

Katalytische Nachbehandlung von SOFC-Abgasen durch beschichtete, offenzellige SSiC-Schaumkeramik

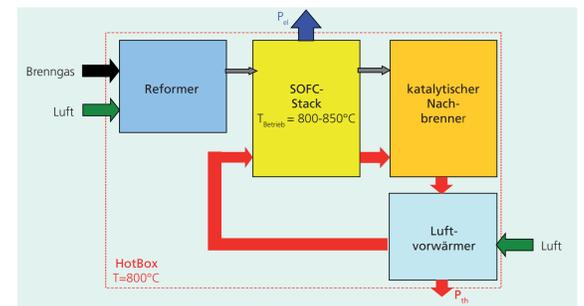
RICO BELITZ*, MATTHIAS JAHN, STEFANIE KOSZYK, DOROTHEA MÄNNEL, ALEXANDER MICHAELIS, MARIANA ROCH
 Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden
 * rico.belitz@ikts.fraunhofer.de

Einführung

Bei der Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell) erfolgt die direkte Umwandlung der chemischen in elektrische Energie und Wärme prinzipiell nicht vollständig, so dass das Anodenabgas Bestandteile von H₂ und CO enthält. Aus emissionsrechtlichen und sicherheitstechnischen Gründen ist eine Nachbehandlung des Abgases erforderlich. Dies kann unter Verwendung der Kathodenabluft als Oxidationsmittel realisiert werden. Zielsetzung ist die Entwicklung eines katalytischen Nachbrenners, der im Einsatz bei hohen Temperaturen (T=800°C) und hoher Luftzahl (λ~20) den Umsatz des

niederkalorischen Brenngasgemisches mit folgenden Randbedingungen realisiert:

- Nutzung der geringen Anteile brennbarer Bestandteile (x_{H₂+CO}<2%)
- Einhaltung niedriger Emissionsgrenzen („Blauer Engel“): x_{CO,max}=50mg/kWh
- Thermische und mechanische Stabilität bei Hochtemperaturbetrieb (T_{ein}=800°C)
- Lebensdauerabsicherung für große Standzeit (40.000h)



Ergebnisse

Grundlagen zur beschichteten SSiC-Schaumkeramik

- SSiC als Grundgerüst: Der Einsatz von SSiC-Schaumkeramik als Katalysatorgrundgerüst bietet den Vorteil einer höheren Wärmeleitfähigkeit. Damit können lokale Hot-Spots aufgrund der Temperaturerhöhung durch die exotherme Reaktion reduziert werden.

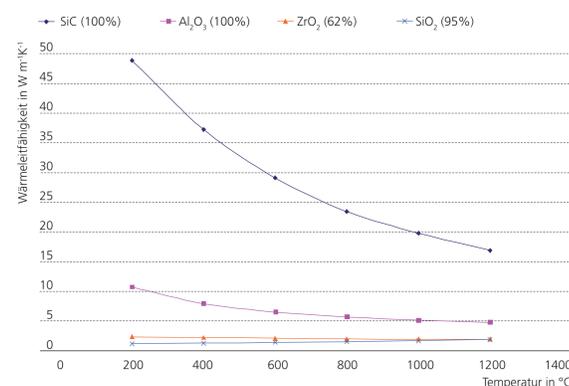


Bild 1 Vergleich von Grundgerüstmaterien hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit [1].

- Herstellung der SSiC-Schaumkeramik nach Schwartzwalder [2] und anschließendes Washcoating.

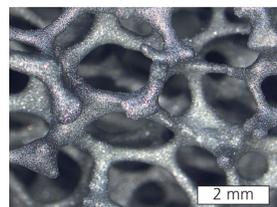


Bild 2 SSiC-Schaum [3].

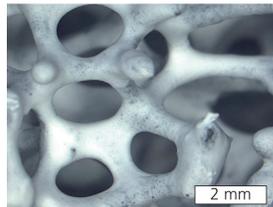


Bild 3 SSiC-Schaum mit Washcoat.

- Herstellung der katalytisch aktiven SSiC-Schaumkeramik mittels Nassimprägnierung bzw. incipient-wetness:
 - Grundgerüst: SSiC
 - Washcoat: γ-Al₂O₃, CaO*Al₂O₃
 - Aktivkomponente: Pt, MnO_x



Bild 4 SSiC-Schaum mit Washcoat.

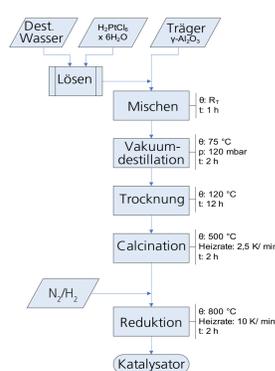


Bild 5 Schema der Katalysatorherstellung mittels Nassimprägnierung.

Untersuchungen zum CO-Umsatz

- Standardfunktionstest: Der Vergleich der Katalysatorproben erfolgt mit Hilfe eines Standardfunktionstests. Das verwendete Brenngasgemisch entspricht der Zusammensetzung des SOFC-Abgases im Systemnennbetrieb.

Gaszusammensetzung	
Komponente	Anteil in Vol.%
CO	1,24
H ₂	1,48
CO ₂	1,82
H ₂ O	2,51
N ₂	76,59
O ₂	16,36

Luftzahl λ = 12
 GHSV = 17.100 h⁻¹

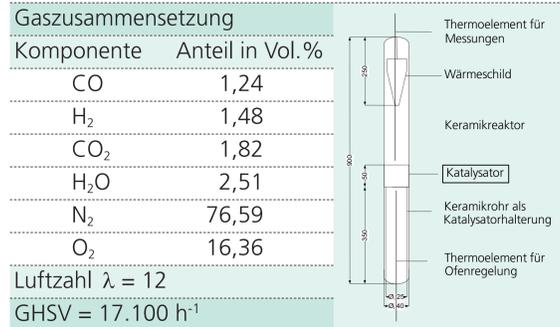


Abb. 6 zeigt die gemessene Austrittskonzentration von Kohlenmonoxid bei einer Vorgabe der Eintrittstemperatur von T_{ein}= 300, 600 und 800°C.

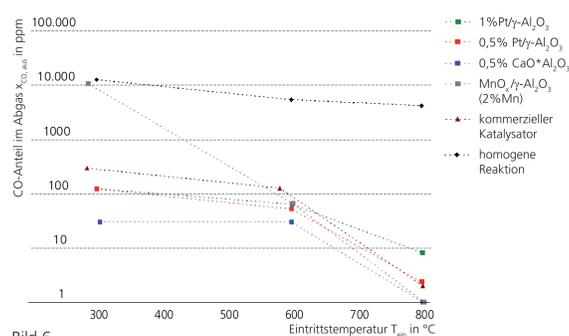


Bild 6 Katalysatorenvergleich zum Kohlenmonoxidanteil im Abgas bei Temperaturvariation.

Alle eingesetzten Katalysatoren erfüllen die Emissionsgrenze (x_{CO,gemessen} < 9ppm) für den Nennbetrieb des Systems (T_{ein}=800°C). Über den Bereich der Temperaturvariation weist das Katalysatorsystem 0,5%Pt/CaO*Al₂O₃ die geringsten Werte für Kohlenmonoxid im Abgas auf.

- Variation der Raumgeschwindigkeit (GHSV): Zur Auslegung des katalytischen Nachbrenners für das SOFC-System unter Verwendung der katalytisch aktiven SSiC-Schaumkeramik wird eine Variation des Volumenstroms und damit der Raumgeschwindigkeit (GHSV) durchgeführt. Die Bewertung erfolgt bezüglich der gemessenen Konzentration von Kohlenmonoxid am Austritt bei einer Vorgabe der Eintrittstemperatur des Gasgemisches von T_{ein}=800°C. Abb. 7 zeigt für den Katalysator 0,5%Pt/CaO*Al₂O₃ den Verlauf der Austrittskonzentration von Kohlenmonoxid im Wertebereich der GHSV von 80.000 bis 135.000 h⁻¹.

peratur des Gasgemisches von T_{ein}=800°C. Abb. 7 zeigt für den Katalysator 0,5%Pt/CaO*Al₂O₃ den Verlauf der Austrittskonzentration von Kohlenmonoxid im Wertebereich der GHSV von 80.000 bis 135.000 h⁻¹.

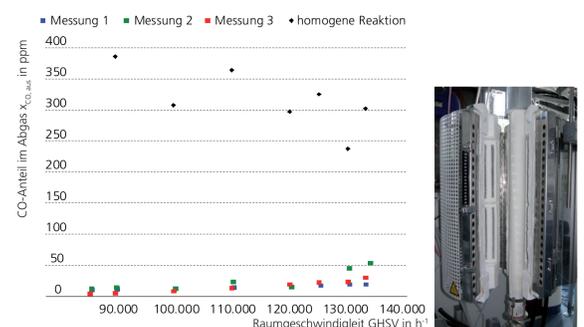


Bild 7 Kohlenmonoxidemission bei Variation der GHSV für Katalysator 0,5%Pt/CaO*Al₂O₃ und Testumgebung - Reaktorofen.

Untersuchungen zur Deaktivierung

- Auslagerung in oxidierender Atmosphäre: Zur gezielten Deaktivierung der Katalysatorproben wurde folgender Stresstest durchgeführt:

Versuchsbedingungen		Versuchsablauf	
Komponente	Anteil in Vol.%	Aufheizen mit	Haltezeit:
H ₂ O	10,0	HR=5K/min auf 950°C	t _h =24 h bei 950°C
N ₂	71,1		
O ₂	18,9		frei abkühlend

- GHSV-Variation vor und nach dem Stresstest: Für die Bewertung der Aktivitätsabnahme an den Katalysatoren wurde nach Stresstest wiederholt die Austrittskonzentration von Kohlenmonoxid bei Variation der GHSV bestimmt. Abb. 8 zeigt für den Bereich GHSV<100.000h⁻¹ einen Anstieg um 25% bei der gealterten Probe.

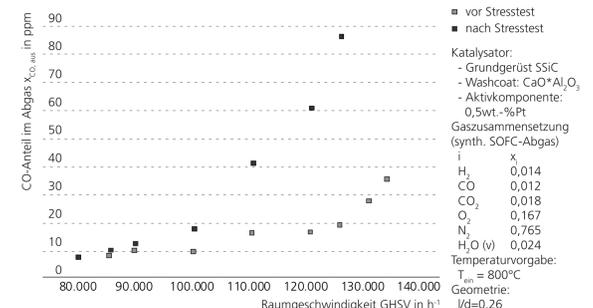


Bild 8 Kohlenmonoxidemissionen vor und nach Stresstest für Katalysator 0,5%Pt/CaO*Al₂O₃

Schlussfolgerungen

Mit der Beschichtung von offenzelliger SSiC-Schaumkeramik konnte ein Katalysatorsystem entwickelt werden, dass den Vorteil hoher Wärmeleitfähigkeit und der thermischen und mechanischen Stabilität des SiC nutzt. Für die Anwendung in der katalytischen Nachbehandlung von SOFC-Abgas zeigt der Vergleich die Möglichkeit zur

Reduzierung des Pt-Gehalts bzw. den Einsatz eines edelmetallfreien (MnO_x) Katalysators auf. Stresstests lieferten erste Aussagen zur Deaktivierung, die in der weiteren Arbeit um Ergebnisse zur Langzeitstabilität ergänzt werden. Damit sollen Lebensdauerprognosen ermöglicht werden.

Literatur

- [1] K. Ražnjević; Thermodynamische Tabellen, VDI-Verlag GmbH, 1977
- [2] K. Schwartzwalder, A.V. Somers; Method of Making Porous Ceramic Articles, US 3090094, 1963
- [3] J. Adler, G. Standke; Offenzellige Schaumkeramik, Keramische Zeitschrift 55, Nr.9, S.694-703, 2003