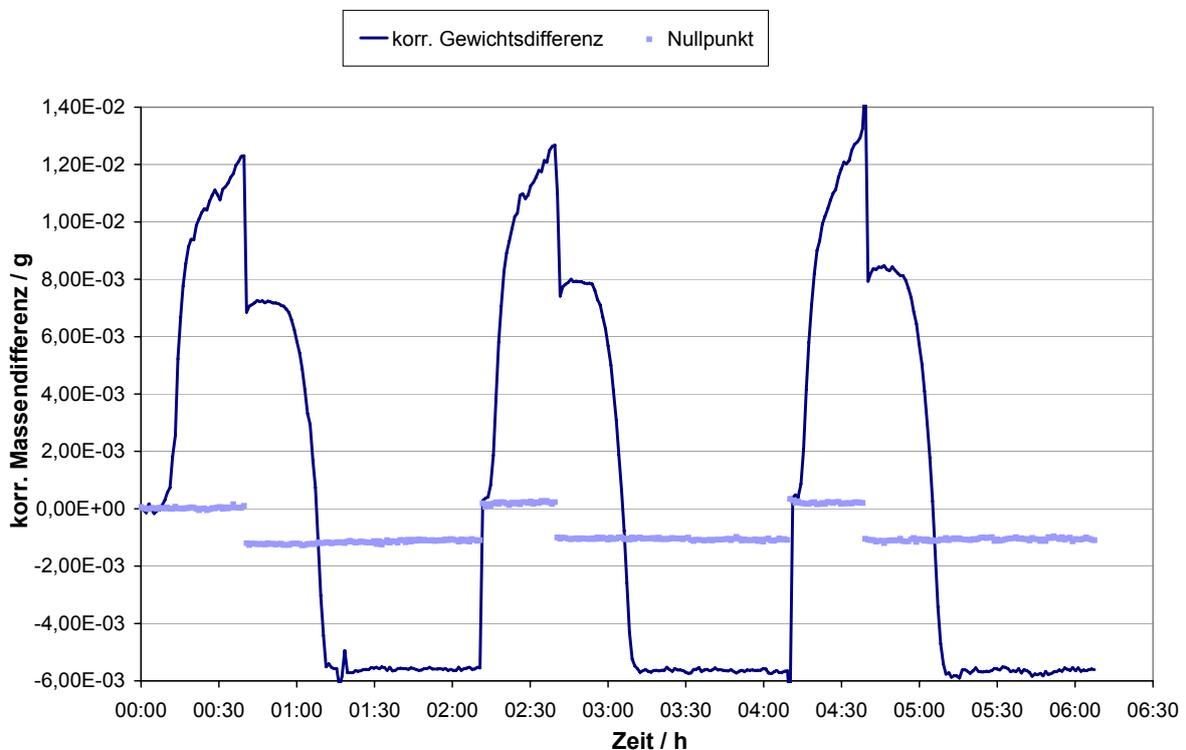


Abb. 14-15: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Decalin, 0 ppmw Schwefel

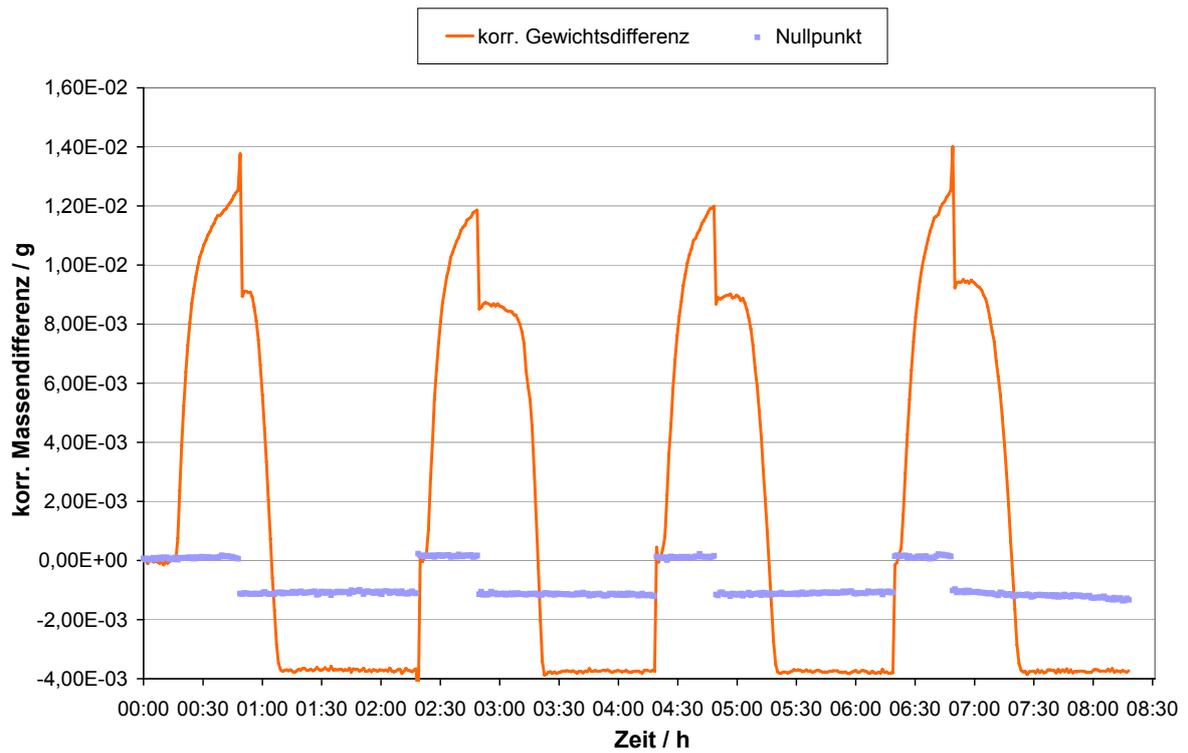


Abb. 14-16: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 7,6 ppmw Schwefel

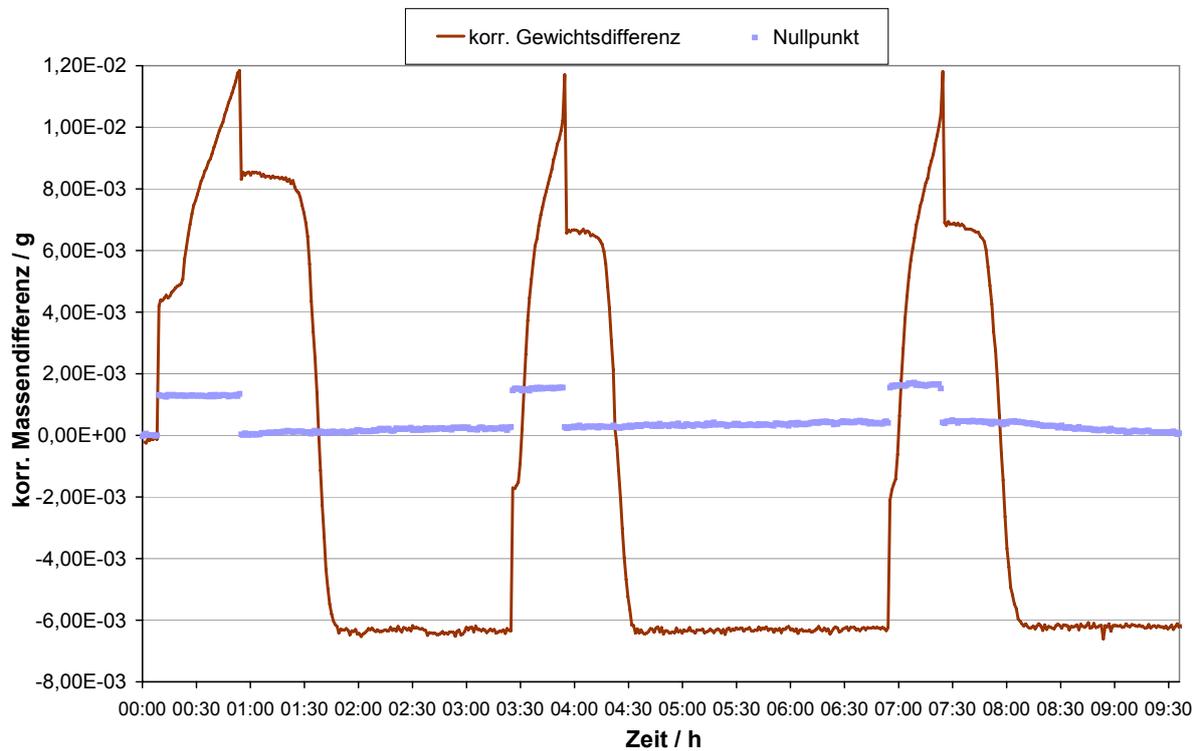


Abb. 14-17: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 50 ppmw Schwefel

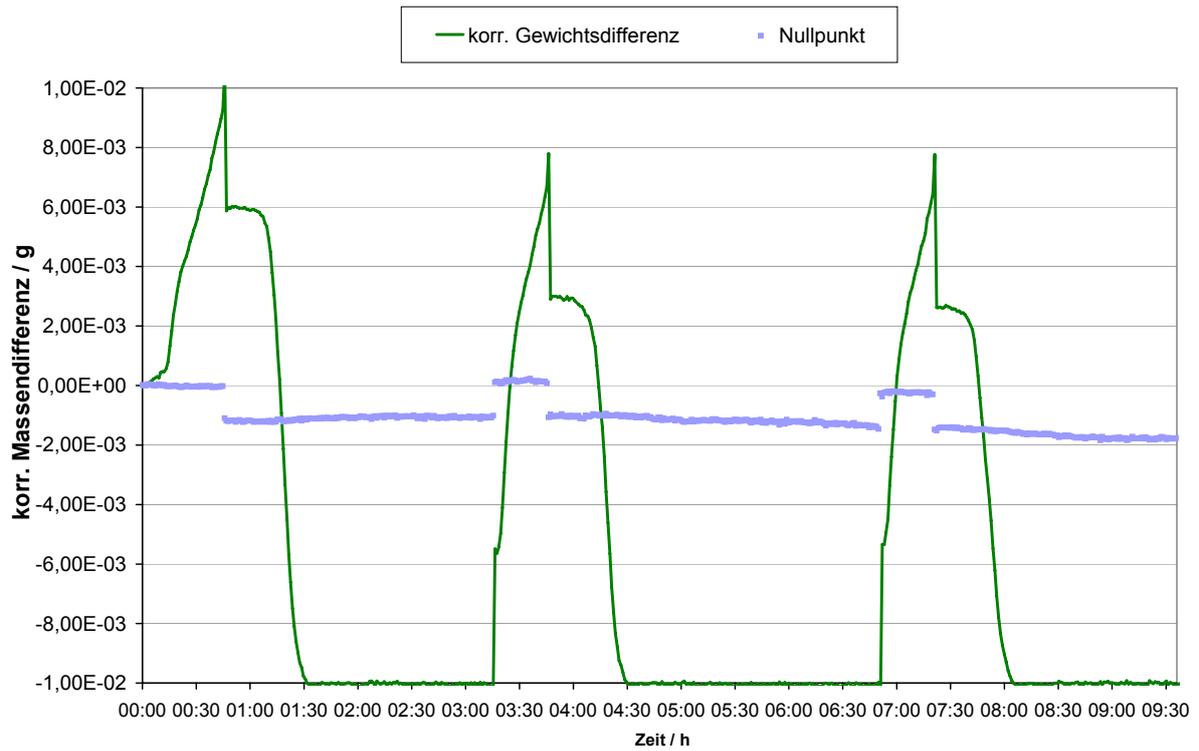


Abb. 14-18: Messreihe am Pd-Pt-Katalysator mit Diesel, 100 ppmw Schwefel

#### 14.2.4 Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pt- und Pd-Pt-Katalysator

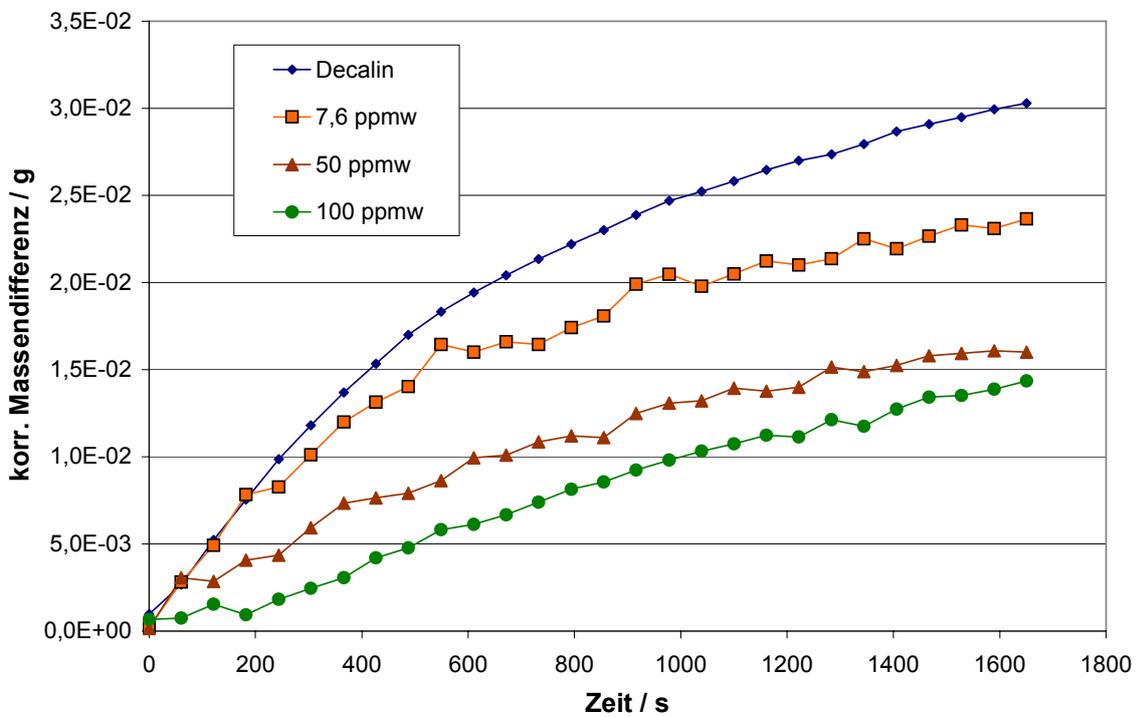


Abb. 14-19: Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pt-Katalysator

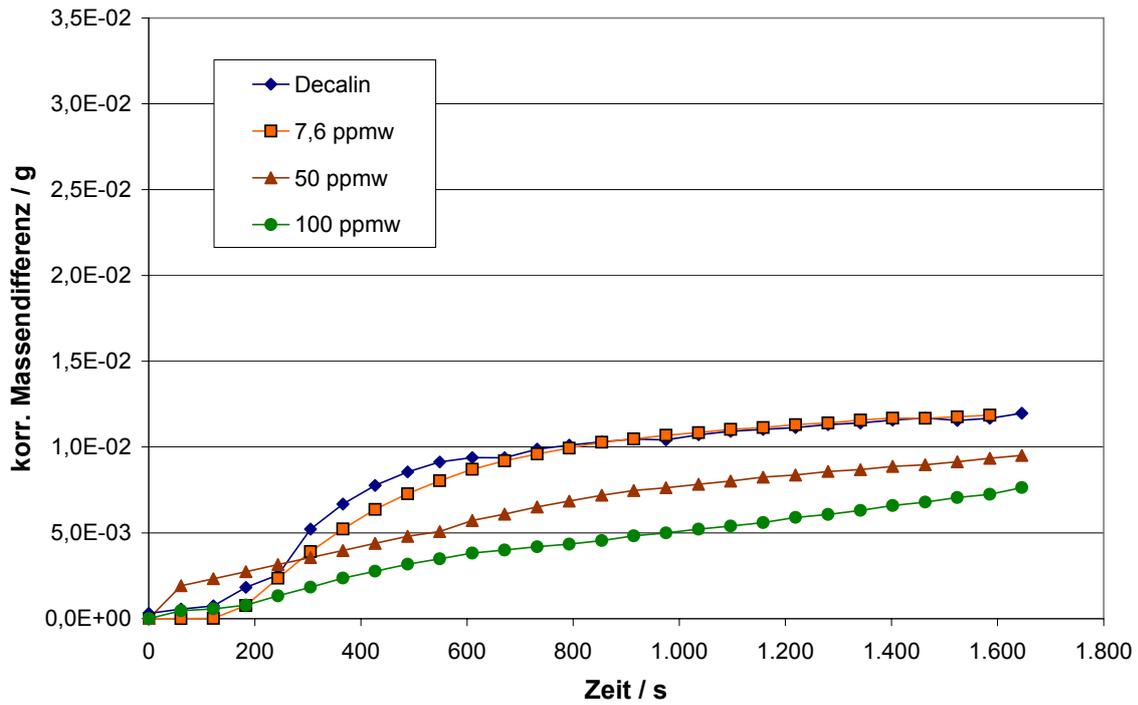


Abb. 14-20: Darstellung der ersten Messung einer Messreihe am Pd-Pt-Katalysator

### 14.3 Darstellung der Standardabweichungen der ermittelten Massenzunahmen

Die Standardabweichungen der Messreihen am Pt- und am Pd-Pt-Katalysator werden im Folgenden gezeigt.

### 14.3.1 Standardabweichung am Pd-Katalysator

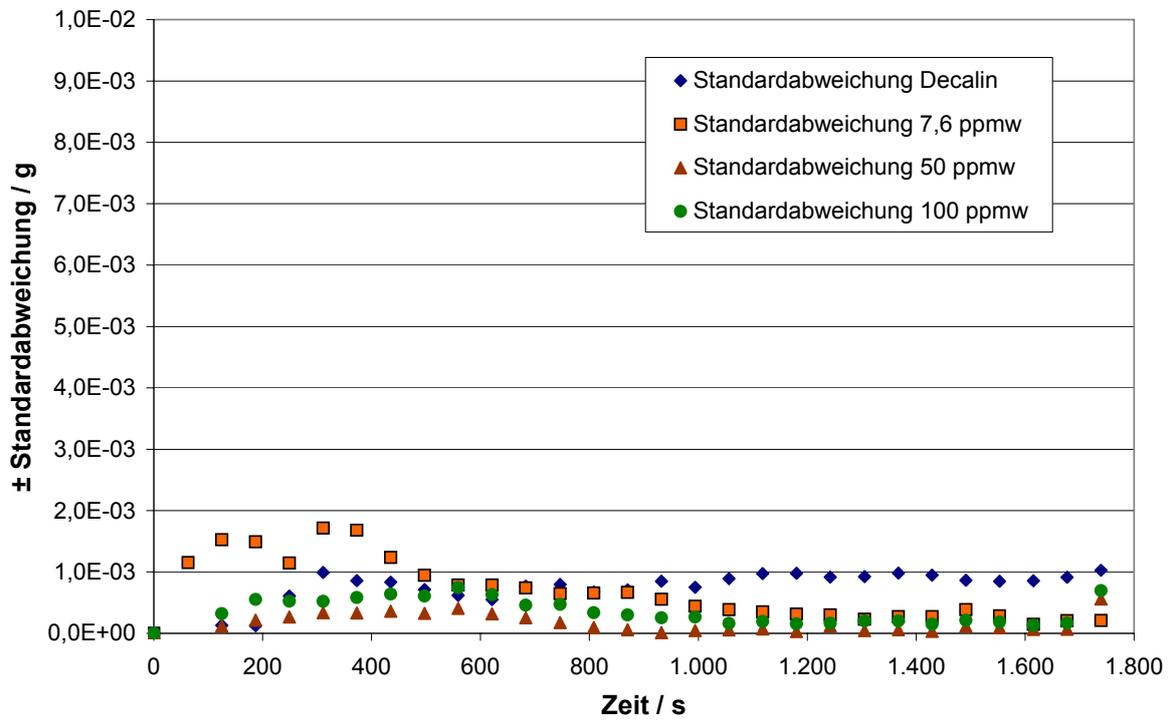


Abb. 14-21: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Messreihen am Pd-Katalysator

### 14.3.2 Standardabweichung am Pt-Katalysator

In Abb. 14-22 ist die prozentuale Standardabweichung über die gesamte Messreihe bei der jeweiligen Konzentration an Schwefel im zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoff aufgetragen.

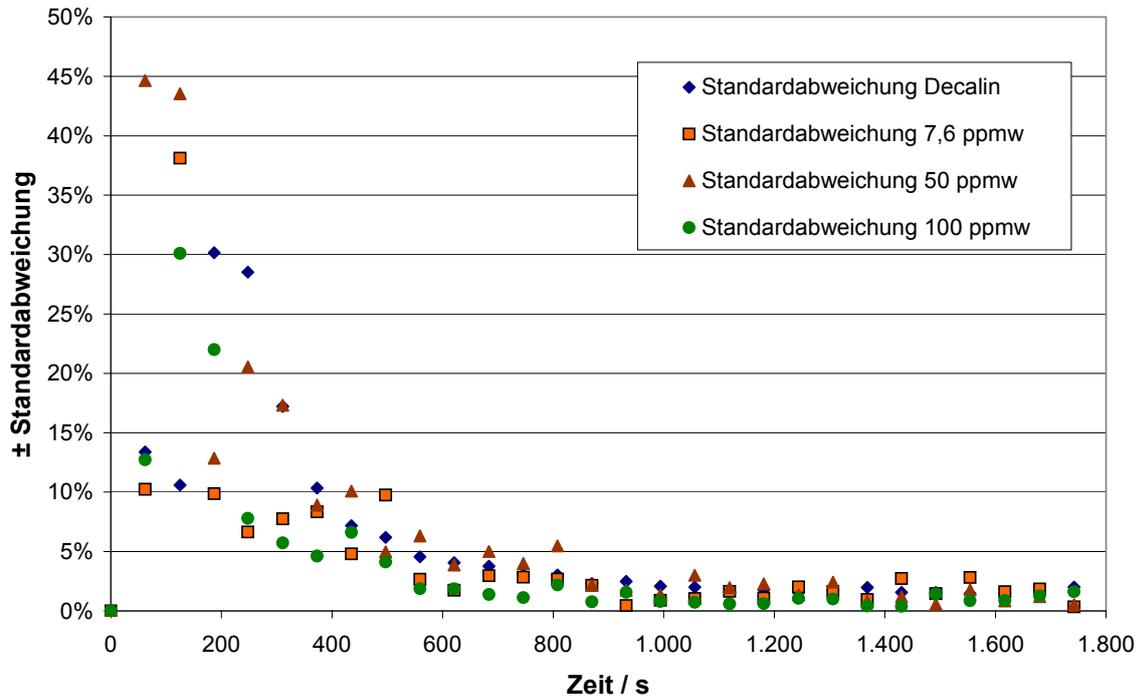


Abb. 14-22: Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pt-Katalysator

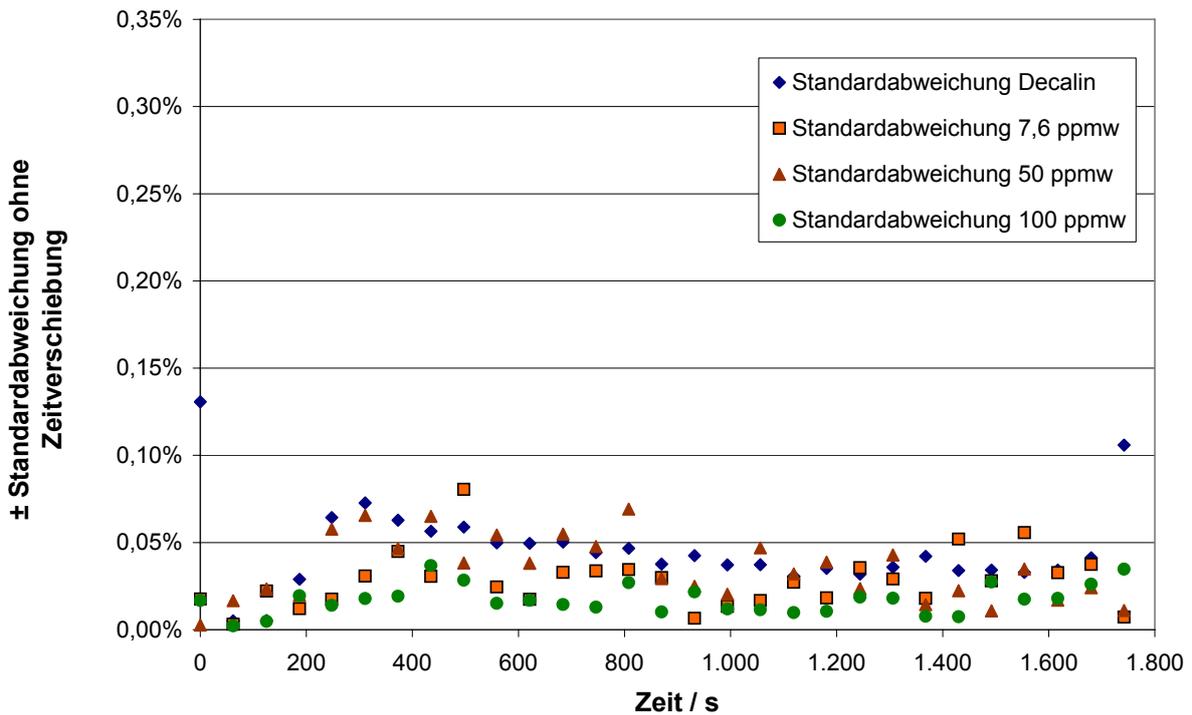


Abb. 14-23: Darstellung der Standardabweichung der Massenzunahmen am Pt-Katalysator ohne Zeitverschiebung

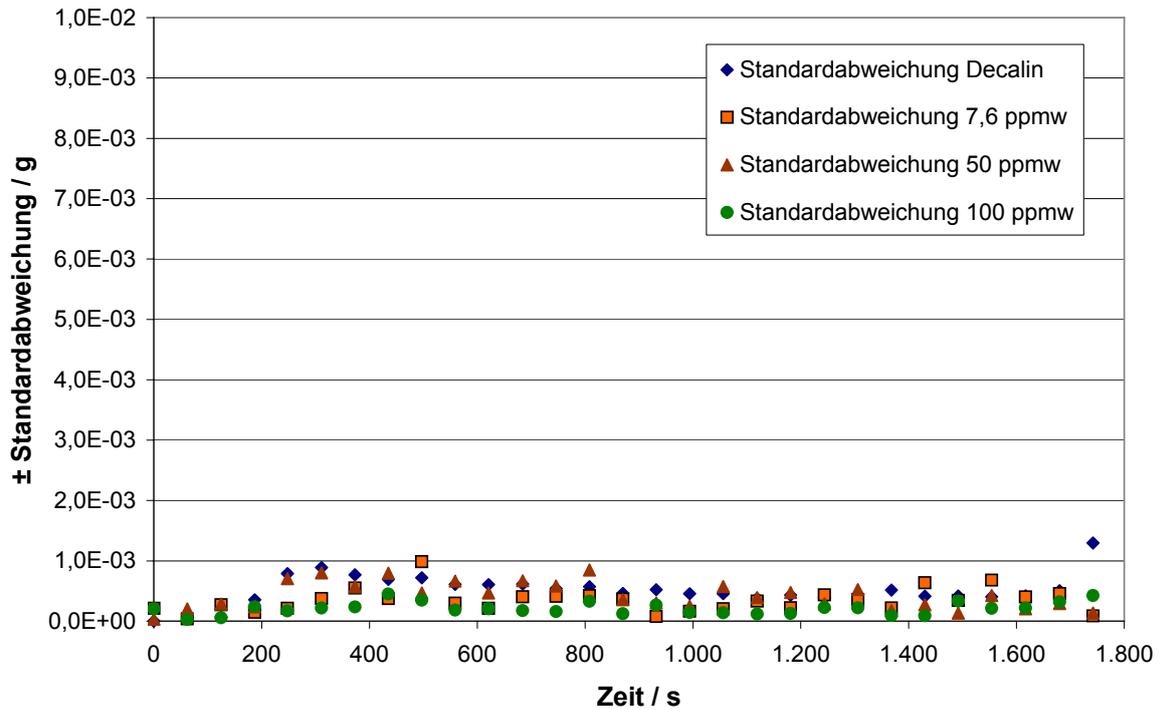


Abb. 14-24: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pt-Katalysator

### 14.3.3 Standardabweichung am Pd-Pt-Katalysator

In Abb. 14-25 sind die Standardabweichungen der ermittelten Messreihen am Bimetallkatalysator aufgeführt.

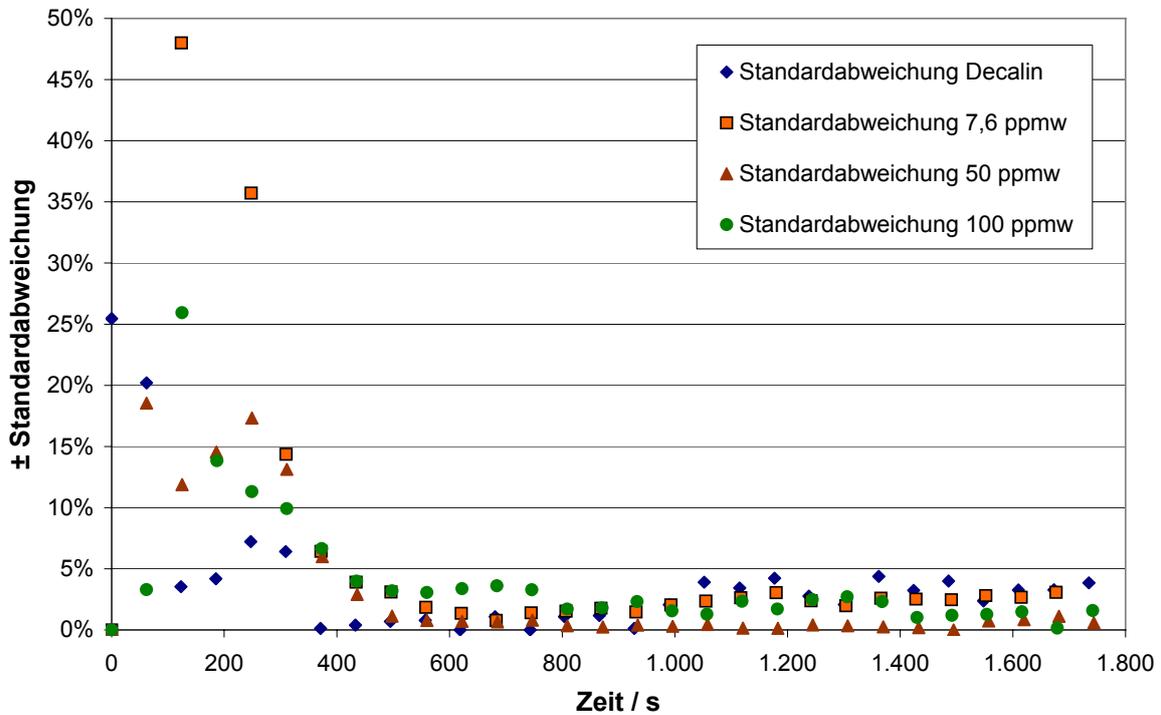


Abb. 14-25: Prozentuale Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pd-Pt-Katalysator

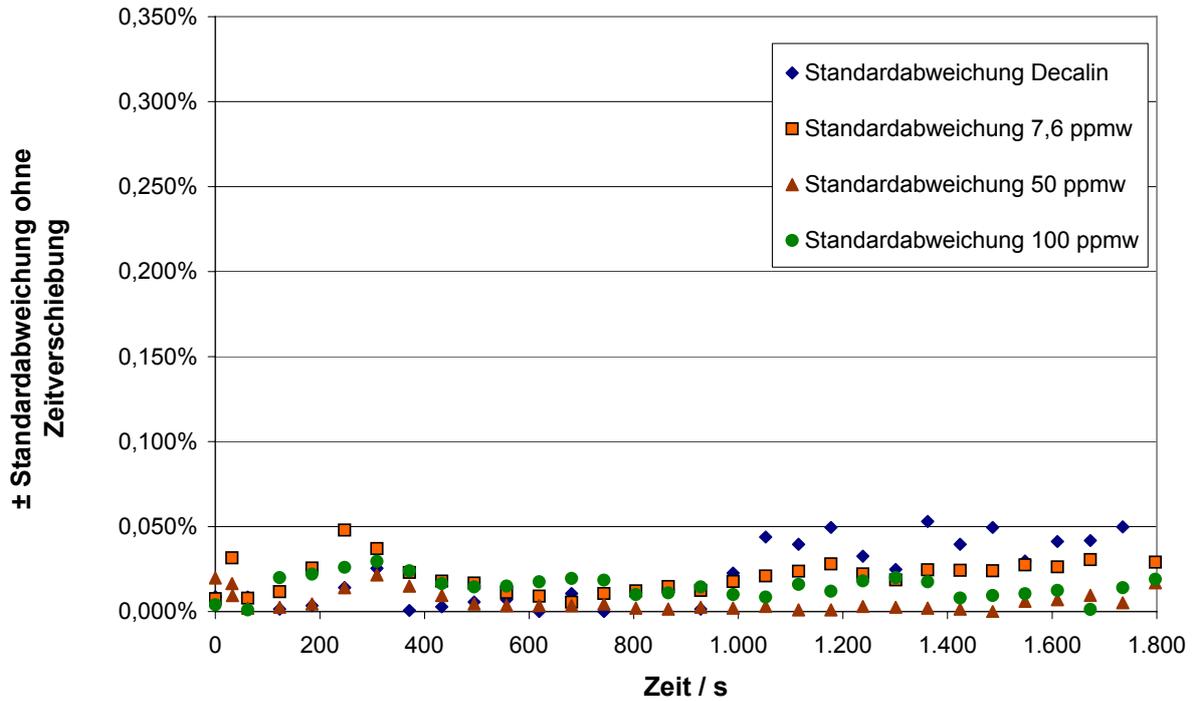


Abb. 14-26: Darstellung der Standardabweichung der Massenzunahmen am Pd-Pt-Katalysator ohne Zeitverschiebung

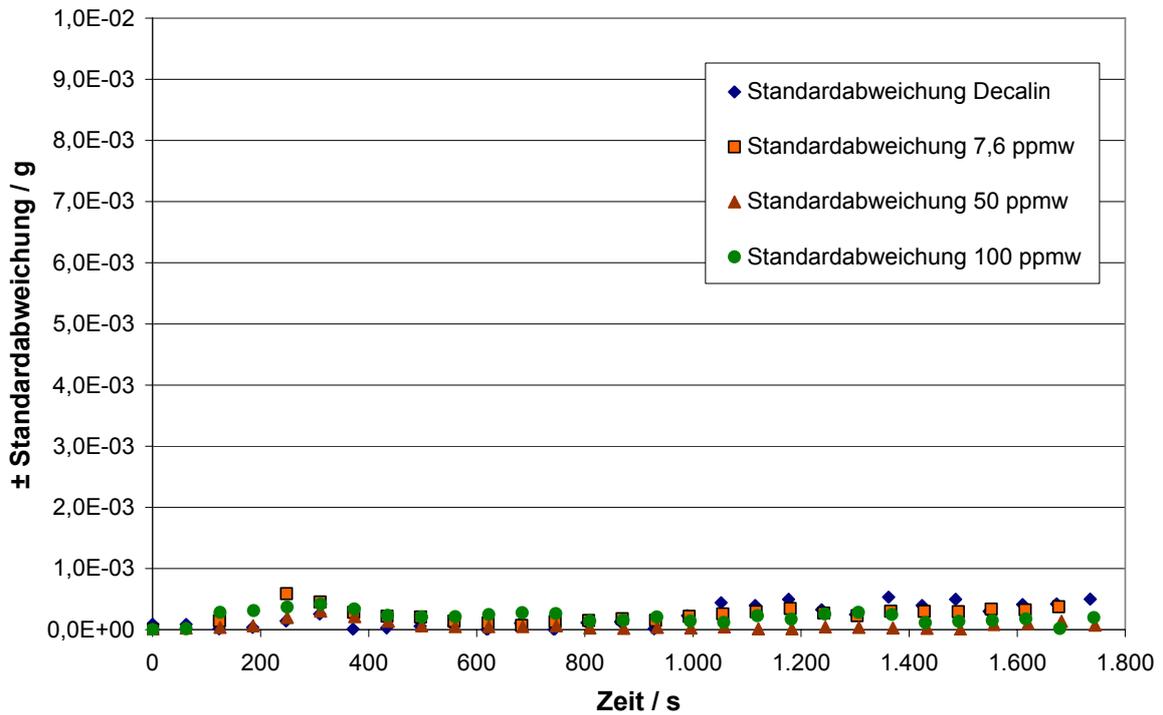


Abb. 14-27: Absolute Standardabweichung der experimentell ermittelten Massenzunahmen am Pd-Pt-Katalysator

## 14.4 Darstellung der berechneten Werte der Fehlerberechnung

Tab. 14-1: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pd-Katalysator

	$\tau = 0 - t_0 / s$				$\tau = t_{900} - t_0 / s$				$\tau = t_{1800} - t_0 / s$			
	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
dr/dt	4,53E-09	1,61E-09	1,59E-09	9,49E-10	6,93E-10	2,70E-10	3,32E-10	2,78E-10	1,20E-10	5,07E-11	7,70E-11	8,79E-11
dr/dk <sub>1</sub>	6,39E-09	1,68E-09	2,37E-09	1,63E-09	3,12E-10	2,21E-10	1,24E-10	4,08E-11	2,62E-10	1,30E-10	1,63E-10	1,66E-10
dr/dk <sub>2</sub>	1,90E-09	0,00E+00	4,77E-10	1,90E-10	9,99E-10	5,03E-10	5,19E-10	4,61E-10	1,73E-10	9,44E-11	1,20E-10	1,46E-10
dr/dA <sub>0</sub>	8,58E-08	3,21E-08	3,61E-08	2,75E-08	1,31E-08	5,37E-09	7,56E-09	8,04E-09	2,27E-09	1,01E-09	1,75E-09	2,55E-09
$\Delta F / \text{mol/s}$	9,86E-08	3,54E-08	4,06E-08	3,02E-08	1,51E-08	6,37E-09	8,54E-09	8,82E-09	2,82E-09	1,28E-09	2,11E-09	2,95E-09
$\Delta F / \%$	34%	21%	28%	24%	34%	23%	28%	24%	36%	24%	30%	25%

Tab. 14-2: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pt-Katalysator

	$\tau = 0 - t_0 / s$				$\tau = t_{900} - t_0 / s$				$\tau = t_{1800} - t_0 / s$			
	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
dr/dt	1,94E-09	1,20E-09	6,49E-10	7,27E-10	6,28E-10	4,63E-10	3,26E-10	3,72E-10	2,19E-10	1,89E-10	1,72E-10	1,99E-10
dr/dk <sub>1</sub>	3,82E-09	2,66E-09	1,91E-09	2,25E-09	6,96E-11	1,61E-10	3,55E-10	4,59E-10	3,57E-10	2,64E-10	1,12E-10	1,01E-10
dr/dk <sub>2</sub>	6,20E-10	3,13E-10	1,56E-10	2,33E-10	9,68E-10	7,41E-10	5,29E-10	5,73E-10	3,38E-10	3,03E-10	2,78E-10	3,06E-10
dr/dA <sub>0</sub>	7,59E-08	5,55E-08	4,16E-08	4,78E-08	2,46E-08	2,14E-08	2,10E-08	2,45E-08	8,57E-09	8,74E-09	1,10E-08	1,31E-08
$\Delta F / \text{mol/s}$	8,22E-08	5,97E-08	4,44E-08	5,10E-08	2,63E-08	2,27E-08	2,22E-08	2,59E-08	9,49E-09	9,50E-09	1,16E-08	1,37E-08
$\Delta F / \%$	31%	29%	28%	28%	31%	29%	27%	28%	32%	29%	27%	28%

Tab. 14-3: Ergebnisse der Fehlerberechnung am Pd-Pt-Katalysator

	$\tau = 0 - t_0 / s$				$\tau = t_{900} - t_0 / s$				$\tau = t_{1800} - t_0 / s$			
	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw	Decalin	7,6 ppmw	50 ppmw	100 ppmw
dr/dt	1,17E-09	7,54E-10	3,39E-10	1,88E-10	7,14E-11	7,71E-11	6,65E-11	4,79E-11	5,23E-12	9,12E-12	1,45E-11	1,33E-11
dr/dk <sub>1</sub>	1,20E-09	8,87E-10	5,10E-10	2,75E-10	5,96E-11	5,29E-11	2,39E-11	1,92E-11	1,35E-11	2,22E-11	3,04E-11	2,85E-11
dr/dk <sub>2</sub>	4,20E-10	2,72E-10	1,22E-10	1,88E-11	1,07E-10	1,16E-10	9,99E-11	8,43E-11	7,86E-12	1,37E-11	2,18E-11	2,34E-11
dr/dA <sub>0</sub>	6,59E-08	5,22E-08	3,29E-08	2,17E-08	4,04E-09	5,34E-09	6,45E-09	5,52E-09	2,96E-10	6,32E-10	1,40E-09	1,53E-09
$\Delta F / \text{mol/s}$	6,87E-08	5,41E-08	3,39E-08	2,22E-08	4,27E-09	5,58E-09	6,64E-09	5,67E-09	3,22E-10	6,77E-10	1,47E-09	1,60E-09
$\Delta F / \%$	30%	27%	24%	19%	31%	28%	24%	19%	32%	28%	24%	19%

## 14.5 Vergleich der Edelmetall-Katalysatoren in der Wasserstoffproduktion beim Katalytischen Cracken

Im folgenden Abschnitt werden ein Foto des Katalytischen Crackers sowie zusätzliche Messdaten aufgeführt.



Abb. 14-28: Bild des Katalytischen Cracker-Versuchsstandes mit Analytik

### 14.5.1 H<sub>2</sub>-Selektivität beim Katalytischen Cracken

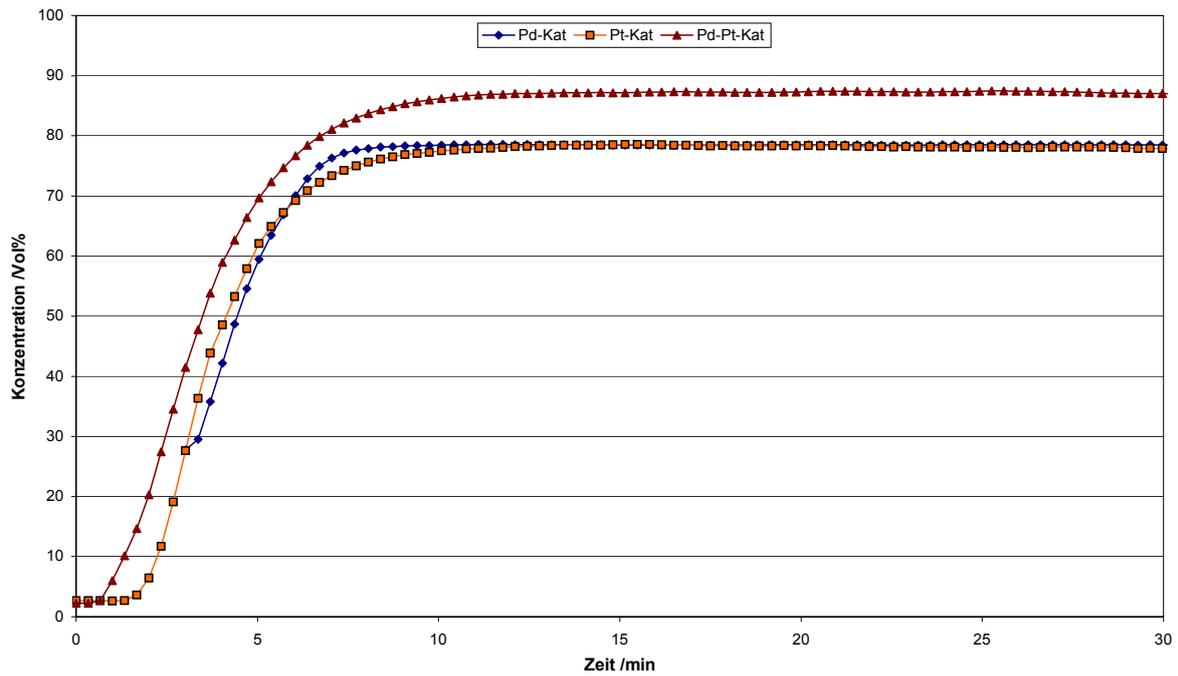


Abb. 14-29: Vergleich der H<sub>2</sub>-Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit Decalin

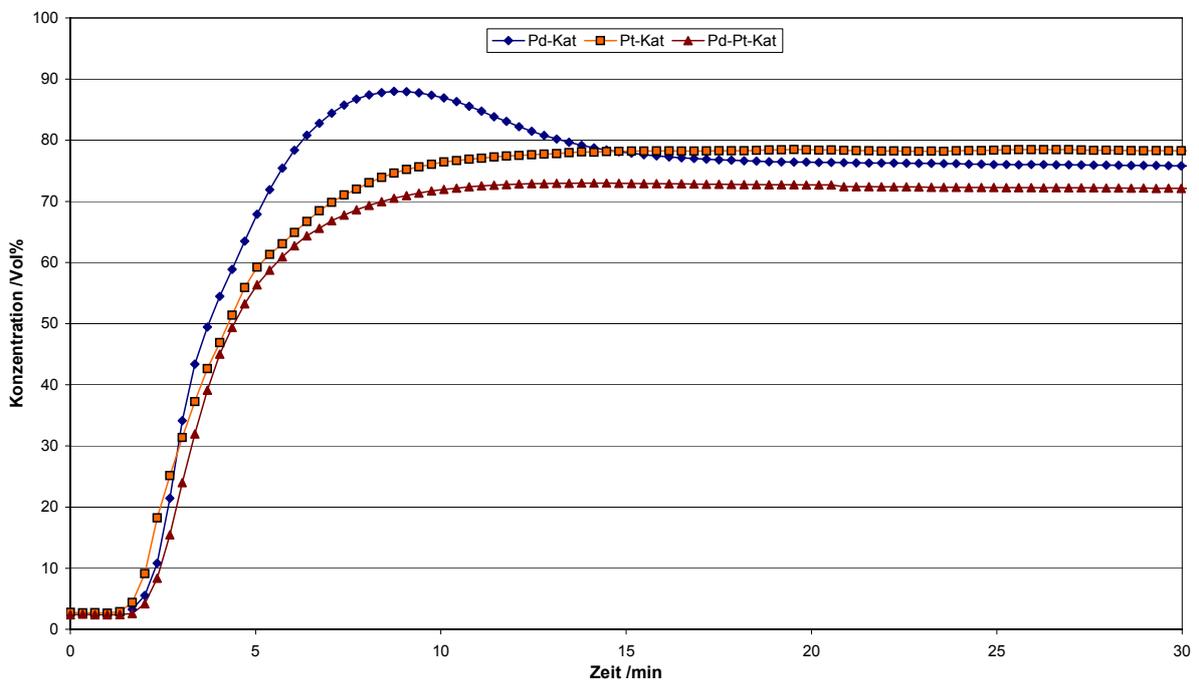


Abb. 14-30: Vergleich der H<sub>2</sub>-Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 7,6 ppmw S-haltigem Diesel

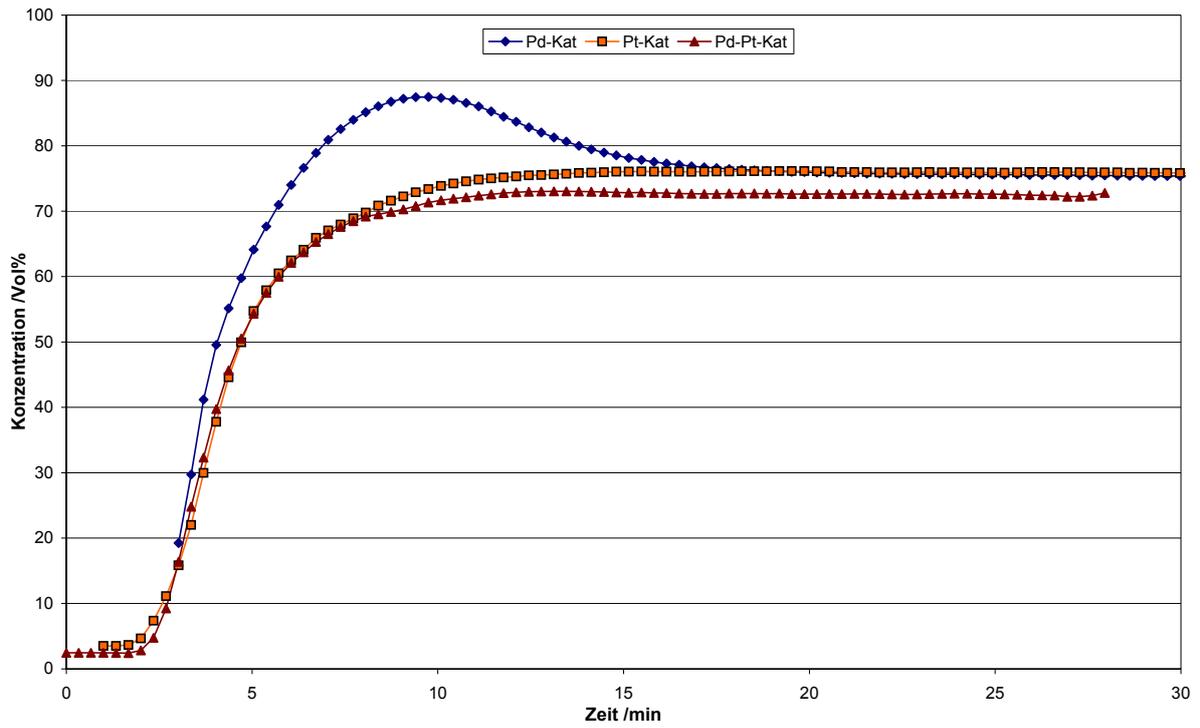


Abb. 14-31: Vergleich der H<sub>2</sub>-Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 50 ppmw DBT

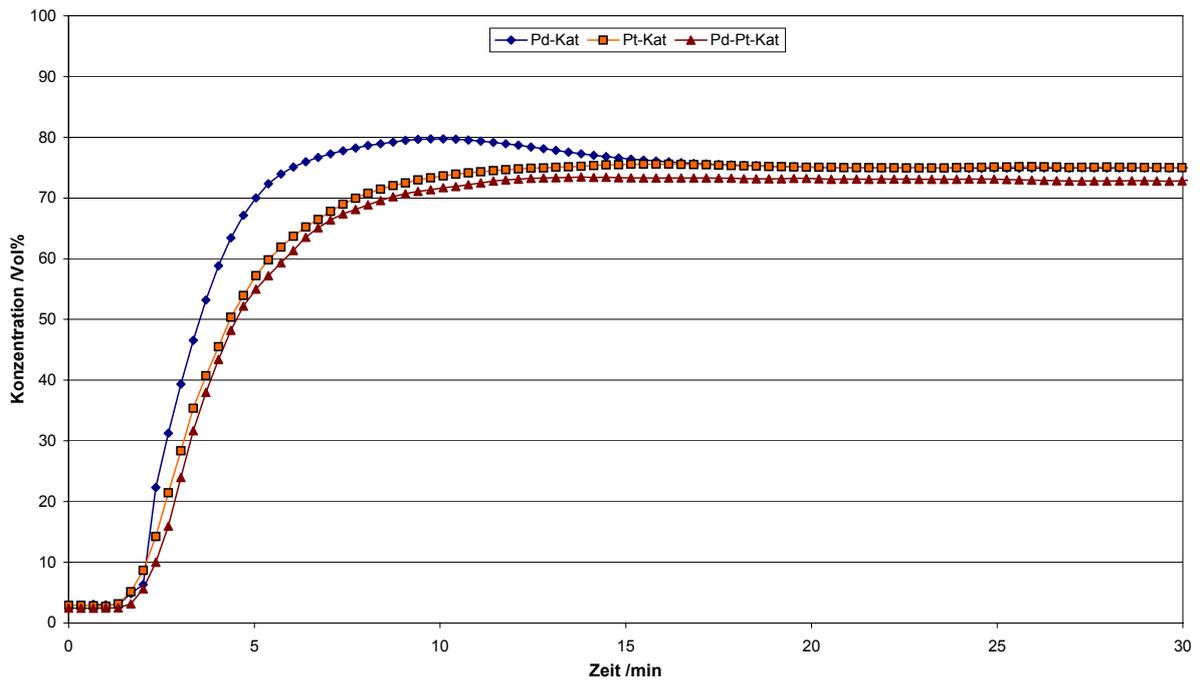


Abb. 14-32: Vergleich der H<sub>2</sub>-Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren mit 100 ppmw DBT

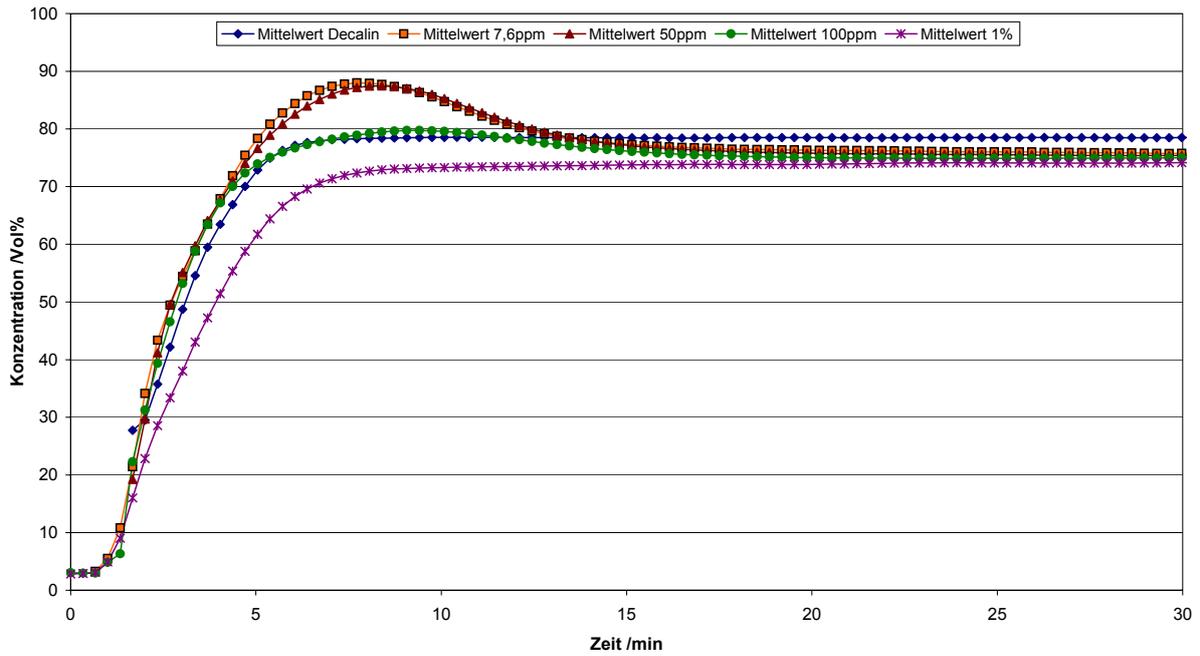


Abb. 14-33: Vergleich der  $H_2$ -Mittelwerte der drei untersuchten Katalysatoren am Pd-Katalysator zusätzlich mit 1% DBT

#### 14.5.2 Standardabweichung der $H_2$ -Selektivität am Pt-Katalysator

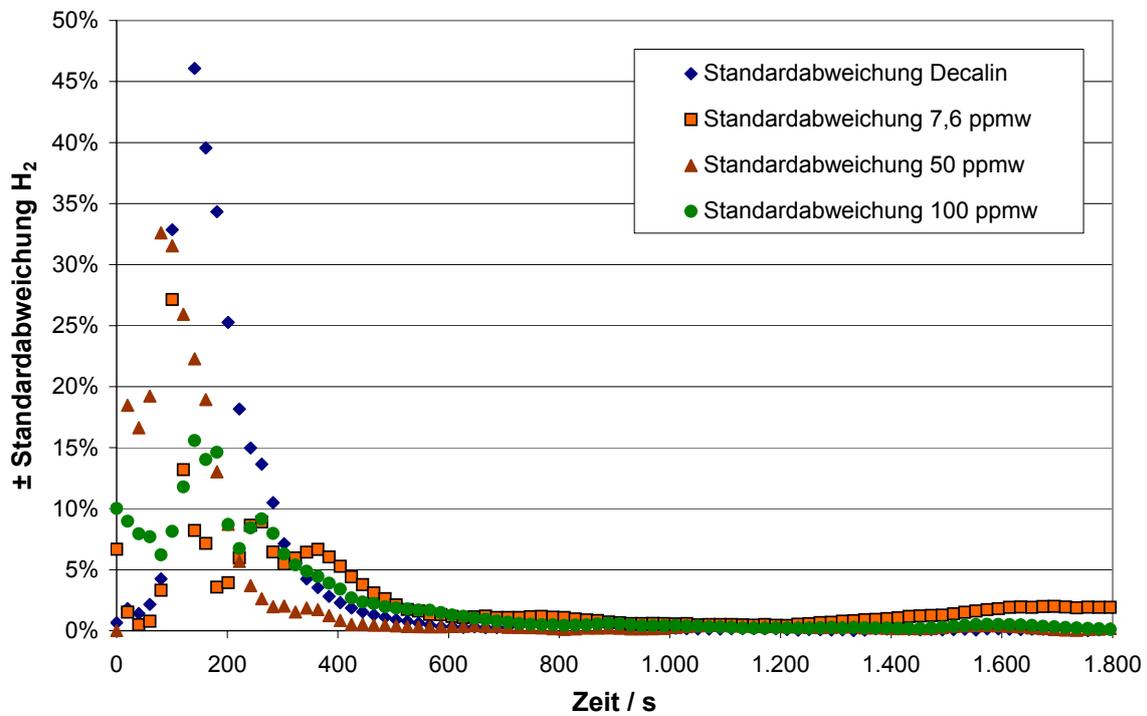


Abb. 14-34: Prozentuale Standardabweichung der  $H_2$ -Selektivität am Pt-Katalysator

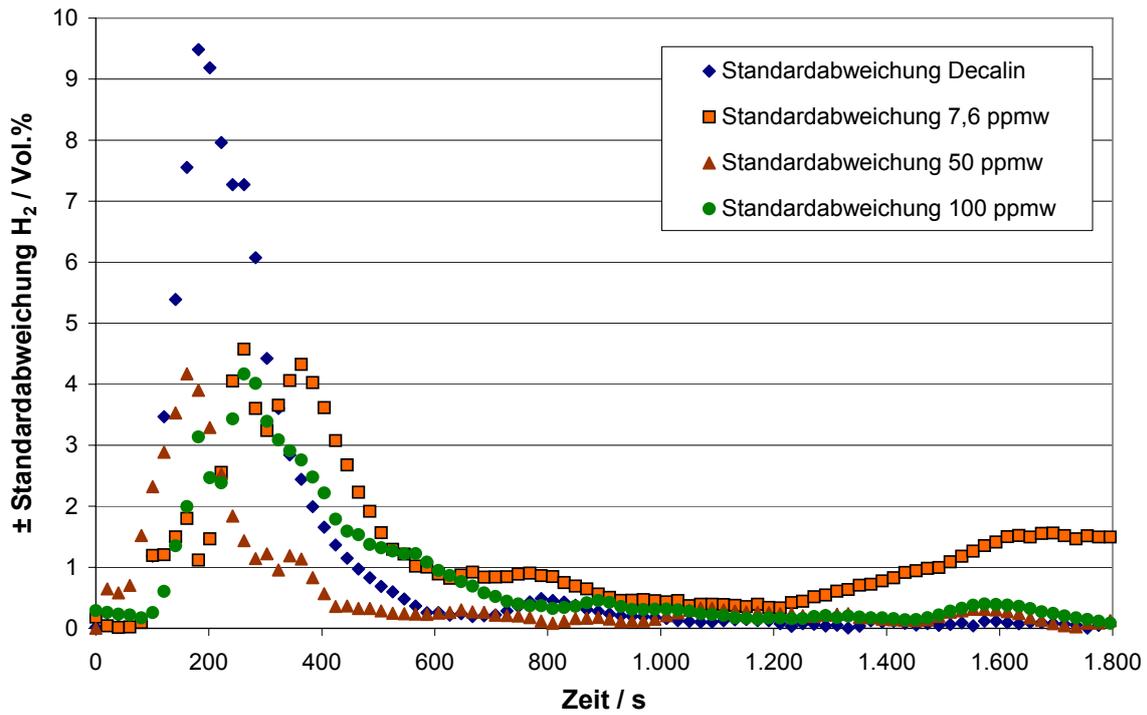


Abb. 14-35: Absolute Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pt-Katalysator

### 14.5.3 Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Pt-Katalysator

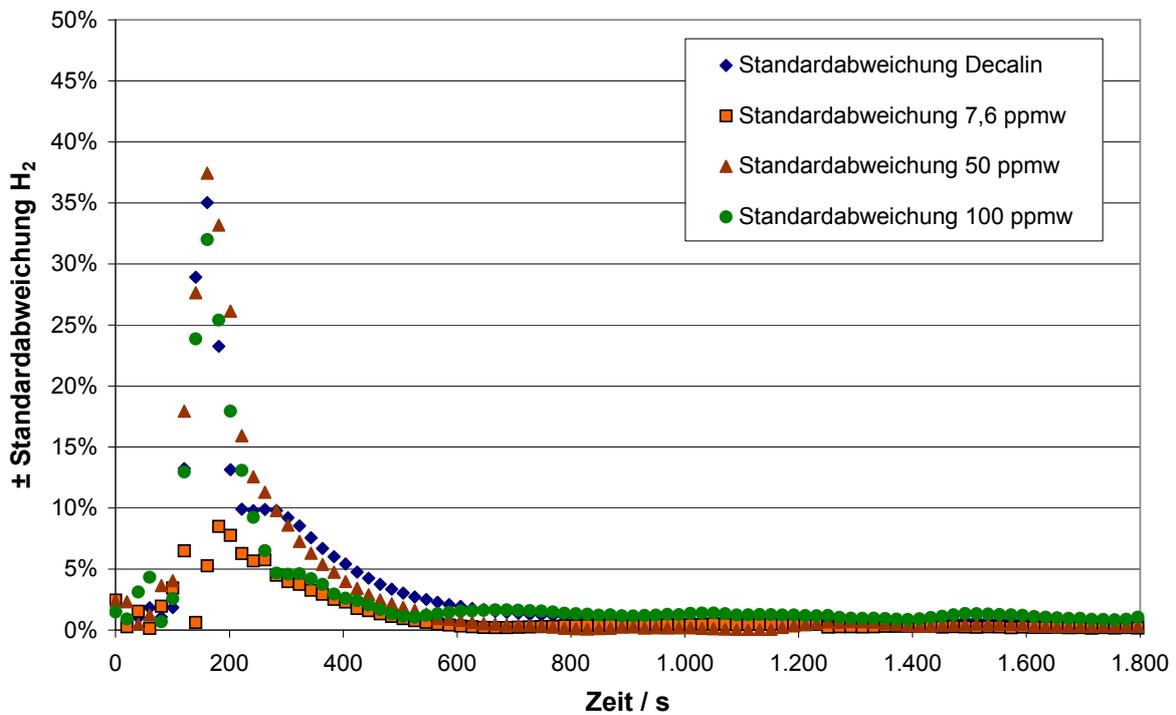


Abb. 14-36: Prozentuale Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Pt-Katalysator

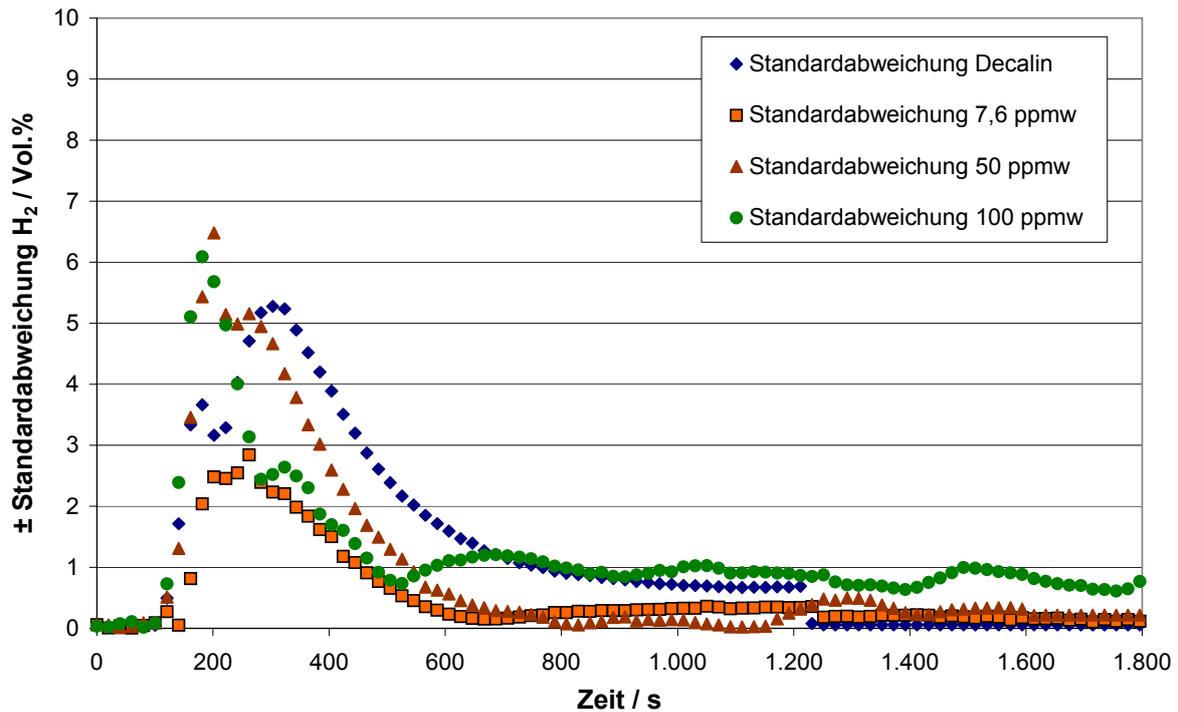


Abb. 14-37: Absolute Standardabweichung der H<sub>2</sub>-Selektivität am Pd-Pt-Katalysator

## 14.6 Schwefelmessung mit GC CP 9001 für das PEMFC-Brenngas

In folgendem Abschnitt werden die Chromatogramme gezeigt, mit denen die unterschiedlichen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen des Brenngases der PEMFC vor den Versuchen kontrolliert wurden.

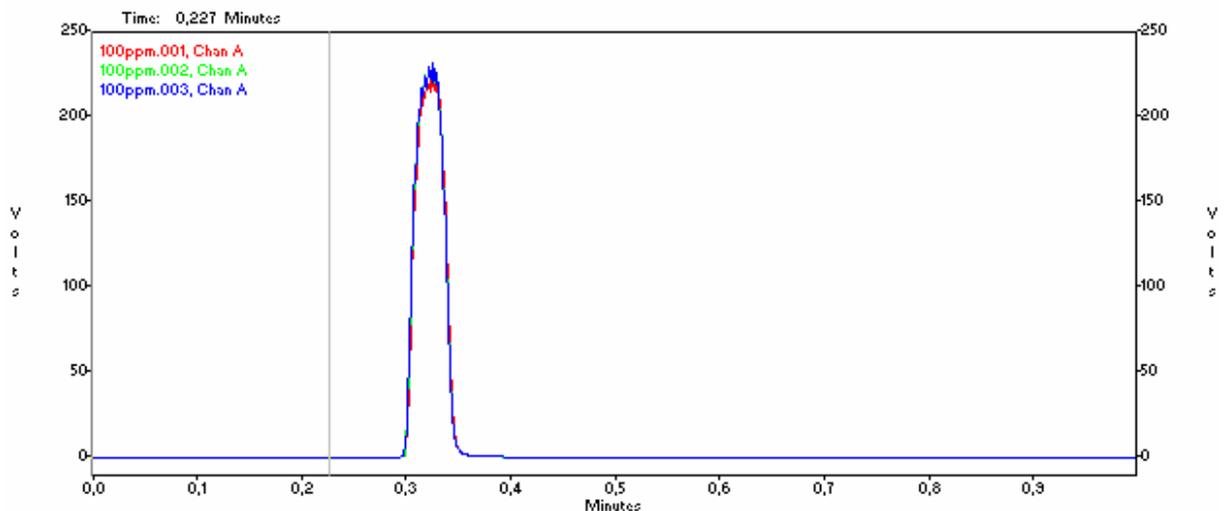


Abb. 14-38: Konzentration 100 ppmv an H<sub>2</sub>S im PEMFC-Brenngas

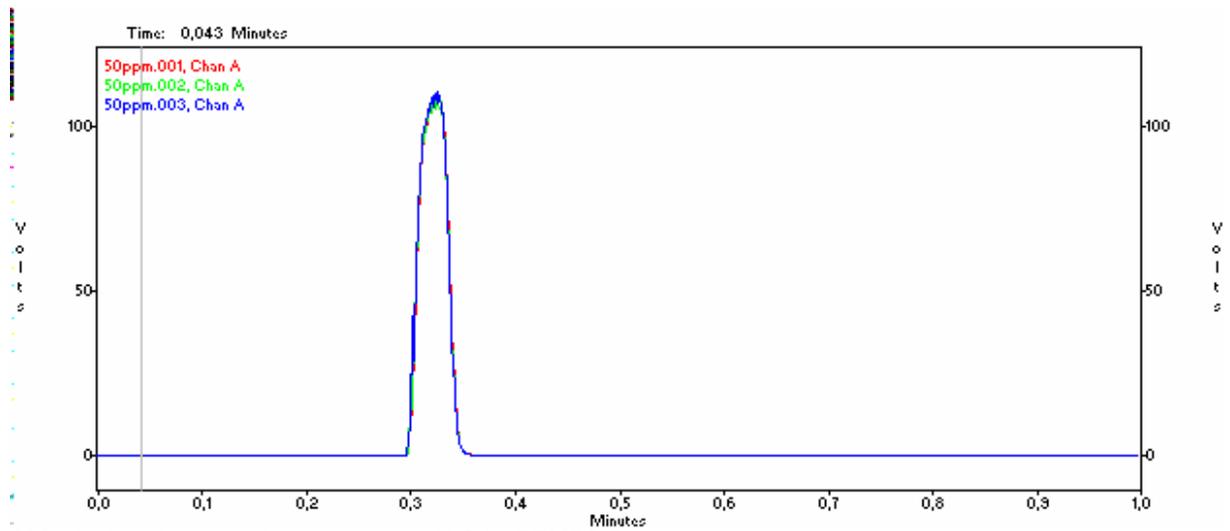


Abb. 14-39: Konzentration 50 ppmv an H<sub>2</sub>S im PEMFC-Brenngas

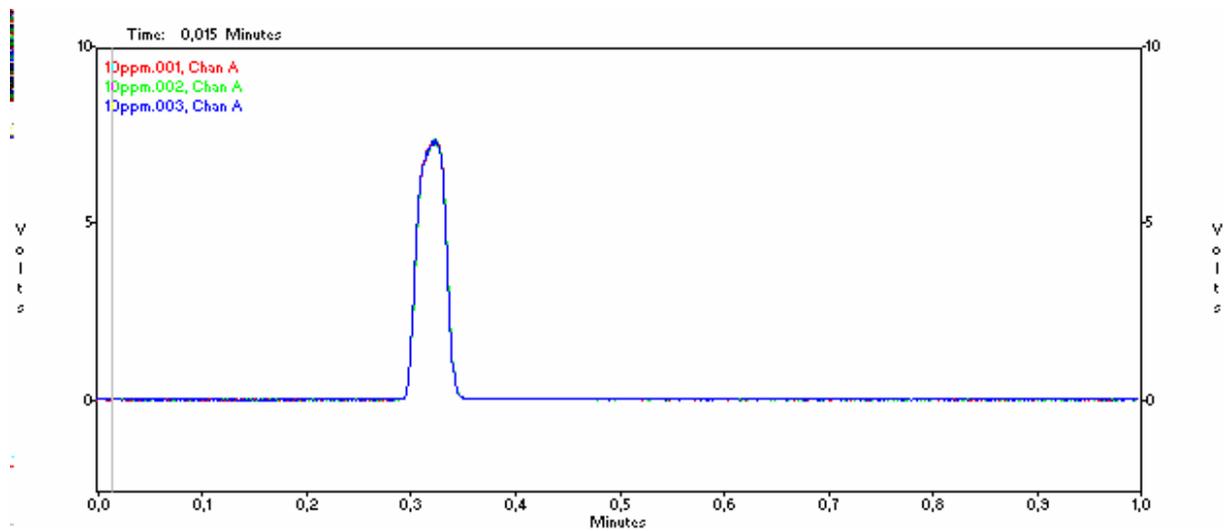


Abb. 14-40: Konzentration 10 ppmv an H<sub>2</sub>S im PEMFC-Brenngas

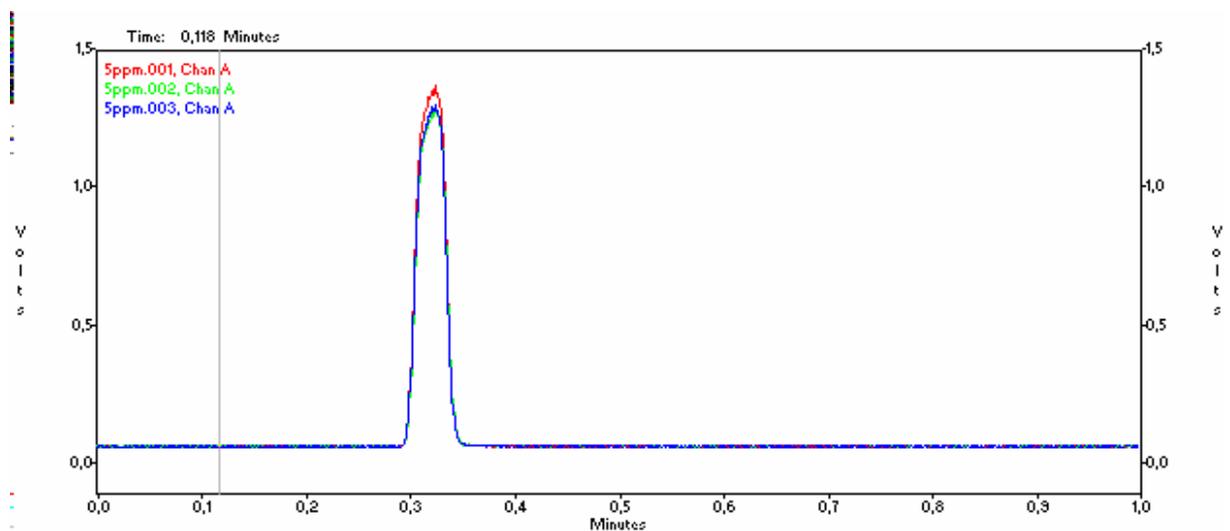


Abb. 14-41: Konzentration 5 ppmv an H<sub>2</sub>S im PEMFC-Brenngas

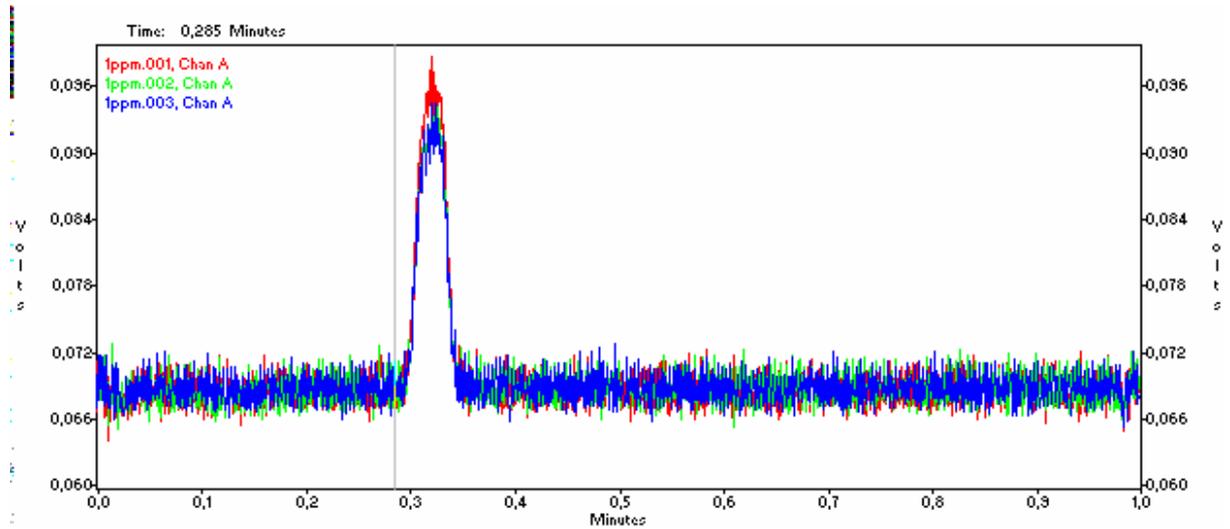


Abb. 14-42: Konzentration 1 ppmv an  $H_2S$  im PEMFC-Brenngas

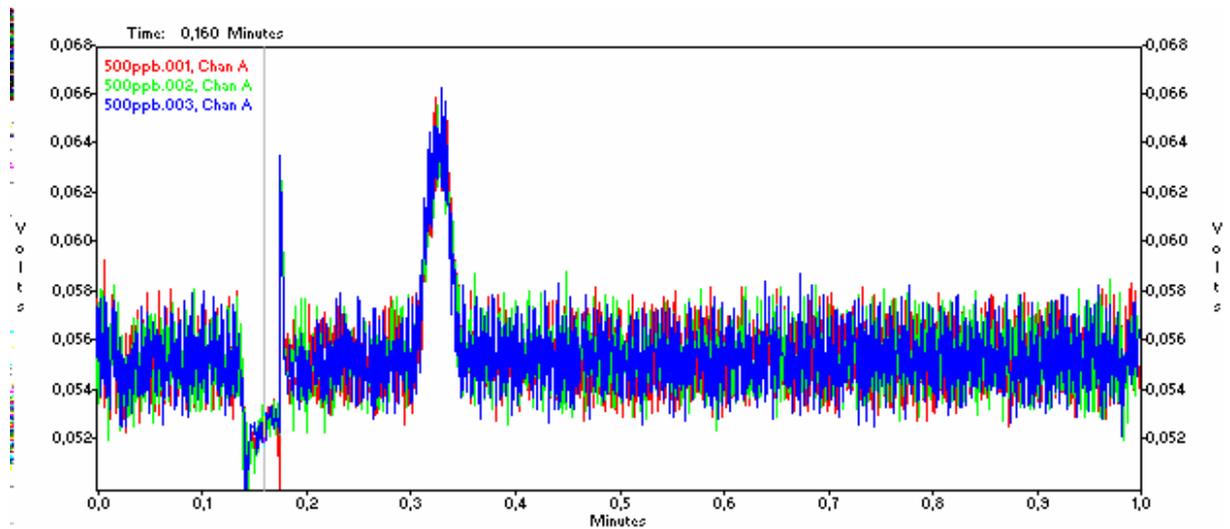
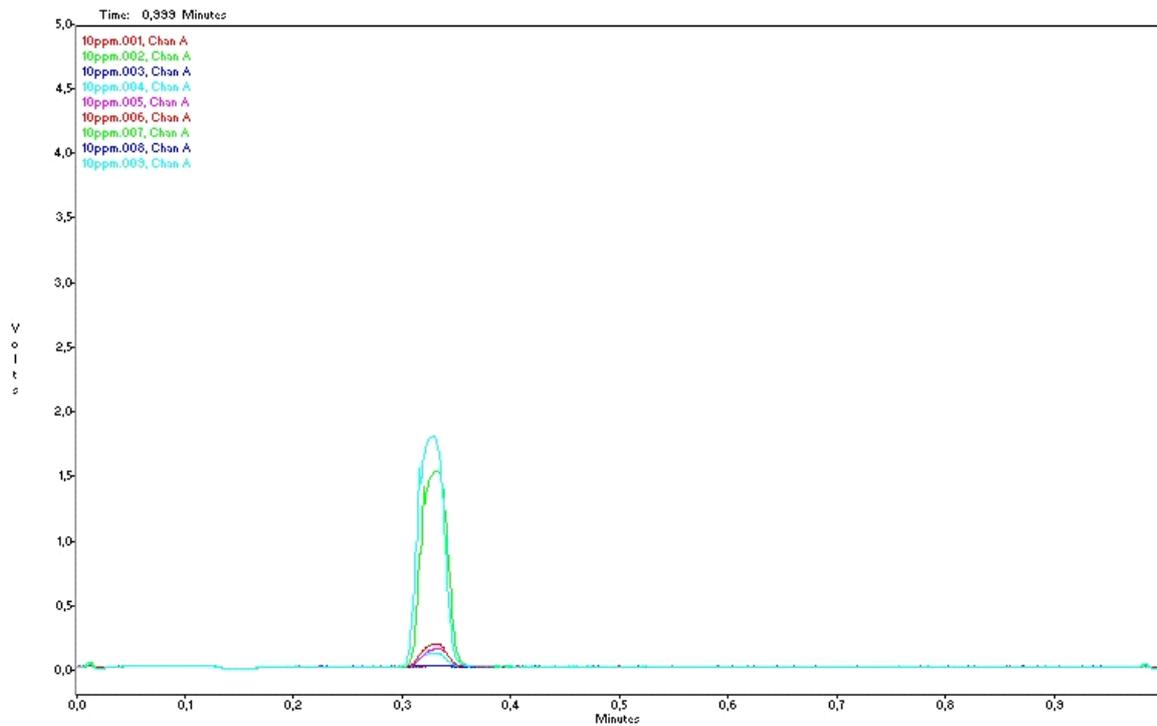


Abb. 14-43: Konzentration 0,5 ppmv an  $H_2S$  im PEMFC-Brenngas



**Abb. 14-44:** GC-Analyse des PEMFC Anoden-Offgases bei 10 ppmv H<sub>2</sub>S im Brenngas

## 14.7 Kohlenwasserstoffverbindungen des eingesetzten Diesel mit 7,6 ppmw Schwefel

In diesem Abschnitt sind alle Komponenten des eingesetzten Diesel aufgeführt, welcher durch das GC/MS unter Verwendung der Software, welche eine integrierte Stoff-Bibliothek beinhaltet, analysiert wurde. Der Library Search Report wird im Folgenden aufgelistet.

Name=D:\MSDCHEM\1\DATA\IESELTEST001.D

1=PBM Apex

[PBM Apex]

Time=Tue Nov 18 15:52:30 2003

Header="PK","RT","Area Pct","Library/ID","Ref","CAS","Qual"

1=, 1, 1.3175, 0.0008,"Phenethylamine, p-methoxy-alpha.-methyl-, (+/-)-", 32558,"023239-32-9",49  
2=, 2, 1.4623, 0.0022,"Butane, 2-methyl-", 701,"000078-78-4",64  
3=, 3, 1.4985, 0.0049,"Formic acid, 1-methylethyl ester", 2036,"000625-55-8",72  
4=, 4, 1.6615, 0.0053,"Cyclobutane, methyl-", 558,"000598-61-8",49  
5=, 5, 1.7037, 0.0016,"Pentanal, 3-methyl-", 3762,"015877-57-3",52  
6=, 6, 1.7641, 0.0040,"Hexane", 1796,"000110-54-3",58  
7=, 7, 1.9029, 0.0098,"Cyclopentane, methyl-", 1471,"000096-37-7",93  
8=, 8, 2.1021, 0.0271,"Cyclohexane", 1434,"000110-82-7",87  
9=, 9, 2.1625, 0.0035,"Hexane, 3-methyl-", 3897,"000589-34-4",76  
10=, 10, 2.2409, 0.0038,"Cyclopentane, 1,3-dimethyl-", 3331,"002453-00-1",81  
11=, 11, 2.2590, 0.0031,"Cyclopentane, 1,3-dimethyl-, cis-", 3344,"002532-58-3",72  
12=, 12, 2.2832, 0.0035,"Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-", 3348,"001192-18-3",90  
13=, 13, 2.3435, 0.0084,"Heptane", 3891,"000142-82-5",87  
14=, 14, 2.5849, 0.0579,"Cyclohexane, methyl-", 3278,"000108-87-2",97  
15=, 15, 2.6272, 0.0009,"1,3,5-Cyclohexanetriamine", 12490,"1000197-09-2",50  
16=, 16, 2.6513, 0.0014,"Hexane, 2,4-dimethyl-", 7438,"000589-43-5",56  
17=, 17, 2.6936, 0.0076,"Cyclopentane, ethyl-", 3275,"001640-89-7",96  
18=, 18, 2.7479, 0.0027,"Heptane, 3-methylene-", 6520,"001632-16-2",64  
19=, 19, 2.8324, 0.0026,"6-Methyl-cyclohex-2-en-1-ol", 6388,"1000144-17-3",38  
20=, 20, 2.9591, 0.0017,"Hexane, 2,3-dimethyl-", 7457,"000584-94-1",60  
21=, 21, 3.0195, 0.0132,"Heptane, 2-methyl-", 7437,"000592-27-8",93  
22=, 22, 3.0799, 0.0396,"1,3,5-Cycloheptatriene", 2418,"000544-25-2",90  
23=, 23, 3.1221, 0.0071,"Heptane, 3-methyl-", 7433,"000589-81-1",87  
24=, 24, 3.1583, 0.0021,"2-Heptene, 3-methyl-", 6503,"003404-75-9",64  
25=, 25, 3.2187, 0.0283,"Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-", 6638,"000638-04-0",94  
26=, 26, 3.3514, 0.0072,"Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-", 6624,"003726-47-4",95  
27=, 27, 3.3877, 0.0080,"Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-", 6624,"003726-47-4",90  
28=, 28, 3.4963, 0.0272,"2-Octene, (Z)-", 6475,"007642-04-8",55  
29=, 29, 3.6170, 0.0163,"Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-", 6643,"002207-03-6",95  
30=, 30, 3.6713, 0.0013,"1-Pentene, 3-ethyl-3-methyl-", 6599,"006196-60-7",25  
31=, 31, 3.7075, 0.0025,"3-Ethoxyacrylonitrile", 2908,"061310-53-0",49  
32=, 32, 3.8584, 0.0024,"Methacrylamide", 1516,"000079-39-0",59  
33=, 33, 3.8826, 0.0027,"Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-", 6654,"000930-89-2",94  
34=, 34, 3.9671, 0.0069,"Heptane, 2,6-dimethyl-", 12270,"001072-05-5",70  
35=, 35, 4.0093, 0.0063,"Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, cis-", 6629,"002207-01-4",94  
36=, 36, 4.0516, 0.0074,"Cyclopentane, propyl-", 6517,"002040-96-2",93  
37=, 37, 4.0878, 0.0363,"Cyclohexane, ethyl-", 6488,"001678-91-7",94  
38=, 38, 4.1482, 0.0096,"Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-", 11238,"003073-66-3",90  
39=, 39, 4.1904, 0.0048,"Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-, (1.alpha.,2.beta.,4.beta.)-", 11272,"007667-60-9",52  
40=, 40, 4.2447, 0.0066,"trans-1,2-Diethyl cyclopentane", 11240,"000932-40-1",74  
41=, 41, 4.3534, 0.0049,"2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl-", 11250,"053907-59-8",38  
42=, 42, 4.4137, 0.0130,"Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-, (1.alpha.,2.beta.,4.beta.)-", 11271,"007667-60-9",95  
43=, 43, 4.4861, 0.0089,"Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-, (1.alpha.,3.alpha.,5.beta.)-", 11277,"001795-26-2",80  
44=, 44, 4.5344, 0.0025,"1-Tridecene", 44128,"002437-56-1",60  
45=, 45, 4.5646, 0.0018,"Methacrylamide", 1514,"000079-39-0",38  
46=, 46, 4.6250, 0.0439,"Octane, 4-methyl-", 12259,"002216-34-4",49  
47=, 47, 4.7759, 0.0922,"p-Xylene", 4954,"000106-42-3",97  
48=, 48, 4.8785, 0.0053,"Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.beta.,3.alpha.)-", 11274,"001678-81-5",94  
49=, 49, 4.9086, 0.0084,"Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-", 11233,"002234-75-5",95  
50=, 50, 4.9750, 0.0066,"Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-", 11229,"002234-75-5",97  
51=, 51, 5.0354, 0.0073,"Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-", 11233,"002234-75-5",97  
52=, 52, 5.0897, 0.0115,"Cyclohexanone, 3-ethyl-", 10995,"022461-89-8",49  
53=, 53, 5.1440, 0.0262,"1-Ethyl-4-methylcyclohexane", 11214,"003728-56-1",91  
54=, 54, 5.1863, 0.0109,"Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis-", 11261,"004926-78-7",91  
55=, 55, 5.2708, 0.0395,"o-Xylene", 4960,"000095-47-6",97  
56=, 56, 5.3915, 0.0496,"Nonane", 12251,"000111-84-2",93  
57=, 57, 5.4941, 0.0084,"Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.beta.)-", 11273,"007667-55-2",76  
58=, 58, 5.5665, 0.0208,"cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane", 11249,"019489-10-2",97  
59=, 59, 5.6389, 0.0107,"Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, trans-", 11262,"006236-88-0",90  
60=, 60, 5.7838, 0.0118,"Heptane, 2,4,6-trimethyl-", 18468,"002613-61-8",46  
61=, 61, 5.8623, 0.0245,"Vinylcyclohexyl ether", 10985,"002182-55-0",72  
62=, 62, 5.9287, 0.0045,"Nonane, 4-methyl-", 18428,"017301-94-9",50  
63=, 63, 5.9830, 0.0236,"Benzene, (1-methylethyl)-", 9118,"000098-82-8",93  
64=, 64, 6.0976, 0.0529,"Cyclohexane, propyl-", 11171,"001678-92-8",94  
65=, 65, 6.1761, 0.0412,"Octane, 2,6-dimethyl-", 18460,"002051-30-1",81  
66=, 66, 6.3149, 0.0207,"Cyclohexane, 1-ethyl-2,3-dimethyl-", 17382,"007058-05-1",70  
67=, 67, 6.3632, 0.0199,"Cycloheptane", 3243,"000291-64-5",49  
68=, 68, 6.4356, 0.0060,"Cyclopentane, (2-methylbutyl)-", 17353,"053366-38-4",64  
69=, 69, 6.5020, 0.0189,"Cyclohexane, 1-propenyl-", 10320,"005364-83-0",83  
70=, 70, 6.6046, 0.0111,"1,3-Dimethyl-(3,7-dimethyloctyl)cyclohexane", 89803,"1000113-02-4",64  
71=, 71, 6.6891, 0.0545,"Benzene, propyl-", 9109,"000103-65-1",76  
72=, 72, 6.8280, 0.0253,"Cyclohexane, 1-ethyl-2,3-dimethyl-", 17382,"007058-05-1",46  
73=, 73, 6.8823, 0.0857,"Benzene, 1-ethyl-2-methyl-", 9130,"000611-14-3",93  
74=, 74, 6.9306, 0.0607,"Nonane, 2-methyl-", 18430,"000871-83-0",89  
75=, 75, 7.0211, 0.0111,"Cyclohexene, 1-ethyl-", 5797,"001453-24-3",38  
76=, 76, 7.0573, 0.0286,"Benzene, 1,3,5-trimethyl-", 9122,"000108-67-8",97  
77=, 77, 7.1056, 0.0414,"Nonane, 3-methyl-", 18429,"005911-04-6",90  
78=, 78, 7.1599, 0.0270,"1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexane", 17390,"000099-82-1",38  
79=, 79, 7.1961, 0.0134,"Trans-1,4-diethylcyclohexane", 17345,"013990-93-7",64

80=, 80, 7.2263, 0.0222,"m-Menthane, (1S,3R)-(+)-", 17334,"013837-66-6",70  
81=, 81, 7.3530, 0.0318,"Benzene, 1-ethyl-2-methyl-", 9127,"000611-14-3",87  
82=, 82, 7.4194, 0.0397,"Cyclohexane, 1-methyl-3-propyl-", 17363,"004291-80-9",86  
83=, 83, 7.4919, 0.0504,"m-Menthane, (1S,3R)-(+)-", 17334,"013837-66-6",53  
84=, 84, 7.5583, 0.0313,"1H-Indene, octahydro-, cis-", 10335,"004551-51-3",92  
85=, 85, 7.6126, 0.0196,"Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)-", 17408,"000489-20-3",49  
86=, 86, 7.7091, 0.1034,"Benzene, 1,2,4-trimethyl-", 9124,"000095-63-6",94  
87=, 87, 7.7695, 0.0228,"m-Menthane, (1S,3S)-(+)-", 17333,"013837-67-7",74  
88=, 88, 7.8661, 0.1950,"Decane", 18421,"000124-18-5",97  
89=, 89, 7.9928, 0.0248,"Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-", 17367,"004291-79-6",60  
90=, 90, 8.1014, 0.0387,"2,4-Hexadienoic acid, ethyl ester", 17756,"002396-84-1",42  
91=, 91, 8.1678, 0.0333,"Benzene, (1-methylpropyl)-", 14335,"000135-98-8",87  
92=, 92, 8.2342, 0.0280,"1-Iodo-2-methylnonane", 98769,"1000101-47-9",46  
93=, 93, 8.2825, 0.0254,"2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-", 16989,"054458-61-6",42  
94=, 94, 8.3429, 0.0093,"Dodecane, 1-fluoro-", 48016,"000334-68-9",49  
95=, 95, 8.4093, 0.0386,"Trichloroacetic acid, undecyl ester", 125731,"074339-49-4",47  
96=, 96, 8.4756, 0.1433,"Decane, 4-methyl-", 27128,"002847-72-5",81  
97=, 97, 8.5300, 0.0339,"Cyclohexane, (1-methylpropyl)-", 17350,"007058-01-7",42  
98=, 98, 8.6205, 0.0504,"Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-", 107669,"000638-36-8",74  
99=, 99, 8.7231, 0.1028,"Cyclohexane, butyl-", 17302,"001678-93-9",94  
100=, 100, 8.8016, 0.0406,"2,3-Dimethyldodecane", 55011,"006117-98-2",53  
101=, 101, 8.8378, 0.0597,"Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl)bis-", 71148,"061141-97-7",42  
102=, 102, 8.9223, 0.1033,"Decane, 3-methyl-", 27132,"013151-34-3",55  
103=, 103, 9.0370, 0.0196,"Cyclohexane, 1,1-dimethyl-2-propyl-", 25886,"081983-71-3",93  
104=, 104, 9.1094, 0.0445,"cis,cis,cis-1-Isobutyl-2,5-dimethylcyclohexane", 34848,"1000113-60-0",47  
105=, 105, 9.1999, 0.0205,"Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.beta.,3.alpha.)-", 11276,"001678-81-5",89  
106=, 106, 9.2361, 0.0229,"Benzene, 1,2-diethyl-", 14329,"000135-01-3",81  
107=, 107, 9.2784, 0.1096,"Benzene, 1-methyl-3-propyl-", 14340,"001074-43-7",93  
108=, 108, 9.3568, 0.1306,"Naphthalene, decahydro-, trans-", 16319,"000493-02-7",97  
109=, 109, 9.4353, 0.1184,"Decane, 5-methyl-", 27130,"013151-35-4",93  
110=, 110, 9.4776, 0.0401,"Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-", 14366,"000874-41-9",97  
111=, 111, 9.5259, 0.0699,"Decane, 4-methyl-", 27128,"002847-72-5",94  
112=, 112, 9.5681, 0.0122,"Benzene, 1,2-diethyl-", 14329,"000135-01-3",62  
113=, 113, 9.6285, 0.1391,"Decane, 2-methyl-", 27122,"006975-98-0",94  
114=, 114, 9.7069, 0.0658,"Benzene, 1-methyl-4-propyl-", 14344,"001074-55-1",94  
115=, 115, 9.8035, 0.1085,"Decane, 3-methyl-", 27132,"013151-34-3",97  
116=, 116, 9.8940, 0.0439,"7-Octenal, 3,7-dimethyl-", 25475,"000141-26-4",42  
117=, 117, 9.9483, 0.0369,"Cyclohexanecarboxylic acid, 4-propyl-, 4-butoxy-2,3-dicyanophenyl ester", 147658,"075941-67-2",53  
118=, 118, 9.9966, 0.0565,"Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-", 14406,"000527-84-4",94  
119=, 119, 10.0449, 0.0787,"Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-", 14362,"002870-04-4",94  
120=, 120, 10.1113, 0.0349,"Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-, (Z)-", 13624,"000767-99-7",60  
121=, 121, 10.1777, 0.0672,"Cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl-", 11242,"003728-54-9",70  
122=, 122, 10.2260, 0.0891,"Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-", 14406,"000527-84-4",93  
123=, 123, 10.2743, 0.0835,"Cyclohexane, 1,1-dimethyl-", 6576,"000590-66-9",38  
124=, 124, 10.3346, 0.0688,"1-Cyclohexyl-2-methyl-prop-2-en-1-one", 24064,"025183-82-8",53  
125=, 125, 10.3889, 0.0404,"Trichloroacetic acid, undec-10-enyl ester", 124661,"1000280-51-3",49  
126=, 126, 10.4433, 0.0311,"Pentanoic acid, 10-undecenyl ester", 90910,"1000159-93-4",49  
127=, 127, 10.5036, 0.0336,"Cyclohexane, 1-methyl-2-pentyl-", 34824,"054411-01-7",53  
128=, 128, 10.5398, 0.0580,"Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,5.alpha.)-", 24248,"000547-60-4",55  
129=, 129, 10.6424, 0.4236,"Undecane", 27120,"001120-21-4",96  
130=, 130, 10.7813, 0.1576,"o-Toluylic acid, 1-(cyclopentyl)ethyl ester", 77501,"1000293-34-7",35  
131=, 131, 10.9140, 0.1714,"trans-Decalin, 2-methyl-", 24310,"1000152-47-3",97  
132=, 132, 10.9865, 0.0287,"Undecane, 5-methyl-", 36166,"001632-70-8",60  
133=, 133, 11.0287, 0.0424,"5-Methyl-7-amino-s-triazolo[1,5-a]pyrimidine", 22441,"033376-96-4",43  
134=, 134, 11.0951, 0.1773,"Ethanone, 1-(3,4-dimethylphenyl)-", 21721,"003637-01-2",60  
135=, 135, 11.2098, 0.0885,"Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-", 14370,"000874-41-9",95  
136=, 136, 11.2581, 0.0158,"Benzene, (2-methylbutyl)-", 21806,"003968-85-2",42  
137=, 137, 11.2943, 0.0453,"Undecane, 4-methyl-", 36174,"002980-69-0",58  
138=, 138, 11.3788, 0.2112,"Naphthalene, decahydro-2-methyl-", 24328,"002958-76-1",94  
139=, 139, 11.4633, 0.0396,"1-Methylbicyclo[3.2.1]octane", 10339,"119972-41-7",56  
140=, 140, 11.5961, 0.2132,"Cyclohexane, pentyl-", 25844,"004292-92-6",81  
141=, 141, 11.7228, 0.2004,"Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-", 13588,"003454-07-7",91  
142=, 142, 11.8133, 0.0268,"Hydrazinecarboxamide, 2-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ylidene)-", 62205,"004581-48-0",90  
143=, 143, 11.8858, 0.0820,"Benzene, 1,4-diethyl-2-methyl-", 21821,"013632-94-5",86  
144=, 144, 11.9159, 0.0614,"Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-", 21829,"002049-95-8",72  
145=, 145, 11.9884, 0.0628,"8-Methyloctahydrocoumarin", 34341,"021197-56-8",46  
146=, 146, 12.0367, 0.1302,"1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-", 13606,"000824-22-6",87  
147=, 147, 12.1272, 0.1727,"Glycine, N-phenyl-, ethyl ester", 41825,"002216-92-4",38  
148=, 148, 12.1694, 0.0608,"Undecane, 6-methyl-", 36169,"017302-33-9",60  
149=, 149, 12.2117, 0.0824,"Undecane, 5-methyl-", 36172,"001632-70-8",94  
150=, 150, 12.2600, 0.1133,"Benzene, pentyl-", 21786,"000538-68-1",46  
151=, 151, 12.3203, 0.1094,"Undecane, 4-methyl-", 36174,"002980-69-0",95  
152=, 152, 12.3686, 0.1832,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-", 13612,"000119-64-2",96  
153=, 153, 12.4410, 0.2890,"Undecane, 2-methyl-", 36171,"007045-71-8",91  
154=, 154, 12.5316, 0.0569,"Benzene, 1-methyl-4-(2-methylpropyl)-", 21843,"005161-04-6",70  
155=, 155, 12.6221, 0.1860,"Decane, 3,8-dimethyl-", 36190,"017312-55-9",87  
156=, 156, 12.7549, 0.1330,"Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-", 21844,"001595-16-0",45  
157=, 157, 12.8575, 0.1128,"Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl-", 33325,"001618-22-0",90  
158=, 158, 12.8997, 0.0758,"cis,cis-1,6-Dimethylspiro[4.5]decane", 33329,"1000111-72-4",60  
159=, 159, 12.9601, 0.0668,"Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-", 20738,"000769-25-5",64  
160=, 160, 13.0084, 0.0494,"Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl-", 33325,"001618-22-0",47  
161=, 161, 13.0567, 0.1283,"3-Dodecylcyclohexanone", 98135,"138695-42-8",53  
162=, 162, 13.0929, 0.0630,"1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-", 20743,"017059-48-2",93  
163=, 163, 13.1532, 0.2205,".alpha.,.beta.,.beta.-Trimethylstyrene", 20750,"000769-57-3",91

164=,164, 13.2619, 0.1241,"Benzene, (1-ethyl-1-propenyl)-", 20724,"004701-36-4",56  
165=,165, 13.3524, 0.1116,"2(1H)-Naphthalenone, octahydro-4a-methyl-, cis-", 33212,"000938-06-7",70  
166=,166, 13.4007, 0.1354,"1H-Indene,2,3-dihydro-2,2-dimethyl-", 20737,"020836-11-7",90  
167=,167, 13.4671, 0.4715,"Dodecane", 36156,"000112-40-3",96  
168=,168, 13.5999, 0.1819,"2(1H)-Naphthalenone, octahydro-8a-methyl-, trans-", 33227,"001197-95-1",59  
169=,169, 13.6723, 0.0604,"cis,cis-1,6-Dimethylspiro[4.5]decane", 33329,"1000111-72-4",38  
170=,170, 13.7447, 0.1370,"Naphthalene, decahydro-1,2-dimethyl-", 33330,"003604-14-6",45  
171=,171, 13.8534, 0.3812,"Undecane, 2,6-dimethyl-", 45584,"017301-23-4",53  
172=,172, 13.9499, 0.1211,"(4R\*,5R\*,9S\*)-5,9-Dimethylspiro[3.5]nonan-1-one", 33214,"063088-19-7",43  
173=,173, 14.0586, 0.1861,"1-Decanol, 2-hexyl-", 83805,"002425-77-6",60  
174=,174, 14.1431, 0.2441,"1H-Indene,2,3-dihydro-2,2-dimethyl-", 20737,"020836-11-7",83  
175=,175, 14.2396, 0.1199,"7-Tetradecyne", 52066,"035216-11-6",53  
176=,176, 14.2819, 0.0770,"cis,cis-2,9-Dimethylspiro[5.5]undecane", 42754,"095472-51-8",72  
177=,177, 14.4147, 0.2398,"trans, cis-3-Ethylbicyclo[4.4.0]decane", 33338,"066660-43-3",40  
178=,178, 14.5112, 0.2571,"Cyclohexane, (4-methylpentyl)-", 34816,"061142-20-9",83  
179=,179, 14.6078, 0.2412,"1-Octadecanol",100814,"000112-92-5",81  
180=,180, 14.7044, 0.1120,"Benzene, 1-(1,1-dimethylethyl)-4-ethenyl-", 29436,"001746-23-2",41  
181=,181, 14.8191, 0.2558,"1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-", 20749,"006682-71-9",92  
182=,182, 14.9035, 0.2090,"Undecane, 2,6-dimethyl-", 45593,"017301-23-4",50  
183=,183, 14.9639, 0.1625,"5,10-Tetradecanedione", 73738,"029210-62-6",55  
184=,184, 15.0846, 0.3741,"Dodecane, 4-methyl-", 45555,"006117-97-1",93  
185=,185, 15.2536, 0.7742,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-", 20765,"001680-51-9",95  
186=,186, 15.3924, 0.2404,"10-Methylnonadecane",107656,"056862-62-5",62  
187=,187, 15.4649, 0.2597,"1-Decene, 4-methyl-", 25833,"013151-29-6",72  
188=,188, 15.5252, 0.0970,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethyl-", 29456,"021564-91-0",50  
189=,189, 15.5795, 0.1820,"Benzene, 1,4-dimethyl-2-(2-methylpropyl)-", 30712,"055669-88-0",46  
190=,190, 15.6580, 0.1476,"trans,trans- and trans,cis-1,8-Dimethylspiro[5.5]undecane", 42765,"1000111-73-2",35  
191=,191, 15.7003, 0.0966,".alpha.,.beta.,.beta.-Trimethylstyrene", 20750,"000769-57-3",92  
192=,192, 15.7666, 0.1518,"Bicyclo[3.1.0]hexan-2-one, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4.beta.,5.alpha.)-", 24259,"002506-61-8",45  
193=,193, 15.8934, 0.2948,"Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-2-methyl-, cis-", 52110,"054824-04-3",50  
194=,194, 16.0020, 0.5022,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-", 20756,"002809-64-5",96  
195=,195, 16.0925, 0.2645,"1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-", 29357,"026465-81-6",60  
196=,196, 16.2193, 0.8554,"Tridecane", 45542,"000629-50-5",97  
197=,197, 16.2917, 0.2647,"Oxirane, tetradecyl-", 82590,"007320-37-8",43  
198=,198, 16.4668, 0.2927,"Naphthalene, 1-methyl-", 18497,"000090-12-0",50  
199=,199, 16.5090, 0.1778,"Phytol",115540,"000150-86-7",46  
200=,200, 16.5694, 0.1093,"3-Methyl-2-(2-oxopropyl)furan", 16725,"087773-62-4",51  
201=,201, 16.6901, 0.6879,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-", 29448,"013065-07-1",90  
202=,202, 16.8108, 0.2654,"1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-", 29424,"002613-76-5",89  
203=,203, 16.9013, 0.4429,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1-dimethyl-", 29450,"001985-59-7",93  
204=,204, 17.0039, 0.1899,"Naphthalene, 2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-", 29426,"032367-54-7",89  
205=,205, 17.0945, 0.1584,"Tridecane, 3-methyl-", 55024,"006418-41-3",40  
206=,206, 17.1488, 0.1993,"Cyclohexane, (1-hexyltetradecyl)-",146469,"004443-60-1",38  
207=,207, 17.2453, 0.1912,"9-Undecen-2-one, 6,10-dimethyl-", 53543,"004433-36-7",49  
208=,208, 17.3178, 0.4100,"Heptylcyclohexane", 44140,"005617-41-4",60  
209=,209, 17.3842, 0.2971,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-", 29460,"004175-54-6",92  
210=,210, 17.4445, 0.1304,"Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-(1-methylethenyl)-", 29452,"014679-13-1",38  
211=,211, 17.5411, 0.2938,"Tetradecane", 55009,"000629-59-4",86  
212=,212, 17.6196, 0.5087,"Tridecane, 5-methyl-", 55013,"025117-31-1",89  
213=,213, 17.7523, 0.4679,"Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-", 29429,"022531-20-0",94  
214=,214, 17.8851, 0.6469,"Tridecane, 2-methyl-", 55023,"001560-96-9",89  
215=,215, 18.0602, 0.3937,"Tridecane, 3-methyl-", 55024,"006418-41-3",95  
216=,216, 18.1205, 0.1507,"Benzene, 2-(2-butenyl)-1,3,5-trimethyl-", 38722,"063435-25-6",66  
217=,217, 18.1567, 0.0955,"Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-", 29429,"022531-20-0",86  
218=,218, 18.2231, 0.7423,"Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-",107666,"000638-36-8",90  
219=,219, 18.3499, 0.1494,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-", 38738,"030316-17-7",51  
220=,220, 18.4344, 0.3321,"Cyclopentane, 1-butyl-2-pentyl-", 53658,"061142-52-7",50  
221=,221, 18.6275, 0.7718,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6-dimethyl-", 29454,"020027-77-4",94  
222=,222, 18.7180, 0.2411,"Cyclododecane, ethyl-", 53647,"028981-49-9",47  
223=,223, 18.8569, 1.4451,"Tetradecane", 55008,"000629-59-4",94  
224=,224, 18.9293, 0.3359,"Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-",107670,"000638-36-8",47  
225=,225, 19.0560, 0.3186,"Decane, 3,8-dimethyl-", 36190,"017312-55-9",83  
226=,226, 19.1164, 0.2692,"7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1,5-dimethyl-", 11124,"162239-52-3",55  
227=,227, 19.2190, 0.2963,"Octane, 5-ethyl-2-methyl-", 27145,"062016-18-6",55  
228=,228, 19.3035, 0.3536,"(1,4-Dimethylpent-2-enyl)benzene", 38713,"1000184-97-9",60  
229=,229, 19.3699, 0.1605,"Benzyl alcohol, 4-methoxy-6-fluoro-", 27603,"000405-09-4",70  
230=,230, 19.4242, 0.4450,"Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene", 61716,"080655-44-3",89  
231=,231, 19.5268, 0.2542,"1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-", 29424,"002613-76-5",55  
232=,232, 19.5992, 0.2079,"Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-4-(1-methylethenyl)-", 38746,"061142-76-5",46  
233=,233, 19.6717, 0.3669,"1,8-Nonadien-3-yne, 2,8-dimethyl-7-methylene-", 29449,"076003-41-3",35  
234=,234, 19.7320, 0.1608,"2-Butanone, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (R)-", 52018,"039721-65-8",25  
235=,235, 19.7803, 0.1196,"17-Pentatriacontene",168065,"006971-40-0",38  
236=,236, 19.8648, 0.3143,"2,5,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene", 38734,"068269-15-8",90  
237=,237, 19.9251, 0.2049,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5,7-trimethyl-", 38737,"021693-55-0",90  
238=,238, 19.9976, 0.3774,"Cyclohexane, octyl-", 53644,"001795-15-9",76  
239=,239, 20.0398, 0.5800,"Cyclotetradecane", 53621,"000295-17-0",90  
240=,240, 20.1545, 0.3269,"Tetradecane, 5-methyl-", 64577,"025117-32-2",93  
241=,241, 20.2148, 0.1374,"3-Methyl-2-(O-methylbenzyl)butanol", 50487,"029107-38-8",35  
242=,242, 20.2873, 0.3731,"Tetradecane, 4-methyl-", 64578,"025117-24-2",94  
243=,243, 20.3959, 0.9723,"Hexadecane", 73966,"000544-76-3",87  
244=,244, 20.5046, 0.2013,"Glutacononitrile, 4-(aminomethylene)-", 8827,"025882-36-4",25  
245=,245, 20.5951, 0.6130,"Tetradecane, 3-methyl-", 64580,"018435-22-8",91  
246=,246, 20.6856, 0.1089,"2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-", 6401,"023758-27-2",25  
247=,247, 20.7701, 0.3569,"Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-4-(1-methylethenyl)-", 38746,"061142-76-5",42

248=,248, 20.8305, 0.1542,"Nonane, 3,7-dimethyl-", 27137,"017302-32-8",50  
249=,249, 20.8969, 0.1639,"Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-propyl-", 38727,"042775-77-9",38  
250=,250, 20.9452, 0.2733,"1,1'-Biphenyl, 4-methyl-", 34877,"000644-08-6",91  
251=,251, 21.0297, 0.3610,"Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-4-(1-methylethenyl)-", 38745,"061142-76-5",41  
252=,252, 21.1504, 0.2856,"1,1'-Biphenyl, 3-methyl-", 34874,"000643-93-6",87  
253=,253, 21.2047, 0.3597,"meso-4,5-Dicyclohexyl-2,7-dimethylcyclooctan",120937,"065149-86-2",47  
254=,254, 21.3496, 1.7030,"Pentadecane", 64574,"000629-62-9",95  
255=,255, 21.4703, 0.2504,"4,4-Dimethyl-oct-5-enal", 25468,"1000143-73-6",46  
256=,256, 21.5186, 0.4021,"Nonahexacontanoic acid",174887,"040710-32-5",49  
257=,257, 21.6513, 0.2126,"1-Hexadecene", 72488,"000629-73-2",56  
258=,258, 21.6694, 0.2183,"Cyclododecanone", 44026,"000830-13-7",51  
259=,259, 21.7539, 0.1672,"Phosphetane, 1-chloro-2,2,3,4,4-pentamethyl-, 1-sulfide", 63250,"039981-60-7",49  
260=,260, 21.8445, 0.3804,"Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-", 19610,"002717-47-7",46  
261=,261, 21.9169, 0.1317,"Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-", 36215,"002245-38-7",86  
262=,262, 22.0195, 0.3971,"Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-", 36215,"002245-38-7",64  
263=,263, 22.1100, 0.3682,"Borane, 2,3-dimethyl-2-butyl- (dimer)", 53482,"1000159-64-3",38  
264=,264, 22.2006, 0.3211,"2-Hydroxy-1-naphthalenepropanol", 57323,"151455-14-0",30  
265=,265, 22.3092, 0.3017,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
266=,266, 22.4299, 0.3877,"Decane, 2-methyl-", 27127,"006975-98-0",58  
267=,267, 22.4782, 0.2260,"Tetradecane, 6,9-dimethyl-", 73985,"055045-13-1",87  
268=,268, 22.5386, 0.5643,"Undecane, 4-cyclohexyl-", 81264,"013151-79-6",72  
269=,269, 22.6170, 0.2555,"Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-", 82616,"014905-56-7",90  
270=,270, 22.6895, 0.4410,"Pentadecane, 4-methyl-", 73984,"002801-87-8",95  
271=,271, 22.8222, 0.5043,"Pentadecane, 2-methyl-", 73983,"001560-93-6",96  
272=,272, 22.8766, 0.2819,"Hexadecane, 5-butyl-",107657,"006912-07-8",70  
273=,273, 22.9973, 0.5573,"Tetradecane", 55008,"000629-59-4",46  
274=,274, 23.1059, 0.2207,"Benzoic acid, [tetrahydro-5-(1,2-dihydroxyethyl-2,2-dimethylfuro[2,3-d]1,3-dioxol-6-yl) ester",129657,"100026  
275=,275, 23.1964, 0.2689,"3-Cyclohexylthiolane,S,S-dioxide", 56959,"071053-08-2",49  
276=,276, 23.2508, 0.2228,"1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide", 96530,"309735-29-3",91  
277=,277, 23.3775, 0.3232,"1-Hexadecanesulfonyl chloride",129672,"038775-38-1",60  
278=,278, 23.4620, 0.4495,"1-Decanol, 2-hexyl-", 83805,"002425-77-6",68  
279=,279, 23.5465, 0.0535,"Spiro[4.5]decan-7-one, 1,8-dimethyl-4-(1-methylethyl)-", 71006,"039510-26-4",45  
280=,280, 23.5888, 0.1984,"1-Eicosanol",116747,"000629-96-9",70  
281=,281, 23.7095, 1.7412,"Heptadecane", 82608,"000629-78-7",97  
282=,282, 23.8422, 0.3332,"Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-",174828,"1000156-09-4",74  
283=,283, 23.9207, 0.2583,"4,4-Dimethyl-oct-5-enal", 25468,"1000143-73-6",49  
284=,284, 23.9629, 0.3752,"Isoquinolinium, 2-[(aminocarbonyl)amino]-, hydroxide, inner salt", 47394,"031382-96-4",94  
285=,285, 24.0595, 0.0769,"Cyclohexadecane", 72491,"000295-65-8",70  
286=,286, 24.0776, 0.2166,"Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-", 6616,"004516-69-2",70  
287=,287, 24.1682, 0.2640,"1-Decanol, 2-hexyl-", 83805,"002425-77-6",47  
288=,288, 24.2708, 0.3036,"Hexadecane, 1,1'-oxybis-",166057,"004113-12-6",42  
289=,289, 24.3130, 0.0702,"3,3-Dimethyl-hepta-4,5-dien-2-ol", 18046,"1000190-23-9",56  
290=,290, 24.3553, 0.1897,"1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide", 96530,"309735-29-3",91  
291=,291, 24.4035, 0.0519,"Borane, 2,3-dimethyl-2-butyl- (dimer)", 53482,"1000159-64-3",70  
292=,292, 24.4458, 0.1641,"1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide", 96530,"309735-29-3",93  
293=,293, 24.5122, 0.2855,"1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide", 96530,"309735-29-3",91  
294=,294, 24.5846, 0.2414,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",60  
295=,295, 24.7053, 0.4068,"Tetratetracontane",172957,"007098-22-8",74  
296=,296, 24.7959, 0.6356,"Dodecane", 36157,"000112-40-3",93  
297=,297, 24.8562, 0.1805,"Tetradecane, 5-methyl-", 64577,"025117-32-2",78  
298=,298, 24.9287, 0.4062,"Dodecane, 3-cyclohexyl-", 89796,"013151-83-2",72  
299=,299, 24.9890, 0.2766,"Hexadecane, 4-methyl-", 82610,"025117-26-4",96  
300=,300, 25.0373, 0.1433,"1-Hexacosanol",152039,"000506-52-5",44  
301=,301, 25.1097, 0.4815,"Hexadecane, 2-methyl-", 82614,"001560-92-5",95  
302=,302, 25.2727, 0.5256,"Hexadecane, 3-methyl-", 82611,"006418-43-5",93  
303=,303, 25.3572, 0.3012,"Borane, 2,3-dimethyl-2-butyl- (dimer)", 53482,"1000159-64-3",45  
304=,304, 25.4719, 0.3010,"Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-", 6621,"004516-69-2",38  
305=,305, 25.5503, 0.2192,"1H-Pyrido[3,4-b]indole, 2,3,4,9-tetrahydro-1-methyl-", 46845,"002506-10-7",50  
306=,306, 25.6408, 0.2173,"3-Propylglutaric acid, monomethyl ester", 48392,"1000254-25-9",55  
307=,307, 25.6771, 0.1278,"Cyclopentane, 1,1'-[3-(2-cyclopentylethyl)-1,5-pentanediy]bis-", 119954,"055255-85-1",60  
308=,308, 25.7555, 0.4452,"1-Nonadecene", 98171,"018435-45-5",92  
309=,309, 25.9547, 1.5302,"Heptadecane", 82608,"000629-78-7",95  
310=,310, 26.0754, 1.1548,"Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-", 99492,"001921-70-6",97  
311=,311, 26.1720, 0.2179,"Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-", 91053,"003892-00-0",83  
312=,312, 26.2504, 0.3005,"2-Chloropropionic acid, octadecyl ester",144923,"088104-31-8",62  
313=,313, 26.3229, 0.1430,"11-Hexadecynal", 79953,"086426-73-5",44  
314=,314, 26.3772, 0.4105,"Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-", 46943,"001079-71-6",53  
315=,315, 26.4798, 0.1987,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
316=,316, 26.5462, 0.2283,"2,10-Dodecadien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-(+/-)-", 72452,"020576-59-4",70  
317=,317, 26.6126, 0.1382,"3,3-Dimethyl-hepta-4,5-dien-2-ol", 18046,"1000190-23-9",56  
318=,318, 26.6790, 0.3097,"Tridecane, 7-cyclohexyl-", 98179,"013151-92-3",43  
319=,319, 26.7514, 0.1729,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106408,"001786-12-5",49  
320=,320, 26.8781, 0.5828,"Hexadecane, 7,9-dimethyl-", 91052,"021164-95-4",89  
321=,321, 26.9445, 0.2317,"Pentadecane, 6-methyl-", 73979,"010105-38-1",55  
322=,322, 27.0411, 0.5032,"Hexadecane, 2-methyl-", 82615,"001560-92-5",83  
323=,323, 27.1739, 0.5291,"9,9-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nona-2,4-dione", 64012,"117132-08-8",86  
324=,324, 27.2825, 0.5609,"Heptadecane, 2-methyl-", 91039,"001560-89-0",97  
325=,325, 27.4455, 0.5119,"Heptadecane, 3-methyl-", 91047,"006418-44-6",95  
326=,326, 27.5481, 0.1906,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
327=,327, 27.6266, 0.2143,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
328=,328, 27.7050, 0.4670,"Benzene, 1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-", 71756,"040750-71-8",53  
329=,329, 27.8800, 0.2753,"Z-14-Nonacosane",157817,"1000131-18-9",94  
330=,330, 27.9464, 0.2794,"1-Triacontanol",163013,"000593-50-0",60  
331=,331, 28.0913, 1.3699,"Octadecane", 91035,"000593-45-3",97

332=,332, 28.1758, 0.2557,"Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-",174828,"1000156-09-4",60  
333=,333, 28.2723, 0.7975,"Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-",107670,"000638-36-8",98  
334=,334, 28.3569, 0.2273,"7-Hexyltridecan-1-ol",108959,"1000197-13-2",64  
335=,335, 28.4474, 0.2306,"3a,7a-Epoxy-1H-inden-4(5H)-one, tetrahydro-", 24893,"039746-31-1",46  
336=,336, 28.5017, 0.1619,"3-(6,6-Dimethyl-5-oxohept-2-enyl)-cyclohexanone", 79831,"083040-95-3",70  
337=,337, 28.5500, 0.2594,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
338=,338, 28.6405, 0.2094,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
339=,339, 28.7733, 0.4113,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106408,"001786-12-5",87  
340=,340, 28.8337, 0.1543,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
341=,341, 28.9242, 0.3556,"1-Nonadecene", 98170,"018435-45-5",90  
342=,342, 28.9664, 0.1867,"Nonahexacontanoic acid",174887,"040710-32-5",76  
343=,343, 29.0268, 0.2200,"Heptadecane, 2-methyl-", 91039,"001560-89-0",55  
344=,344, 29.1294, 0.3685,"1-Hydroxymethyl-7,7-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dione", 43769,"1000210-65-7",42  
345=,345, 29.2441, 0.3241,"Heptadecane", 82608,"000629-78-7",86  
346=,346, 29.3588, 0.5409,"Octadecane, 2-methyl-", 99486,"001560-88-9",93  
347=,347, 29.4251, 0.2156,"3-Methyl-4-(methoxycarbonyl)hexa-2,4-dienoic acid", 45954,"1000104-10-8",56  
348=,348, 29.5157, 0.3524,"Octadecane, 3-methyl-", 99488,"006561-44-0",98  
349=,349, 29.5941, 0.0909,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",83  
350=,350, 29.6605, 0.2296,"1-Eicosene",106394,"003452-07-1",62  
351=,351, 29.7028, 0.1335,"Oxirane, 2-decyl-3-(5-methylhexyl)-, cis-(+/-)-",107638,"057457-72-4",81  
352=,352, 29.7631, 0.1891,"1-Eicosene",106394,"003452-07-1",40  
353=,353, 29.7994, 0.1101,"1,16-Hexadecanediol", 93392,"007735-42-4",50  
354=,354, 29.8416, 0.1879,"Benzene, 1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-", 71756,"040750-71-8",64  
355=,355, 29.9563, 0.4189,"Heptadecane, 2-methyl-", 91039,"001560-89-0",90  
356=,356, 30.1253, 1.3216,"Heptadecane", 82606,"000629-78-7",97  
357=,357, 30.1856, 0.2019,"4-Methyl-E-9-octadecene", 98176,"1000130-87-1",93  
358=,358, 30.2762, 0.4082,"Oxirane, tetradecyl-", 82590,"007320-37-8",70  
359=,359, 30.3788, 0.2621,"4-Methyl-E-9-octadecene", 98176,"1000130-87-1",78  
360=,360, 30.4572, 0.2653,"17-Pentatriacontene",168065,"006971-40-0",53  
361=,361, 30.5417, 0.2294,"Hexadecane, 1,1'-oxybis-",166057,"004113-12-6",64  
362=,362, 30.6443, 0.3489,"13-Tetradecen-1-ol acetate", 90869,"056221-91-1",64  
363=,363, 30.7107, 0.0807,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
364=,364, 30.7771, 0.2467,"11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate",107558,"1000130-81-0",60  
365=,365, 30.9039, 0.5565,"Nonadecane", 99476,"000629-92-5",91  
366=,366, 31.0125, 0.2225,"2-Methyl-Z-4-tetradecene", 63057,"1000130-78-3",81  
367=,367, 31.0970, 0.2410,"Octadecane, 2-methyl-", 99486,"001560-88-9",60  
368=,368, 31.1453, 0.0465,"Benzene, 1-nitro-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-", 81830,"028202-31-5",90  
369=,369, 31.1634, 0.0481,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
370=,370, 31.2237, 0.3407,"Heptadecane", 82606,"000629-78-7",90  
371=,371, 31.3384, 0.3634,"Nonadecane, 2-methyl-",107658,"001560-86-7",95  
372=,372, 31.4290, 0.2437,"Cyclohexane, 1,1'-(1,4-butanediyl)bis-", 71129,"006165-44-2",70  
373=,373, 31.4953, 0.3088,"Heptadecane", 82608,"000629-78-7",89  
374=,374, 31.5919, 0.2317,"11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate",107558,"1000130-81-0",70  
375=,375, 31.6643, 0.1216,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
376=,376, 31.7066, 0.4046,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",80  
377=,377, 31.8273, 0.1629,"11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate",107558,"1000130-81-0",70  
378=,378, 31.9058, 0.1421,"5-Hydroxymethyl-4-pentanoyl-1-(1-phenylethyl)imidazolidin-2-one",119667,"1000191-99-4",53  
379=,379, 31.9661, 0.2156,"Octadecane, 1-chloro-",110992,"003386-33-2",62  
380=,380, 32.0687, 1.1626,"Eicosane",107655,"000112-95-8",99  
381=,381, 32.1895, 0.2323,"1-Octadecanethiol",110009,"002885-00-9",97  
382=,382, 32.2800, 0.3064,"Pentadec-7-ene, 7-bromomethyl-",118562,"1000259-58-5",62  
383=,383, 32.3584, 0.1322,"Pentadec-7-ene, 7-bromomethyl-",118562,"1000259-58-5",70  
384=,384, 32.3766, 0.1325,"Cyclohexadecane, 1,2-diethyl-",106406,"1000155-85-3",83  
385=,385, 32.4369, 0.1044,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",70  
386=,386, 32.4671, 0.1434,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
387=,387, 32.5516, 0.2816,"Eicosane, 9-cyclohexyl-",146455,"004443-61-2",86  
388=,388, 32.6542, 0.1228,"Pentadec-7-ene, 7-bromomethyl-",118562,"1000259-58-5",86  
389=,389, 32.6844, 0.1398,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",94  
390=,390, 32.7930, 0.4023,"Heptadecane", 82608,"000629-78-7",93  
391=,391, 32.8533, 0.0887,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",91  
392=,392, 32.8956, 0.2543,"2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-", 78101,"195194-80-0",89  
393=,393, 32.9982, 0.2016,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",94  
394=,394, 33.0525, 0.1215,"Cyclohexadecane, 1,2-diethyl-",106406,"1000155-85-3",89  
395=,395, 33.1189, 0.2564,"Octadecane", 91036,"000593-45-3",94  
396=,396, 33.2215, 0.2380,"Eicosane",107654,"000112-95-8",95  
397=,397, 33.3000, 0.2095,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",86  
398=,398, 33.3845, 0.2724,"Nonadecane", 99475,"000629-92-5",90  
399=,399, 33.4509, 0.1035,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",78  
400=,400, 33.4750, 0.2082,"Nonahexacontanoic acid",174887,"040710-32-5",76  
401=,401, 33.5293, 0.1615,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",66  
402=,402, 33.6078, 0.0733,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",91  
403=,403, 33.6259, 0.0588,"Benzene, 1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-", 71756,"040750-71-8",74  
404=,404, 33.6501, 0.1956,"Nonadecane", 99475,"000629-92-5",90  
405=,405, 33.7768, 0.2004,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
406=,406, 33.9277, 1.0744,"Heneicosane",115569,"000629-94-7",99  
407=,407, 34.0786, 0.3247,"Z-14-Nonacosane",157817,"1000131-18-9",98  
408=,408, 34.1752, 0.2920,"1-Docosene",121981,"001599-67-3",89  
409=,409, 34.2657, 0.1352,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
410=,410, 34.3683, 0.1948,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
411=,411, 34.4769, 0.1784,"1-Docosene",121980,"001599-67-3",93  
412=,412, 34.5131, 0.1207,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",83  
413=,413, 34.5916, 0.1554,"Nonadecane", 99475,"000629-92-5",90  
414=,414, 34.6157, 0.2470,"Octadecane, 1-chloro-",110991,"003386-33-2",91  
415=,415, 34.7304, 0.1886,"Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-",106410,"056009-20-2",64

416=,416, 34.8149, 0.1320,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",70  
417=,417, 34.8632, 0.0778,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",94  
418=,418, 34.8934, 0.0455,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
419=,419, 34.9417, 0.1830,"Cyclopentane, (4-octylododecyl)-",141326,"005638-09-5",90  
420=,420, 35.0322, 0.2362,"Eicosane",107655,"000112-95-8",95  
421=,421, 35.1167, 0.0711,"2-Methyl-cis-7,8-epoxynonadecane",115550,"1000130-93-3",64  
422=,422, 35.1891, 0.2601,"Heneicosane, 3-methyl-",123098,"006418-47-9",95  
423=,423, 35.2555, 0.1825,"Decane, 2-cyclohexyl-", 72501,"013151-73-0",70  
424=,424, 35.3159, 0.1373,"Octadecane, 1-chloro-",110993,"003386-33-2",86  
425=,425, 35.4064, 0.1677,"22-Tricosenoic acid",142078,"065119-95-1",89  
426=,426, 35.4668, 0.0831,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",91  
427=,427, 35.5513, 0.1126,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
428=,428, 35.5935, 0.0740,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
429=,429, 35.7022, 0.7156,"Docosane",123096,"000629-97-0",99  
430=,430, 35.7987, 0.0989,"threo-7,8-Bromochlorodisparure",151373,"1000130-68-4",78  
431=,431, 35.8229, 0.1029,"1-Docosene",121980,"001599-67-3",74  
432=,432, 35.9074, 0.1486,"cis-Inositol tri-methylboronate", 89904,"1000064-40-1",90  
433=,433, 35.9858, 0.1954,"Cyclodocosane, ethyl-",135653,"1000151-22-6",93  
434=,434, 36.0462, 0.1351,"Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-", 106410,"056009-20-2",83  
435=,435, 36.1246, 0.0869,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",86  
436=,436, 36.1790, 0.0990,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",94  
437=,437, 36.3178, 0.3665,"Heneicosane, 3-methyl-",123098,"006418-47-9",89  
438=,438, 36.4204, 0.0939,"E,Z-2,15-Octadecadien-1-ol acetate",121913,"1000130-92-4",87  
439=,439, 36.4687, 0.1062,"7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate", 99328,"1000130-99-6",86  
440=,440, 36.5652, 0.2076,"1-Hexacosene",146452,"018835-33-1",90  
441=,441, 36.6799, 0.1698,"1-Bromodocosane",153588,"006938-66-5",94  
442=,442, 36.7704, 0.1695,"1-Eicosene",106394,"003452-07-1",95  
443=,443, 36.8489, 0.0605,"Benzene, 1-nitro-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-", 81830,"028202-31-5",90  
444=,444, 36.9334, 0.2479,"Tricosane",130017,"000638-67-5",91  
445=,445, 37.0541, 0.2084,"Oxirane, tetradecyl-", 82586,"007320-37-8",76  
446=,446, 37.1446, 0.1045,"1-Bromo-11-iodoundecane",144636,"139123-69-6",78  
447=,447, 37.2291, 0.0470,"Benzene, 1-nitro-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-", 81830,"028202-31-5",90  
448=,448, 37.3076, 0.1595,"6-Chloro-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-phenylquinoline",150092,"021923-47-7",22  
449=,449, 37.4042, 0.4910,"Octacosane",155177,"000630-02-4",99  
450=,450, 37.4887, 0.1036,"Morphinan-6,14-diol, 7,8-didehydro-4,5-epoxy-3-methoxy-17-methyl-, (5.alpha.,6.alpha.)-", 125549,"004829-4  
451=,451, 37.5430, 0.0611,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
452=,452, 37.5792, 0.0389,"Tricosane",130017,"000638-67-5",90  
453=,453, 37.6637, 0.1691,"5-Methyl-Z-5-docosene",129068,"1000131-17-1",58  
454=,454, 37.7482, 0.1782,"Cobalt, bis(1-cyclohexylindenyl)-",164701,"1000154-90-8",25  
455=,455, 37.8267, 0.0930,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",94  
456=,456, 37.9293, 0.1011,"Cyclotrisiloxane, 2,4,6-trimethyl-2,4,6-triphenyl-",158009,"000546-45-2",50  
457=,457, 37.9474, 0.0376,"5-Methyl-Z-5-docosene",129068,"1000131-17-1",64  
458=,458, 38.0017, 0.0750,"Tricosane",130017,"000638-67-5",95  
459=,459, 38.0500, 0.1685,"6,8-Dichloro-2-(1-adamantanyl)-4-quinolinecarboxylic acid",150033,"049647-91-8",15  
460=,460, 38.1526, 0.1097,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",90  
461=,461, 38.2311, 0.1011,"1-Docosanethiol",138156,"007773-83-3",95  
462=,462, 38.3035, 0.0491,"Z-14-Nonacosane",157817,"1000131-18-9",86  
463=,463, 38.3276, 0.1099,"1-Bromo-11-iodoundecane",144636,"139123-69-6",90  
464=,464, 38.4363, 0.0961,"Tricosane, 2-methyl-",136487,"001928-30-9",98  
465=,465, 38.4785, 0.0588,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",95  
466=,466, 38.5389, 0.0332,"1-Bromo-11-iodoundecane",144636,"139123-69-6",41  
467=,467, 38.5932, 0.1137,"Heptadecane, 8,8-dipentyl-",151557,"052822-28-5",47  
468=,468, 38.6596, 0.0913,"2-Methyl-2-docosene",129066,"1000131-16-9",60  
469=,469, 38.7018, 0.0541,"7-Fluoro-3,4-dihydro-3-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,9(2H,10H)-acridinedione",150025,"144155-10-2",25  
470=,470, 38.7803, 0.1236,"9-Tricosene, (Z)-",129065,"027519-02-4",38  
471=,471, 38.8467, 0.0523,"Pyrrolidine-3-carboxamide, 1-(2-furfuryl)-N-(3,4-dimethylphenyl)-5-oxo-",123869,"1000276-86-7",25  
472=,472, 38.9070, 0.1133,"Ethene, 1-(anthracen-9-yl)-2-(5-nitro-1-naphthyl)-, (E)-",150128,"1000163-54-9",41  
473=,473, 39.0459, 0.3977,"Tetracosane",136483,"000646-31-1",99  
474=,474, 39.1123, 0.0498,"3-[2-Quinolinylmethyl]-5-[3,4,5-trimethoxyphenyl]pyrazole",150077,"026958-36-1",25  
475=,475, 39.1726, 0.1256,"3,3'-Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran], 2,2'-diethyl-",157473,"013022-52-1",25  
476=,476, 39.3476, 0.1019,"9-Hexacosene",146451,"071502-22-2",95  
477=,477, 39.3778, 0.0594,"Benzene, 1-nitro-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-", 81830,"028202-31-5",90  
478=,478, 39.4261, 0.0647,"Cyclohexane, 1,4-didecyl-",146461,"055334-20-8",86  
479=,479, 39.5227, 0.0688,"1-Docosanethiol",138156,"007773-83-3",56  
480=,480, 39.5951, 0.1270,"Tricosane",130017,"000638-67-5",91  
481=,481, 39.6736, 0.0206,"Behenyl chloride",138962,"042217-03-8",90  
482=,482, 39.7219, 0.0713,"Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-", 106410,"056009-20-2",55  
483=,483, 39.7580, 0.0789,"E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate", 99335,"1000130-81-4",62  
484=,484, 39.8546, 0.0496,"9-Hexacosene",146451,"071502-22-2",78  
485=,485, 39.9572, 0.1007,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",93  
486=,486, 39.9874, 0.0217,"2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-", 78101,"195194-80-0",91  
487=,487, 40.0297, 0.1396,"Tetracosane",136479,"000646-31-1",94  
488=,488, 40.1987, 0.0999,"Tricosane",130016,"000638-67-5",59  
489=,489, 40.2952, 0.0832,"1-Docosanethiol",138156,"007773-83-3",93  
490=,490, 40.3435, 0.0317,"1-Hexacosene",146450,"018835-33-1",52  
491=,491, 40.3858, 0.0218,"Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-",106409,"001786-12-5",91  
492=,492, 40.4220, 0.0839,"Cyclopentane, (2-hexyloctyl)-", 98187,"055044-77-4",91  
493=,493, 40.6272, 0.2848,"Tetracontane",167077,"014167-59-0",98  
494=,494, 40.7418, 0.0657,"Pentadec-7-ene, 7-bromomethyl-",118562,"1000259-58-5",64  
495=,495, 40.7720, 0.0389,"Hexadecane, 2-methyl-", 82612,"001560-92-5",55  
496=,496, 40.9229, 0.0715,"Z-14-Nonacosane",157817,"1000131-18-9",95  
497=,497, 40.9954, 0.0688,"Benzenethiol, 4-nitro-S-(3-nitrophenylsulfonyl)-",136873,"1000262-96-6",90  
498=,498, 41.1462, 0.0787,"Tetracosane",136479,"000646-31-1",93  
499=,499, 41.2066, 0.0406,"2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-", 78101,"195194-80-0",70

500=,500, 41.2609, 0.0285,"Pyridine-3-carboxamide, oxime, N-(2-trifluoromethylphenyl)-",106566,"288246-53-7",91  
501=,501, 41.3454, 0.0614,"Picrotoxinin",112997,"017617-45-7",56  
502=,502, 41.4118, 0.0589,"1-Hexacosene",146452,"018835-33-1",94  
503=,503, 41.4661, 0.0457,"4-Chlorobenzenesulfonamide, N-methyl-", 59591,"006333-79-5",90  
504=,504, 41.5144, 0.0484,"1-Hexacosene",146452,"018835-33-1",93  
505=,505, 41.5808, 0.0832,"Tricosane",130017,"000638-67-5",96  
506=,506, 41.6774, 0.0314,"2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride", 97951,"019780-11-1",83  
507=,507, 41.7498, 0.0340,"Cyclopropaneundecanal, 2-nonyl-",135638,"056196-17-9",43  
508=,508, 41.7739, 0.0170,"Cyclopropaneundecanal, 2-nonyl-",135638,"056196-17-9",86  
509=,509, 41.8645, 0.0426,"1-Hexacosene",146452,"018835-33-1",95  
510=,510, 42.0093, 0.0692,"Cyclohexane, 1,1',1'',1'''-(1,6-hexanediyliidene)tetrakis-",159319,"055281-91-9",70  
511=,511, 42.1482, 0.1803,"Hexacosane",147091,"000630-01-3",99  
512=,512, 42.2266, 0.0762,"2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-", 78101,"195194-80-0",60  
513=,513, 42.4801, 0.0656,"9-Hexacosene",146451,"071502-22-2",95  
514=,514, 42.6491, 0.0528,"Tetracosane",136483,"000646-31-1",68  
515=,515, 42.6914, 0.0189,"Hexacosane",147090,"000630-01-3",95  
516=,516, 42.7276, 0.0165,"Hexadecane, 7,9-dimethyl-", 91052,"021164-95-4",83  
517=,517, 42.7577, 0.0295,"Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-",142114,"051794-16-2",56  
518=,518, 42.9026, 0.0464,"1-Docosanethiol",138156,"007773-83-3",53  
519=,519, 43.0112, 0.0677,"Pentacosane",142112,"000629-99-2",91  
520=,520, 43.0716, 0.0365,"Tetracosane",136479,"000646-31-1",95  
521=,521, 43.2044, 0.0150,"1-Bromo-11-iodoundecane",144636,"139123-69-6",64  
522=,522, 43.2285, 0.0301,"Pentacosane",142111,"000629-99-2",59  
523=,523, 43.4156, 0.0547,"Hexacosane",147089,"000630-01-3",90  
524=,524, 43.5484, 0.0260,"Cyclotriacontane",160372,"000297-35-8",86  
525=,525, 43.6148, 0.0948,"Heptacosane",151555,"000593-49-7",98  
526=,526, 43.8924, 0.0230,"Z-14-Nonacosane",157817,"1000131-18-9",87  
527=,527, 43.9528, 0.0175,"1-Nonadecene", 98171,"018435-45-5",51  
528=,528, 43.9709, 0.0150,"Cyclotriacontane",160372,"000297-35-8",70  
529=,529, 44.0916, 0.0278,"Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-",174828,"1000156-09-4",64  
530=,530, 44.1278, 0.0107,"Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-",107670,"000638-36-8",90  
531=,531, 44.1640, 0.0274,"1-Chloroeicosane",126142,"042217-02-7",95  
532=,532, 44.5080, 0.0510,"Tetracosane",136479,"000646-31-1",90  
533=,533, 45.0392, 0.0533,"Heptacosane, 1-chloro-",159267,"062016-79-9",98  
534=,534, 45.2927, 0.0242," beta. Carotene",170522,"007235-40-7",45  
535=,535, 45.3108, 0.0122,"4-Piperidineacetic acid, 1-acetyl-5-ethyl-2-[3-(2-hydroxyethyl)-1H-indol-2-yl]-.alpha.-methyl-, methyl ester",15  
536=,536, 45.4738, 0.0158,"Pyridine-3-carboxamide, oxime, N-(2-trifluoromethylphenyl)-",106566,"288246-53-7",95  
537=,537, 45.8902, 0.0097,"2-(Acetoxymethyl)-3-(methoxycarbonyl)biphenylene",107397,"093103-70-9",43  
538=,538, 46.4153, 0.0157,"Tetracosane",136479,"000646-31-1",92  
539=,539, 47.7431, 0.0026,"2-(Acetoxymethyl)-3-(methoxycarbonyl)biphenylene",107397,"093103-70-9",38  
540=,540, 49.7530, 0.0006,"2-Ethylacridine", 60942,"055751-83-2",16



## Lebenslauf

Name Wolfgang Benz  
geboren am 03. Februar 1963  
verheiratet, ein Kind, drei Jahre alt

### beruflicher Werdegang

10/2000 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Angelika Heinzel

04/2004 – heute Freier Dozent  
an der Kraftwerksschule e.V., Essen

02/1992 – 08/1993 Kraftwerksmeister  
bei  
Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld

01/1988 – 02/1990 Maschinist/Kesselwärter  
bei  
Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburg

07/1982 – 12/1988 Binnenschiffer/Maschinist  
bei  
Reederei Jägers & Co., 47189 Duisburg

08/1979 – 06/1982 Ausbildung zum Binnenschiffer  
bei  
Reederei Jägers & Co., 47189 Duisburg

### berufliche Ausbildung

10/2000 – 07/2005 Promotion,  
Stipendium für besonders Begabte der *Hans Böckler Stiftung*

10/1995 – 07/2000 Studium Maschinenbau, Fachrichtung Energietechnik, an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg

07/1995 – 09/1995 Ausbildung zum REFA-Sachbearbeiter  
an der Technikerschule, Krefeld

10/1993 – 07/1995 Technikerschule, Krefeld  
Fachrichtung Maschinenbautechnik,  
Schwerpunkt Entwicklungstechnik

03/1991 – 12/1991 Ausbildung zum Kraftwerksmeister  
an der Kraftwerksschule e.V., Essen

01/1991 – 03/1991 Schulung zum Ausbilder der Ausbilder (ADA)  
an der Management-Akademie, Essen

07/1989 – 12/1989 Kraftwerkerlehrgang  
an der Kraftwerksschule e.V., Essen

06/1988 – 19/1988 Kesselwärterlehrgang  
an der Kesselwärterschule, RWTÜV, Duisburg

07/1986 – 10/1986 Fortbildungslehrgang für Binnenschiffer  
*Kapitänspatent* und *Radarpatent*, Wasser und  
Schiffahrtssdirektion, 47198 Duisburg

### **schulische Ausbildung**

10/1993 – 07/1995 Fachabitur  
an der Technikerschule, Krefeld

08/1977 – 06/1979 Hauptschule, 47198 Duisburg

08/1974 – 06/1977 Gymnasium, 47051 Duisburg

08/1969 – 06/1974 Grundschule, 47189 Duisburg

### **Veröffentlichungen**

Veröffentlichung 2004 *Fuel Cell Technology: Analyzing Sulfur Levels  
To Improve Efficiency*

Veröffentlichung 2003 *Development of a Desulphurisation Unit and a  
Steam Reformer for a Residential Power Sup-  
ply*

Veröffentlichung 2002 *Investigations on Sulphur in a Catalytic  
Cracker for PEM Fuel Cells*

Diplomarbeit 2000 *Theoretische und experimentelle Untersu-  
chung einer Wasserdosierung für einen Erd-  
gas-Dampf-Reformer eines Brennstoffzellen-  
systems zur Hausenergieversorgung*

Projektarbeit 1999 *Energieverbrauchsoptimierung in einem Un-  
ternehmen der Futtermittelindustrie*

Studienarbeit 1998 *Energieverbrauchsoptimierung in einem Un-  
ternehmen der Düsseldorfer Papierindustrie,  
Kimberly-Clark GmbH*  
Durch diese Arbeit konnte eine Kostenmini-  
mierung um 0,75 Mio. €/a erzielt werden. Be-  
reits nach einem Jahr wurden 80 % der vor-  
geschlagenen Optimierungen vorgenommen.  
Für die damit verbundene jährliche CO<sub>2</sub>-  
Reduktion von 600 Tonnen erhielt ich den 2.  
Platz der Energiespar-Auktion der *Düsseldor-  
fer Stadtwerke AG*.

