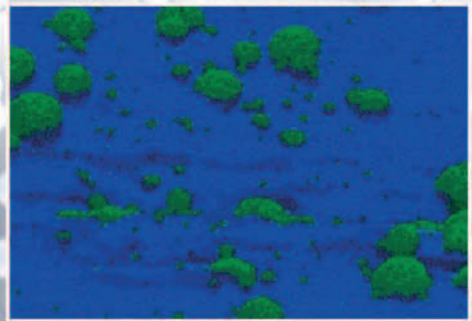
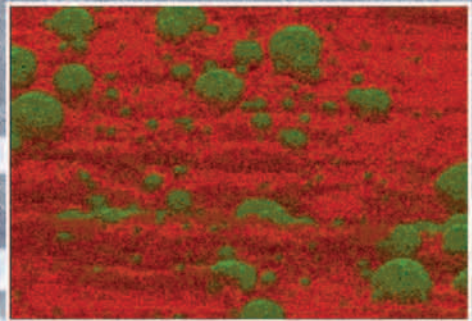
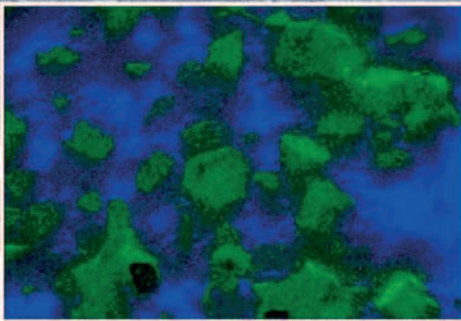




Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren

Inga Maren Tragsdorf



Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 36

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren

Inga Maren Tragsdorf

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 36

ISSN 1433-5522 ISBN 3-89336-384-X

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich
 Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2005

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 36

D 82 (Diss., Aachen, Technische Hochschule, 2004)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-384-X

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	9
2.1	Das Wasserstoffproblem in Druckwasserreaktoren	9
2.1.1	Wasserstoffentstehung im Störfall	11
2.1.2	Wasserstoffbeseitigung.....	14
2.2	Katalytische Rekombinatoren.....	25
2.2.1	Funktionsprinzip	29
2.2.2	Diskussion bestehender Systeme und Verbesserungspotentiale	33
3	Theoretische Grundlagen	42
3.1	Grundlagen der Katalyse	42
3.2	Wirkungsweise eines Katalysators	49
3.2.1	Reaktionsmechanismen.....	49
3.2.2	Reaktionskinetik der katalytischen Wasserstoffrekombination.....	52
3.2.3	Wärmetechnische Betrachtung	57
3.3	Galvanische Katalysatorherstellung	63
4	Anlagen- und Versuchsbeschreibung	71
4.1	Die galvanische Beschichtungsanlage	73
4.1.1	Anlagenbeschreibung	73
4.1.2	Beschichtungsverfahren.....	76
4.1.3	Verwendete Proben	81
4.2	Prüfstand REKO-1m	88
4.2.1	Anlagenbeschreibung	88
4.2.2	Durchführung der Versuche	95

4.2.3	Berechnung der Reaktionsrate	97
5	Ergebnisse und Diskussion	102
5.1	Washcoat-Platin-Beschichtung und elektrolytische Beschichtung	103
5.2	Katalysatormaterialien Platin, Palladium und Rhodium	116
5.2.1	Platin auf Substratwerkstoff 1.4841	117
5.2.2	Palladium auf Substratwerkstoff 1.4841	122
5.2.3	Rhodium auf Substratwerkstoff 1.4841	127
5.2.4	Bewertung	129
5.3	Variation des Substratmaterials	131
5.3.1	Substratwerkstoff 1.4841	132
5.3.2	Substratwerkstoff 2.4656	137
5.3.3	Substratwerkstoff 1.4767	140
5.3.4	Katalysatoren Palladium und Rhodium auf Substratmaterial 1.4767	153
5.3.5	Bewertung	156
5.4	Variationen metallischer und keramischer Unterschichten	158
5.4.1	Rhodium	162
5.4.2	Nickel	167
5.4.3	Aluminiumoxid	172
5.4.4	Kupfer	178
5.4.5	Silber	181
5.4.6	Bewertung	182
5.5	Einfluss der Katalysatormenge auf die Reaktion und auf die Reaktionsmechanismen	184
5.5.1	Variation der abgeschiedenen Katalysatormenge	184
5.5.2	Untersuchung zu Reaktionsmechanismen	197
5.5.3	Bewertung	206
5.6	Weitere Ergebnisse und Beobachtungen	208

5.6.1	Starten der Reaktion	208
5.6.2	Pulsieren der Reaktion.....	210
5.6.3	Alterung des Platinelektrolyten	213
5.6.4	Einfluss von Totzonen.....	216
6	Zusammenfassung und Ausblick	218
7	Literaturverzeichnis	226
8	Nomenklatur	238

1 Einleitung

In verschiedenen Anlagen der Energietechnik besteht im Verlauf von Stör- und Unfällen die Möglichkeit der Entstehung oder Freisetzung von Wasserstoff. Die sich mit Luftsauerstoff bildenden brennbaren Gasgemische können unter ungünstigen Umständen detonationsartig reagieren. Die dadurch erzeugte Druckwelle kann Anlagen und deren Komponenten gefährden oder sogar zerstören. Ein Beispiel für schwerwiegende Auswirkungen einer detonativen Wasserstoffverbrennung ist die Detonation eines Wasserstofftanks auf dem Gelände der Firma Heraeus Quarzglas GmbH Hanau am 5. Oktober 1991 [HUS92].

Besonders verheerende Auswirkungen kann eine Wasserstoffexplosion in Kernkraftwerken hervorrufen. In diesen Anlagen ist die Freisetzung großer Mengen von Wasserstoff bei einem Unfall mit Kernschmelze in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren (LWR) denkbar [GRS89₁]. Nach „westlichen Standards“ ausgerüstete Kernkraftwerke besitzen einen sehr hohen Sicherheitsstandard, trotzdem kann ein Unfall mit Kernschmelze nicht ganz ausgeschlossen werden. Ein mögliches Szenario für einen derartigen Unfall ist der Ausfall relevanter Sicherheitseinrichtungen, vor allem der Kühlsysteme des Reaktorkerns. Im Verlauf eines solchen Szenarios führt die Nachzerfallswärme zu einer Überhitzung des Reaktorkerns und damit zu einem Absinken des Kühlwasserspiegels. Dabei können die Brennelementhüllen teilweise oder sogar ganz freigelegt werden. Die entstehenden hohen Temperaturen am ungekühlten Teil der Brennelemente führen dazu, dass die Bindungskräfte des Wassers wegen der Oxidationsneigung des Metalls überwunden werden, so dass der vorhandene Wasserdampf das Metall oxidiert und Wasserstoff entsteht. Bei Zirkonium, einem Legierungsbestandteil der Hüllrohre, ist diese Reaktion ab einer Temperatur von etwa 800°C zu beobachten. Mit dem Luftsauerstoff im Reaktorgebäude kann der somit entstandene Wasserstoff, nachdem er in das Containment gelangt ist, ein explosives Gasgemisch bilden.

Ein derartiger Unfall ereignete sich 1979 im Reaktor Three Miles Island (TMI) bei Harrisburg (USA) [GOS79], in dessen Verlauf sich im Sicherheitsbehälter ein zündfähiges Wasserstoff/Luft-Gemisch bildete. Die folgenden Deflagrationen führten zu erheblichen Druck- und Temperaturerhöhungen mit der Schädigung von Anlagenteilen. Hierbei blieb das Containment als letzte Rückhaltebarriere für radioaktive Spaltprodukte erhalten, so dass kein radioaktives Inventar an die Umgebung abgegeben wurde. Der glimpfliche Ausgang des Unfalls war eine Folge glücklicher Umstände und nicht der technischen Beherrschung der Ereignisse.

Neben vorbeugenden Sicherheitsvorkehrungen, wie z. B. der Vorinertisierung der Containmentvolumina mit Stickstoff im Fall der Siedewasserreaktoren (SWR), soll

das hochreaktive Gasgemisch in Druckwasserreaktoren (DWR) im Störfall mittels so genannter katalytischer Rekombinatoren zu Wasserdampf rekombiniert werden. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird Wasserstoff mittels katalytischer Verbrennung an (katalytisch-)aktiven Oberflächen bereits bei Raumtemperatur exotherm zu Wasserdampf umgesetzt. Die ersten katalytischen Rekombinatoren (**P**assive **A**utocatalytic **R**ecombiners, PAR) wurden in den frühen 80er Jahren entwickelt [BAC02]. Seitdem werden sie fortlaufend experimentell getestet und für einen Einsatz in Reaktoranlagen qualifiziert.

Seit 1995 werden die Sicherheitsbehälter der Kernkraftwerke in zahlreichen europäischen Ländern mit katalytischen Rekombinatoren nachgerüstet. In Deutschland haben die Betreiber nach Empfehlung der Reaktor-Sicherheitskommission (RSK) im Jahr 1998 mit dem Einbau begonnen [RSK98].

Heutige Rekombinatoren weisen nach derzeitigem Kenntnisstand eine Reihe von Unsicherheiten auf und entsprechen nur bedingt den sicherheitstechnischen Erfordernissen bei extremen Unfällen mit massiver Wasserstofffreisetzung. Insbesondere neigen sie aufgrund unzureichender Abfuhr der freiwerdenden Reaktionswärme bauartbedingt zur Überhitzung, so dass eine Zündung des Wasserstoff/Luft-Gemischs möglich ist. Weiteres Verbesserungspotential besteht in der Vermeidung des Abplatzens von Katalysatorpartikeln oder in der Beschleunigung des Anlaufens der Reaktion [BAC02].

Die Entwicklung innovativer Rekombinatoren hat daher zum Ziel, höhere Umsatzraten zu ermöglichen, gleichzeitig aber Zündungen infolge Überhitzens auszuschließen. Ein erfolgversprechender Ansatz, der hierzu im Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) verfolgt wird, sieht das Konzept eines modular aufgebauten Rekombinators vor, für dessen einzelne Katalysatorelemente eine Überhitzung unter allen Betriebsbedingungen ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz zum heutigen Plattenrekombinator ist dabei die Reihenschaltung beschichteter Edelstahlnetze, deren Aktivität durch Variation der Geometrie und der Katalysator-Belegungsmenge auf der Netzoberfläche den Erfordernissen angepasst werden kann, vorgesehen. Derartige Strukturen sind für einen modularen Aufbau sehr gut geeignet. In vorausgegangenen Untersuchungen konnte Reinecke experimentell zeigen, dass mit dem Einsatz durchströmter Netzstrukturen als Substratmaterial eine hohe Umsatzleistung realisierbar ist [REI99]. Allerdings gelang in weiteren Versuchen keine Temperaturabsenkung, so dass bei höheren Wasserstoffkonzentrationen weiterhin Zündungen auftraten. Der Grund hierfür lag in der hohen lokalen Umsatzleistung, die aufgrund der bislang verwendeten sehr aktiven Beschichtungen erzielt wurde. Zur Herstellung begrenzt

aktiver Katalysatoren ist daher das bisher angewandte Beschichtungsverfahren ungeeignet, da einerseits die Aktivität nur begrenzt variiert werden kann, andererseits aus Haftgründen ein keramischer Träger (z. B. Washcoat) benötigt wird. Dieser Träger weist in Verbindung mit einem Metallnetz eine mangelnde thermische und mechanische Stabilität auf.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, ein geeignetes Katalysatorsystem - bestehend aus Katalysator und Substrat - zu entwickeln und zu erproben, dessen einzelne Katalysatorelemente nur einen Teil des antransportierten Wasserstoffs umsetzen. Auf diese Weise kann eine lokale Überhitzung ausgeschlossen werden. Mittels Reihenschaltung mehrerer Katalysatorelemente können dann die Wasserstoffumsätze gezielt gesteuert werden. Es sollen Elemente erprobt werden, bei denen das Edelmetall direkt ausreichend haftend, mit guter thermischer Wechselbeständigkeit auf dem metallischen Träger aufgebracht wird. Eine einstellbare Umsetzungsaktivität soll mittels einer variablen Edelmetall-Belegungsmenge erzielt werden.

2 Stand der Technik

Seit den Unfallereignissen im Reaktor Three Miles Island (TMI) des Jahres 1979 [GOS79] konzentrieren sich theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wasserstoffproblem auf die Themenbereiche

- Wege der Wasserstoffentstehung,
- Wasserstoffverteilung im Containment und
- Verfahren zur Wasserstoffbeseitigung.

2.1 Das Wasserstoffproblem in Druckwasserreaktoren

In der deutschen Risikostudie Phase B [GRS89₁, GRS89₂] werden u. a. der Ablauf und die Phänomene eines Kernschmelzunfalls jenseits der Auslegungsgrenzen beschrieben. Als Referenzanlage dient das 1976 in Betrieb genommene Kernkraftwerk Biblis B. Es handelt sich hierbei um einen 3750 MW_{th}- (1300 MW_{el}-) DWR mit einem Containmentvolumen von ca. 70.000 m³. Das Aktivitätsinventar eines Reaktors dieser Bauart beträgt nach längerer Betriebszeit etwa 10²⁰ Bq. Etwa 95 % der radioaktiven Stoffe entstehen durch Kernspaltung aus nuklearem Brennstoff. Diese befinden sich somit im Reaktorkern, wobei etwa 98 % davon in den Brennstäben im Kristallgitter des Brennstoffs gebunden sind. Daher ist nur bei einem Kernschmelzunfall mit einer Freisetzung dieser radiotoxischen Substanzen zu rechnen [GRS89₂].

Wird der Reaktorkern nicht hinreichend gekühlt, beispielsweise infolge eines Lecks im Primärkreislauf, heizt er sich auf. Dies ist infolge der Nachzerfallswärmeproduktion auch nach einer Notabschaltung der Fall. Bei Ausfall aller Sicherheitseinrichtungen einschließlich aller Notkühlsysteme folgt Kernversagen durch Überhitzung. Kann das erschmolzene Kernmaterial nicht im Reaktordruckbehälter (RDB) abgekühlt werden, schmilzt der RDB, und die Kernschmelze tritt in die Reaktorgrube aus. Solange sich das Kernmaterial im RDB befindet, kann eine Zündung des Gasgemischs durch die Schmelze ausgeschlossen werden. Schmilzt der Druckbehälter durch, kann die heiße austretende Schmelze das Gasgemisch zünden und somit eine Detonation auslösen, die zu einer Beschädigung des Containments und somit zur Freisetzung von Radionukliden in die Umgebung führen kann. Aus diesem Grund muss bis zu diesem Zeitpunkt das Wasserstoff/Luft-G4emisch im Sicherheitsbehälter außerhalb der Zündgrenzen liegen.

2.1.1 Wasserstoffentstehung im Störfall

Große Mengen Wasserstoff werden im Verlauf eines Kernschmelzunfalls im Wesentlichen in zwei Phasen freigesetzt (Abb. 2.1). Diese sind das Schmelzen der Brennstäbe (1) sowie das Schmelzen des Betonfundaments nach Versagen des RDBs (2).

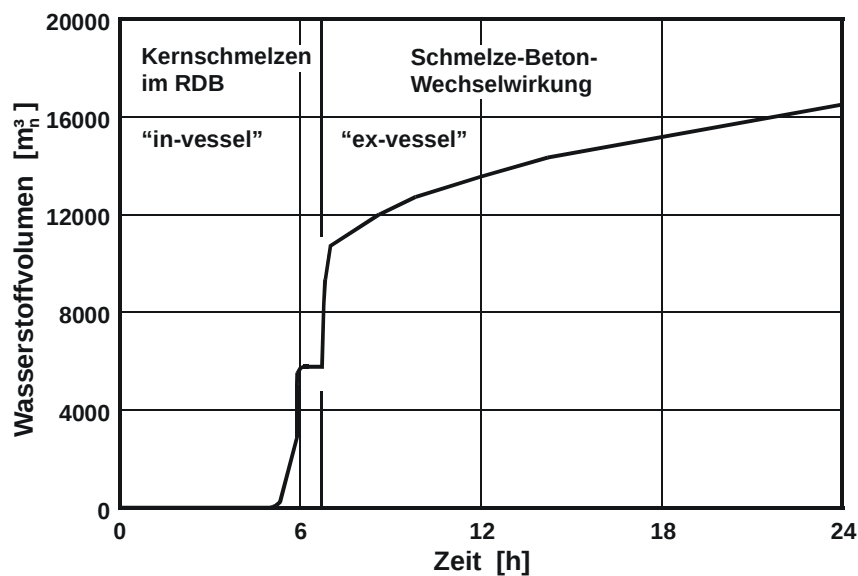
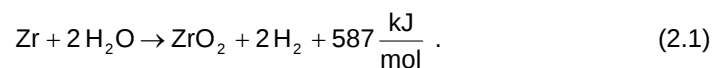


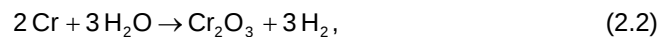
Abb. 2.1: In den Sicherheitsbehälter freigesetzte Wasserstoffmengen (nach [GRS89₁])

- (1) **In-Vessel-Phase:** Im Verlauf des Kernschmelzens oxidiert das in den Brennstabhüllen vorhandene Zirkonium (Zr) unter dem Einfluss von Wasserdampf (H₂O) exotherm nach der Reaktionsgleichung



Bei einem Zirkoniuminventar von 30 t können so insgesamt rund 15.000 m_n³ Wasserstoff entstehen. In der zunächst im RDB stattfindenden Phase der Wasserstofffreisetzung, die als „In-Vessel-Phase“ bezeichnet wird, entstehen zunächst rund 6000 m_n³, wobei kurzzeitig Freisetzungsraten von bis zu 2 kg/s möglich sind [BRE96]. Der zu erwartende Oxidationsgrad des Zirkoniuminventars ist abhängig vom Störfallverlauf. Im Rahmen einer konservativen Sicherheitsbetrachtung muss von einer vollständigen Oxidation ausgegangen werden.

- (2) **Ex-Vessel-Phase:** Nach Durchschmelzen des Bodens des RDBs tritt die Kernschmelze in die Reaktorgrube aus, wobei durch Schmelzen des Betons und Oxidation der darin enthaltenen Metallkomponenten (hauptsächlich Chrom (Cr) und Eisen (Fe)), z. B. nach der Formel



ebenfalls Wasserstoff freigesetzt wird. Diese Phase wird als „Ex-Vessel-Phase“ bezeichnet. Im Gegensatz zur Wasserstoffentstehung, die während der „In-Vessel-Phase“ rund eine Stunde dauert, wird hier über einen Zeitraum von mehreren Tagen kontinuierlich Wasserstoff freigesetzt. Darüber hinaus gibt es weitere Wasserstoffquellen infolge Oxidation anderer im Containment befindlicher Metallkomponenten sowie infolge radiolytischer Wasserzersetzung.

2.1.2 Wasserstoffbeseitigung

Grundsätzlich gibt es die folgenden Möglichkeiten, der Gefahr einer Wasserstoffdetonation zu begegnen [BAC02]:

- Mischen der Atmosphäre: Bei geringer Wasserstoffkonzentration kann somit die Wasserstoffkonzentration im nicht zündfähigen Bereich gehalten werden.
- Vorinertisieren des Containments: Der Sauerstoffanteil wird unter 5 Vol.-% gehalten. Dieses Verfahren findet Anwendung im SWR.
- Nachinertisieren des Containments: Die Inertisierung geschieht während eines Unfalls bzw. nach einem Unfall. Ein Inertgas wird in das Containment eingebracht. Somit wird das Gemisch aus dem zündfähigen Bereich geführt.
- Nachverdünnen des Gemischs: Eine geringe Menge Inertgas wird in das Containment eingeleitet, so dass zwar das Gasgemisch zünden, es aber nicht zu einer Detonation kommen kann.
- Zünden der Atmosphäre: Das Gemisch wird unmittelbar nach Erreichen der unteren Zündgrenze gezündet.
- Thermische Rekombination: Die Containmentatmosphäre wird abgesaugt, auf Reaktionstemperatur erwärmt und in thermischen Rekombinatoren zu Wasserdampf umgesetzt.
- Wasserstoffabtrennung: Wasserstoff wird mittels einer Membran abgetrennt und außerhalb mit Sauerstoff katalytisch umgesetzt.
- Wasserstoffabsorber: Wasserstoff wird von organischen Verbindungen oder Metalloxiden absorbiert und so aus der Atmosphäre entfernt.

- Sauerstoffentfernung: Sauerstoff wird durch eine chemische Reaktion, z. B. mit den eingesprühten Substanzen $C_6H_6O_3$ oder CH_4 , verbraucht.
- Katalytische Wasserstoffverbrennung mittels Rekombinatoren

Neben der Vorinertisierung von SWR-Containments wurden bisher nur drei dieser Möglichkeiten für den Einsatz in Reaktoranlagen näher in Betracht gezogen:

- (1) Gezielte Zündung des Gemischs unmittelbar nach Erreichen der unteren Zündgrenze

Die Zündung des Wasserstoff/Luft-Gemischs stellt die effektivste Wasserstoffbeseitigung dar. Sie erfordert Zündvorrichtungen, die das Gemisch kurz nach Überschreiten der Zündgrenze zünden. Abbildung 2.2. zeigt ein Dreistoffdiagramm des Gemischs Wasserstoff/Luft/Wasserdampf. Hierin ist die Deflagrationsgrenze eingezeichnet (äußere rote Kurve). Diese Grenze liegt bei einem trockenen Gemisch zwischen 4 Vol.-% und 77 Vol.-%. Weiterhin ist die Detonationsgrenze für dieses Gemisch dargestellt (13 Vol.-% - 59 Vol.-%). In der Vergangenheit wurden sowohl aktive als auch passive Geräte entwickelt [HEC88₁, HEC88₂].

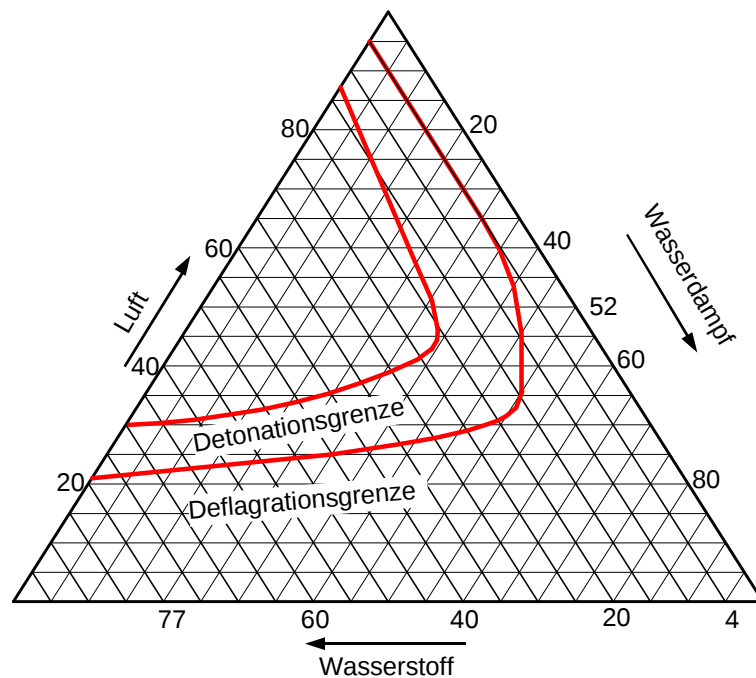


Abb. 2.2: Zündgrenzen in [Vol.-%] eines Wasserstoff/Luft-Gemischs in Abhängigkeit vom Wasserdampfanteil (1,013 bar, 20°C)

Obwohl ihre Wirksamkeit in Versuchen belegt werden konnte [HEC91], gibt es schwerwiegende Bedenken gegen den Einsatz, wie sie z. B. von Karwat [KAR90, KAR91] formuliert werden. So wird insbesondere die Unkontrollierbarkeit des Verbrennungsvorgangs kritisiert. Wie experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, bildet sich im Containment kein homogenes Wasserstoffgemisch [KAT92, BRE96]. Aufgrund der Komplexität der Vorgänge, die Konzentrationsgradienten sowie die Möglichkeit eines Übergangs von der langsamen Deflagration in eine Detonation infolge Flammenbeschleunigung einschließt, ist eine Vorhersage der sich entwickelnden Verbrennungsvorgänge derzeit nicht möglich.

(2) Inertisieren des Containments

Wird der entstehende Wasserstoff nicht im Containment beseitigt (z. B. durch gezielte Zündung oder katalytische Umsetzung), so kann eine Inertisierung der Atmosphäre eine ungewollte Zündung behindern. Eine zusätzliche Gaseinspeisung in das Containment führt zu einer Druckerhöhung. Sie ist daher nur sinnvoll, wenn sie im Austausch mit der Containmentatmosphäre erfolgt. Weitere Fragen ergeben sich nach der Art der Bereitstellung und Einspeisung der benötigten Gasmengen sowie nach der Passivität dieser Maßnahmen. Derzeit liegt für den Einsatz von Inertgas kein fertiges Konzept vor [IAE01].

(3) Katalytische Wasserstoffverbrennung mittels Rekombinatoren

Beim Einsatz katalytischer Rekombinatoren macht man sich zunutze, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators bereits bei niedrigen Temperaturen und auch außerhalb der Zündgrenzen zu Wasser rekombinieren. Im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung findet dieser Vorgang an festen Oberflächen statt. Katalytische Rekombinatoren sind passive Einrichtungen, die keine externe Energieversorgung benötigen.

Vorteilhafte Eigenschaften der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff sind:

- *Das Gemisch aus Wasserstoff und Luft reagiert auch außerhalb der Zündgrenzen.* Für die Verbrennung eines homogenen Gasgemischs müssen hingegen folgende Bedingungen erfüllt sein:
 1. Die Zündtemperatur muss erreicht sein. Diese Temperatur ist physikalisch nicht eindeutig definierbar. Man versteht darunter die Temperatur, bei der die Verbrennung so schnell verläuft, dass sie unter Wärmeabgabe selbsterhaltend aufrechterhalten wird.

2. Bei Gasen muss die Mischung mit Sauerstoff oder Verbrennungsluft örtlich innerhalb der Zündgrenzen liegen. Diese sind dadurch begründet, dass die bei der Reaktion des Gases mit dem Sauerstoff frei werdende Wärme ausreichen muss, damit die notwendige Mindesttemperatur aufrechterhalten wird.
- *Das Gemisch aus Brennstoff und Luft reagiert bereits bei Temperaturen, die weit unterhalb der konventionellen Zündtemperaturen liegen.* Eine Liste in der Literatur angegebener Zündtemperaturen gibt Tabelle 2.1 wieder. Die Zündtemperatur ist abhängig vom Luftdruck, von der Geometrie und der Oberfläche der Wärmequelle [CZI00] sowie von den Strömungsverhältnissen [FRY65]. Im Fall der katalytischen Verbrennung ist dagegen keine Fremdzündung erforderlich. Die Rekombinationsreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff kann bereits bei Umgebungstemperatur ohne zusätzliche Energiezufuhr einsetzen [NOR82].

H ₂ -Konz. in Luft	Zündtemperatur	Quelle
[Vol.-%]	[K]	
4,1 - 77,0	833	[CZI00]
4 - 75	858	[BEH86]
4,0 - 75,0	858	[PES84]
	833	[GFG01]
4,1 - 72,5	803	[HYD01]
4,0 - 77,0	833	[DWV01]
4,0 - 76		[BAR80]
4,0 - 75,6	833	[NAB78]
4 - 75,6		[FRY65]

Tab. 2.1: Zündgrenzen und Zündtemperaturen eines Wasserstoff/Luft-Gemischs

- *Die Reaktion ist im Fall der heterogenen Katalyse auf eine schmale Reaktionszone auf der katalytisch beschichteten Oberfläche begrenzt und somit gut zu kontrollieren.* Konventionelle Zündung und Verbrennung eines brennbaren homogenen Gasgemischs können kontrolliert nur innerhalb einer für diesen Fall ausgelegten Brennkammer erfolgen. Soll im Fall eines Reaktorunfalls mit Wasserstofffreisetzung ein Wasserstoff/Luft-Gemisch innerhalb eines Sicherheitsbehälters (Containment) durch konventionelle Zündung beseitigt werden, sind mögliche Folgen wie der Umschlag einer Deflagration in eine Detonation unvorhersehbar.

Aufgrund dieser Tatsachen ist die katalytische Verbrennung von Wasserstoff in geschlossenen Räumen mit passiven Vorrichtungen möglich. Neben katalytischen Rekombinatoren stand längere Zeit auch der zusätzliche Einsatz katalytischer Zünder zur Diskussion. Dieses so genannte „duale Konzept“ wurde jedoch verworfen, da die konventionellen Verbrennungsvorgänge nicht kontrollierbar sind, so dass anlagengefährdende Reaktionen nicht ausgeschlossen werden können [BAC02].

Im folgenden Kapitel wird der Einsatz katalytischer Rekombinatoren ausführlich erläutert.

2.2 Katalytische Rekombinatoren

Einsatzfähige Rekombinatoren werden derzeit von den Firmen

- Framatome-ANP (früher: Siemens/KWU), Deutschland,
- NIS Ingenieurgesellschaft mbH, Deutschland und
- Atomic Energy of Canada Limited (AECL), Kanada

angeboten [BAC02].

Seit 1995 werden die Anlagen in zahlreichen Ländern mit katalytischen Rekombinatoren nachgerüstet (Tab. 2.2). In Deutschland ist der Einbau, mit dem auf Empfehlung der RSK [RSK98] im Jahr 1999 begonnen wurde, nahezu abgeschlossen (Tab. 2.3).

Land	Einbau seit	Rekombinatortyp
Belgien	1995	Framatome-ANP
Ungarn	1997	Framatome-ANP
USA	1997	NIS
Niederlande	1997	Framatome-ANP
Tschechien	1998	Framatome-ANP
Slowakei	1998	Framatome-ANP
Deutschland	1999	Framatome-ANP / NIS
Kanada	2000	AECL
Finnland	2002	AECL

Tab. 2.2: Nachrüstung von DWR-Anlagen mit katalytischen Rekombinatoren [BAC02]

KKW	Einbau seit	Rekombinatortyp
Biblis A	2002/2003*	NIS
Biblis B	2002/2003*	NIS
Brokdorf	2002/2003*	Framatome-ANP
Emsland	1999	Framatome-ANP
Grafenrheinfeld	1999	Framatome-ANP
Grohnde	2000	Framatome-ANP
Grundremmingen B/C (Teilnertisierter SWR)	1999	NIS
Isar 2	1999	Framatome-ANP
Neckarwestheim I	2001*	Framatome-ANP
Neckarwestheim II	1999	Framatome-ANP
Philipsburg 2	2001	NIS
Unterweser	2000	Framatome-ANP

Tab. 2.3: Stand der Nachrüstung deutscher DWR-Anlagen, Stand: Oktober 2003 [GRS01] [BAC02] [* persönliche Mitteilungen]

2.2.1 Funktionsprinzip

In Abbildung 2.3 ist das Funktionsprinzip katalytischer Rekombinatoren dargestellt, nach dem alle bekannten katalytischen Rekombinatoren arbeiten [BRÖ97]. Die katalytisch beschichteten Substrate befinden sich bei den verschiedenen Modellen in einem vertikal zu durchströmenden Gehäuse. An der Unterseite des Rekombinators tritt das wasserstoffhaltige Gasgemisch ein und verlässt den Rekombinator abgereichert durch eine Gehäuseöffnung an der Oberseite. Die Umsetzung des Wasserstoffs erfolgt bei der Überströmung katalytisch aktiver Oberflächen unter Bildung von Wasserdampf und Wärme. Die Wärmeentwicklung infolge der exothermen Reaktion sowie kaminartige Aufbauten begünstigen die Durchströmung der Rekombinatoren zusätzlich (Naturzug-Prinzip).

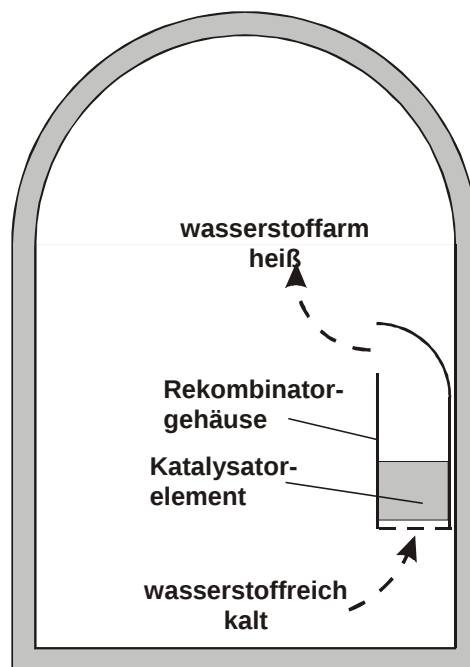


Abb. 2.3: Prinzip katalytischer Wasserstoffverbrennung in DWR-Containments

Der Rekombinator der Firma Framatome-ANP wird hier exemplarisch näher beschrieben (Abb. 2.4). Als Katalysator werden mit Platin und Palladium beschichtete Edelstahlfolien (Dicke < 1 mm) verwendet, die in Einschüben vertikal angeordnet sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Folien beträgt 10 mm. Die Einschübe befinden sich unmittelbar oberhalb der rechteckigen Eintrittsöffnung eines schmalen hohen Gehäuses aus Edelstahlblech. Es werden Gehäuse mit Einlassquerschnitten

zwischen $0,06 \text{ m}^2$ und $0,45 \text{ m}^2$ bei Bauhöhen von 1,0 m bzw. 1,4 m angeboten. Zur Vergrößerung der katalytisch aktiven Fläche werden die Folien mit einem Washcoat aus Aluminiumoxid beschichtet. Eine wasserabweisende Beschichtung soll das Startverhalten in feuchter Atmosphäre verbessern.

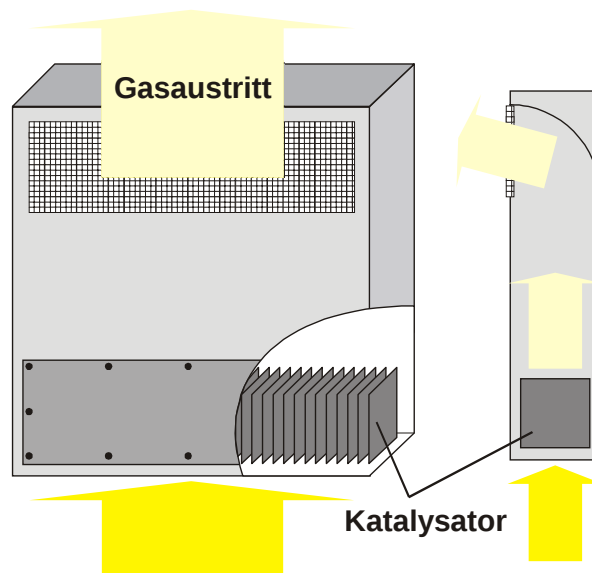


Abb. 2.4: Plattenrekombinator der Firma Framatome-ANP [SIE92]

2.2.2 Diskussion bestehender Systeme und Verbesserungspotentiale

Eine wichtige Eigenschaft katalytischer Rekombinatoren ist ihre passive Funktionsweise. Diese betrifft sowohl das selbsttätige Starten der Reaktion als auch den Betrieb ohne externe Energiezufuhr. Der Wasserstoffabbau, auch außerhalb der Zündgrenzen, setzt bereits bei Wasserstoffkonzentrationen von 1 Vol.-% bis 2 Vol.-% ein.

Im Wesentlichen lassen sich zwei Nachteile bestehender Systeme aufführen. Zum einen weisen heutige Rekombinatoren zu geringe Umwandlungskapazitäten auf. Dabei sind nicht nur geringe Umsätze Ursache des Problems, sondern auch der fehlende Antransport des Wasserstoffs. Somit ist eine sehr große Zahl Rekombinatoren nötig, mit der massiven Wasserstofffreisetzungen begegnet werden kann. Zum anderen besteht die Gefahr einer Zündung der wasserstoffhaltigen Atmosphäre aufgrund der Überhitzung der Katalysatorbleche.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [GIE01] wurden Temperaturmessungen an den Katalysatorblechen eines Plattenrekombinators durchgeführt. Abbildung 2.5 zeigt auf der rechten Seite beispielhaft die zeitliche Entwicklung der über die Höhe eines Katalysatorblechs gemessenen Substrattemperaturen bei einem Wasserstoffanteil von 4 Vol.-% im Kanaleintritt. Die Messwerte sind für die Zeit unmittelbar nach Strömen des Reaktionsgemischs dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit im Einlass beträgt 0,5 m/s bei einer Gastemperatur von 25°C. Nach dem zunächst verzögerten Anlaufen der Reaktion ist eine rasche Temperaturänderung, insbesondere im Anströmbereich der Bleche, zu erkennen. Nach einer Zeit von etwa 30 min ist der stationäre Zustand erreicht. An dem ausgeprägten Temperaturprofil über der gesamten Plattenhöhe und an der Temperaturentwicklung im Bereich der Vorderkante ist zu erkennen, dass der Umsatz des Wasserstoffs überwiegend im vorderen Bereich der Katalysatorbleche erfolgt. Dort treten daher die höchsten Temperaturen auf.

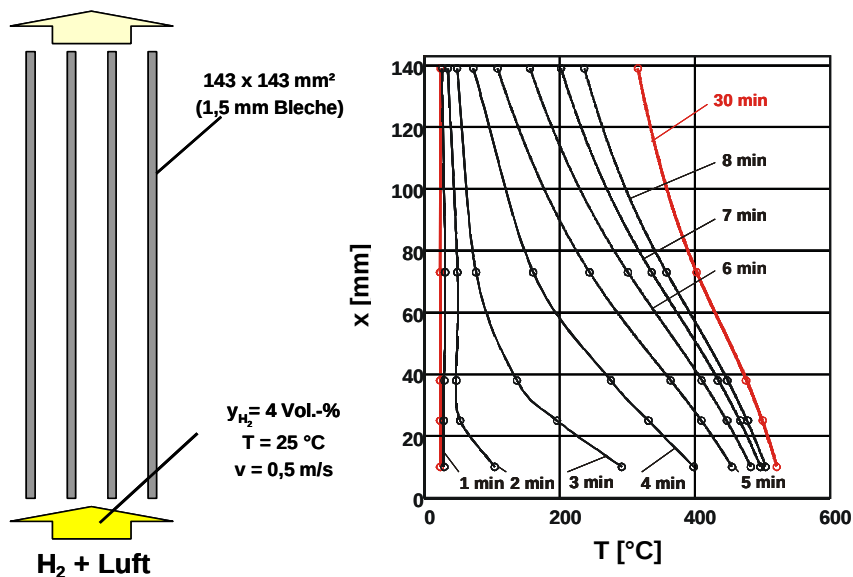


Abb. 2.5: Zeitlicher Verlauf der Katalysortemperaturen

Abbildung 2.6 zeigt die stationären Substrattemperaturen für verschiedene Wasserstoffeintrittskonzentrationen (0,5 Vol.-% bis 4 Vol.-%). Die bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% erreichten Maximaltemperaturen an der Vorderkante der Probenbleche liegen bereits im Bereich der Zündtemperatur (Tab. 2.1). Bei einem weiteren Anstieg der Wasserstoffkonzentration ist also eine Gemischzündung möglich. Auch wenn eine Gaszündung an katalytisch aktiven Oberflächen aufgrund der Gemischabreicherung an der heißen aktiven Oberfläche häufig nicht direkt bei

Erreichen der Zündtemperatur ausgelöst wird, sondern erst bei höheren Temperaturen [FRY65], kann das Gasgemisch von anderen Bauteilen des Rekombinators, die infolge Leitung oder Strahlung kritische Temperaturen erreichen, entzündet werden. Ebenfalls sind Zündungen in der heißen Gasphase nicht auszuschließen. Ein Rekombinator kann somit schon bei vergleichsweise geringen Wasserstoffkonzentrationen als Zündquelle dienen.

Im Verlauf von Tests mit Rekombinatoren der Firmen Siemens und NIS wurde im Battelle Modellcontainment (Deutschland) [KAN97], in der KALI-Anlage von EPRI und EdF (Frankreich) [BRA97] sowie in der SURTSEY-Anlage von Sandia (Kanada) [BLA97] eine Zündschwelle von 7 Vol.-% bis 10 Vol.-% Wasserstoff beobachtet [BAC02]. Die zuvor beschriebenen detaillierten Experimente legen die Vermutung nahe, dass unter ungünstigen Bedingungen bereits bei niedrigeren Konzentrationen Zündungen möglich sind. Ein zuverlässiger Überhitzungsschutz stellt daher einen wesentlichen Sicherheitsaspekt für Rekombinatoren dar. Ein verbessertes Rekombinatorkonzept setzt somit eine verbesserte Abfuhr oder Speicherung der entstehenden Reaktionswärme voraus.

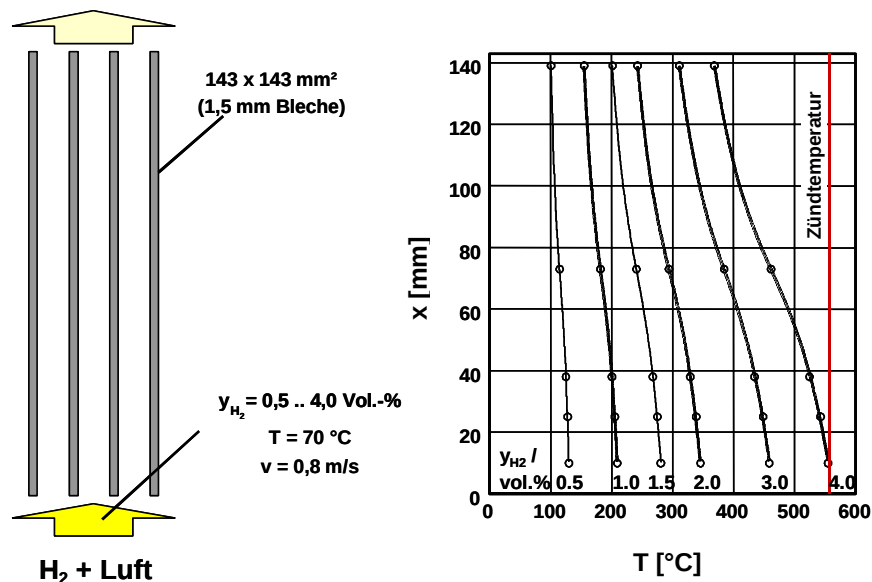


Abb. 2.6: Verteilung der Katalysatortemperaturen für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen am Kanaleintritt

Experimentelle Untersuchungen mit alternativen Beschichtungen, z. B. Teilbeschichtungen, führten nicht zu einer wirkungsvollen Absenkung der Katalysatortemperaturen [GIE01]. Aufgrund der ungünstigen Verteilung der Reaktionswärme erscheint somit das vorliegende überströmte Konzept des Plattenrekombinators nicht vorteilhaft und eine Temperaturbegrenzung der Blechoberfläche nicht realisierbar.

Eine sinnvolle Alternative stellt die Verwendung poröser Substratstrukturen dar. Eine denkbare Ausführung sind z. B. Netze, die senkrecht zur Strömungsrichtung im Rekombinatorgehäuse angeordnet sind. In ersten Versuchen verwendete Edelstahlnetze mit Washcoat-Platin-Beschichtung stellen in Bezug auf die erzielbaren Umsätze höchst effektive Rekombinatoren dar [REI99]. Der Umsatz eines einzelnen Netzes liegt bereits bei etwa 67 % der Umsatzleistung eines Plattenrekombinators. Durch eine Reihenschaltung mehrerer Netze kann der Umsatz weiter gesteigert werden. Bei geeigneter geometrischer Anordnung dieser Substrate, z. B. kaskadenartig (Abb. 2.7), lässt sich eine wirksame Temperaturbegrenzung erzielen.

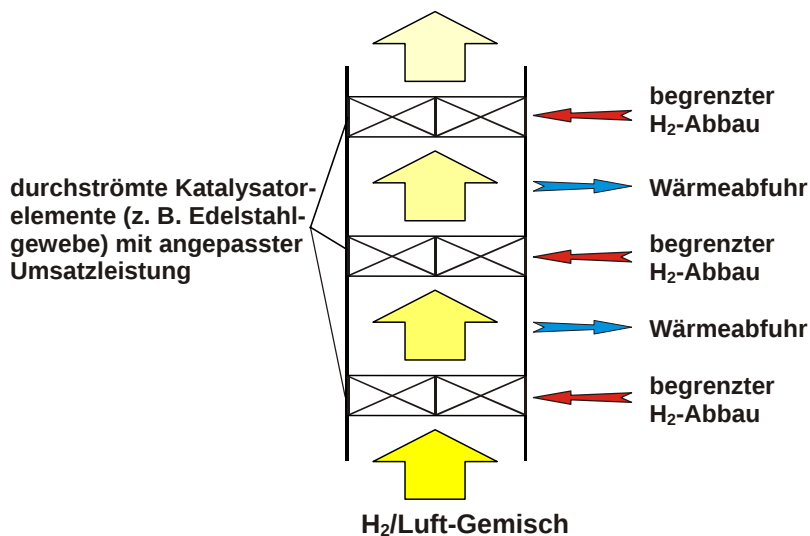


Abb. 2.7: Prinzip eines modular aufgebauten Rekombinators

Für ein derartiges modulares Konzept sind neue Beschichtungsverfahren erforderlich, da das derzeit verwendete Washcoat-Verfahren keine Einstellung der Wasserstoffumsätze ermöglicht. Hierzu ist ein tieferes Verständnis der bei der katalytischen Rekombination ablaufenden Vorgänge erforderlich.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Grundlagen der Katalyse

Die Katalyse beschreibt die Herbeiführung, Verlangsamung oder Beschleunigung einer chemischen Reaktion in Anwesenheit von Hilfsstoffen, so genannten Katalysatoren. Katalysatoren sind an der jeweiligen Reaktion beteiligt, ohne dabei selbst verbraucht zu werden [SAN95]. Oft genügt eine kleine Menge eines Katalysators, um die Reaktionsgeschwindigkeit einer großen Menge reagierender Stoffe zu erhöhen [LIN97].

Bei der Katalyse wird nicht die Thermodynamik, sondern nur die Kinetik einer chemischen Reaktion beeinflusst. Dieses Wirkprinzip wird anhand Abbildung 3.1 verdeutlicht. Eine Reaktion läuft nur ab, wenn dabei die Änderung der freien Enthalpie ΔG_R negativ ist. Oft muss zunächst Energie aufgebracht werden, damit beispielsweise bestehende Molekülbindungen aufgebrochen werden. Katalysatoren setzen den Betrag der zu überwindenden Aktivierungsenergie beträchtlich herab, so dass katalytische Prozesse mit einer relativ geringen freien Aktivierungsenthalpie ΔG_A auskommen [LIN97] und somit der Reaktionsvorgang beschleunigt wird.

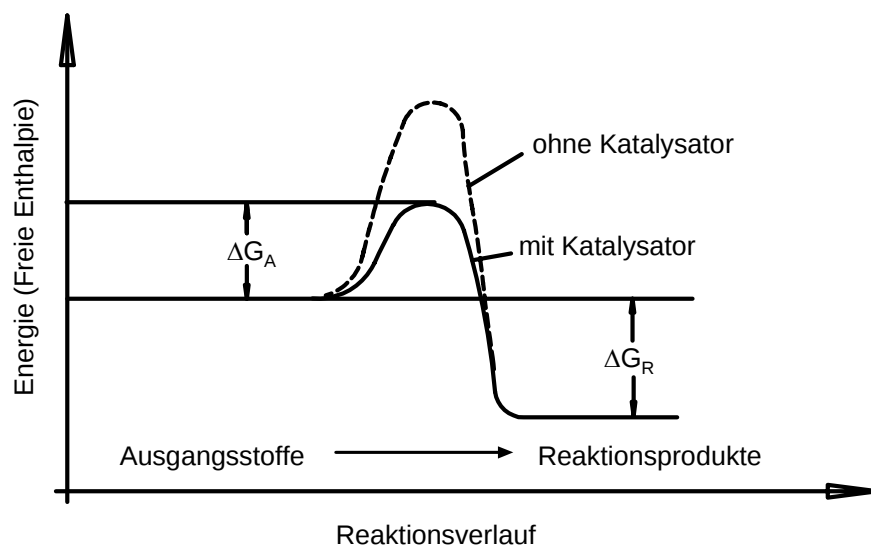


Abb. 3.1: Wirkprinzip der Katalyse [LIN97]

Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Katalyse. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse liegen bei der heterogenen Katalyse Katalysator und Reaktionssystem in unterschiedlichen Phasen vor. Dies ist z. B. bei der katalytischen

Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff (beide gasförmig) zu Wasserdampf an einem festen Katalysator (z. B. Platin) der Fall. Der Katalysator bildet mit einem oder mehreren der reagierenden Stoffe an seinen so genannten aktiven Zentren labile Übergangsverbindungen, die dann rasch mit den anderen Reaktionspartnern weiter reagieren. Man spricht daher auch von einer grenzflächenvermittelten Reaktion. Der Katalysator geht aus allen Reaktionen ohne Änderung seiner ursprünglichen Zusammensetzung wieder hervor.

Bei der heterogenen Katalyse wird der Reaktionsablauf nicht nur durch die Aktivierungsenthalpie, sondern auch durch die Anzahl der aktiven Zentren je Flächeneinheit und somit die Aktivität des Katalysators bestimmt [IOF75]. Je höher die Dichte der aktiven Zentren ist, desto aktiver ist ein Katalysator. Die Reaktionen auf katalytischen Oberflächen werden stark von der Zusammensetzung der Oberfläche beeinflusst, da diese die Bindungsstärke der Zwischenprodukte an die Oberfläche und die Fähigkeit zum Brechen von Bindungen entscheidend bestimmt. Diese Faktoren können durch Zugabe von Promotoren (Beschleunigern) oder Giften (Verlangsamern) beeinflusst werden. Promotoren und Gifte können also die Selektivität und somit auch die Aktivität eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion erhöhen [KEI99]. Da ein Katalysator nicht nur die gewünschte Reaktion beeinflussen, sondern auch andere Reaktionen (Konkurrenzreaktionen) ermöglichen oder begünstigen kann, kommt der Selektivität eine besondere Bedeutung zu. Je nach Katalysator kann die eine oder die andere Reaktion rascher ablaufen [SCH72].

Bei der heterogenen katalytischen Oxidation werden als Katalysatoren vorwiegend die zu den Gruppen IB und VIII (alte Norm) oder 9, 10 und 11 (neue Norm) des Periodensystems gehörenden Metalle Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ir sowie die Oxide Titanoxid (TiO_2) oder Magnesiumoxid (MgO) verwendet [GAT92].

Ein heterogener Katalysator besteht aus einem katalytisch aktiven Material, das auf einem Trägermaterial (Substrat) aufgebracht ist. Die Oberfläche und somit die Grenzfläche zwischen Katalysator und Substratmaterial hat einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Das Substratmaterial kann katalytisch inaktiv sein oder aber als Promotor oder Gift auf den Katalysator wirken. Somit hat auch der Träger, auf den der Katalysator aufgebracht ist, einen deutlichen Einfluss auf die Selektivität und die Aktivität des Katalysators. Katalysatoren entfalten in der Regel erst dann ihre Eigenschaften voll, wenn sie in feiner Verteilung vorliegen, also ihre spezifische Oberfläche groß ist. Daher werden bei Gasphasenreaktionen oft poröse Formkörper verwendet. Diese Katalysatoren haben spezifische Oberflächen zwischen einigen Zehntel und einigen Hundert Quadratmetern je Gramm [SCH72]. Während die nichtmetallischen Katalysatoren oft als einkomponentige Stoffe

verwendet werden, sind Metalle meist Bestandteile zweikomponentiger Katalysatoren, so genannte Metall/Träger-Katalysatoren.

Als Trägersubstanz dienen u. a. Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumsilicate ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), Kieselsäuren (SiO_2), Kaoline, Bentonite und Kohlen, auf denen die Metalle in feinverteilter Form niedergeschlagen werden. Die Bedeutung der Träger liegt einerseits darin, dass sie einen hohen Metallverteilungsgrad, also eine große Metalloberfläche je Gewichtseinheit des Metalls ermöglichen. Andererseits ist die Verteilung der Metalle bei Trägerkatalysatoren thermisch relativ stabil, d. h. die Neigung zum Zusammensintern ist hier wesentlich geringer als bei Abwesenheit von Trägern [SCH72]. Diese Trägersubstanzen, die zur Oberflächenvergrößerung eines Katalysators dienen, nennt man Washcoat.

Das Substratmaterial kann somit auf vielfältige Weise auf den katalytischen Prozess einwirken [IOF75], insbesondere aufgrund

- der Vergrößerung der Katalysatoroberfläche,
- seiner Porenstruktur und
- der spezifischen Wirkung des Trägers.

Unter dem Einfluss des Substrates können folgende Veränderungen im Katalysator ablaufen:

- Änderung der Eigenschaften der Katalysatoroberfläche und damit der katalytischen Aktivität
- Änderung der chemischen Zusammensetzung des Katalysators ohne Phasenneubildung
- Änderung der chemischen Zusammensetzung unter Bildung neuer Phasen

3.2 Wirkungsweise eines Katalysators

Trotz bereits jahrzehntelanger Forschung auf dem Gebiet der Katalyse sind die fundamentalen Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Substrat- sowie Katalysatoreigenschaften immer noch nicht hinreichend bekannt. Es existiert keine geschlossene Theorie der Katalyse, denn die katalytischen Vorgänge sind nach derzeitigem Wissen nicht funktionell einheitlich, sondern stellen Überlagerungen mehrerer Phänomene dar, von denen je nach Reaktion und Katalysator das eine oder andere in den Vordergrund tritt [SCH72].

3.2.1 Reaktionsmechanismen

Wird ein fester Katalysator von einem fluiden Reaktionsgemisch umströmt, vollzieht sich die heterogen-katalysierte Reaktion innerhalb der Grenzschicht in folgenden wesentlichen Teilschritten [SAN95]:

1. Diffusion der Reaktanden zur katalytisch wirkenden Oberfläche
2. Adsorption eines oder mehrerer Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
3. Diffusion auf der Oberfläche (Oberflächendiffusion) zu den katalytisch aktiven Zentren und Überführung der adsorbierten Moleküle in reaktive Spezies
4. Reaktion der adsorbierten Reaktanden miteinander oder mit Stoffen aus dem Reaktionsgemisch
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusiver Abtransport der Reaktionsprodukte

Bei den meisten Reaktionen reicht es aus, dass eine der reagierenden Komponenten an der Oberfläche adsorbiert und reaktionsfähig gemacht wird [SCH76]. Die reaktionsfähige Komponente reagiert dann mit der Komponente, die sich noch in der Gasphase befindet. Der so beschriebene Mechanismus wird „Eley-Rideal-Mechanismus“ genannt (Abb. 3.2b). Wenn für die Reaktion alle Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden, spricht man von dem „Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus“ (Abb. 3.2a). Beide Mechanismen treten in der Regel nebeneinander auf. Die Dissoziationsprodukte dürfen dabei weder zu stark noch zu schwach an die Oberfläche gebunden werden (Prinzip von Sabatier) [KEI99]. Ist die Bindung an die Oberfläche zu stark, werden die aktiven Zentren, an denen die Edukte adsorbieren, irreversibel blockiert. Bei zu schwacher Bindung an die Oberfläche kann sich die Zwischenstufe (reaktive Spezies) nicht bilden, weil der dazu notwendige Bindungsbruch nicht eintritt.

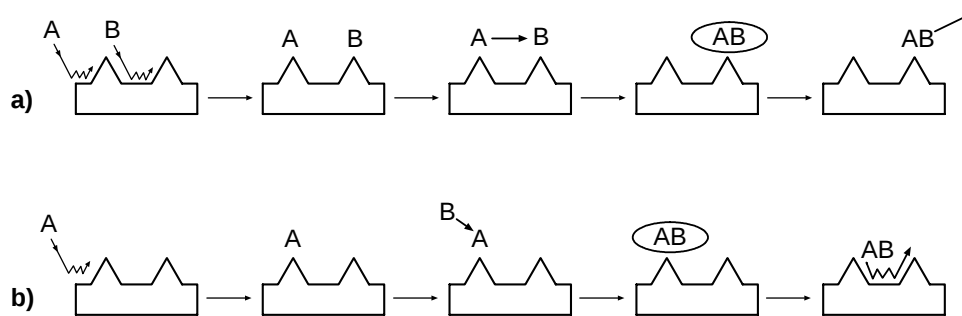


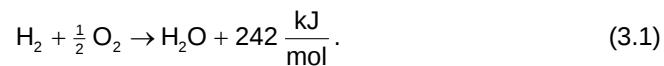
Abb. 3.2: Reaktionsschemen [KEI99]

a) Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

b) Eley-Rideal-Mechanismus

3.2.2 Reaktionskinetik der katalytischen Wasserstoffrekombination

Die Umsetzung von Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff zu Wasserdampf erfolgt nach der Reaktionsgleichung



Bei herkömmlichen kinetischen Untersuchungsmethoden sind die Stadien Adsorption, Oberflächendiffusion und Desorption nicht unterscheidbar, so dass sie in der Regel zu einem Schritt zusammengefasst werden [IOF75]. Somit sind für die Wasserstoffrekombination nur die Bereiche „Diffusion der Reaktionspartner an die Oberfläche sowie der Produkte von der Oberfläche“ und „Oberflächenreaktion“ zu betrachten. Wenn einer dieser beiden Teilschritte die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, spricht man entweder von diffusions- oder von (oberflächen-)reaktionskontrollierter Kinetik. Bei einer reaktionskontrollierten Kinetik zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Dagegen ist eine diffusionskontrollierte Reaktion nur schwach temperaturabhängig. Sie ist jedoch proportional zu der Konzentration der die Reaktion begrenzenden Komponente.

Die Reaktionsrate (Umsatzrate) einer Komponente i ist definiert als die Differenz zwischen aus- und eintretendem Stoffstrom der Komponente

$$\dot{r}_i = \Delta \dot{n}_i = \dot{n}_i'' - \dot{n}_i'. \quad (3.2)$$

Hier bedeutet (') „eintretender Stoffstrom“ und (') ' „austretender Stoffstrom“. Die Wasserstoffabbaurate $\dot{r}$ wird im Folgenden aus Gründen der Vereinfachung ohne den Index „H₂“ geschrieben.

Die Reaktionsrate lässt sich in der Form

$$\dot{r} = \beta \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

beschreiben. Demnach ist die Reaktionsrate proportional abhängig vom Partialdruck (p) der begrenzenden Komponente (z. B. H₂) sowie vom so genannten Stoffübergangskoeffizienten β . Der Stoffübergangskoeffizient wird als Reihenschaltung der Stoffübergangswiderstände der beiden Teilschritte Diffusion (D) und Reaktion (R) definiert:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_D} + \frac{1}{\beta_R} \quad (3.4)$$

Das zugrundeliegende Kinetikmodell der „halbdurchlässigen Wand“ ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Diffusionsrate lässt sich durch

$$\dot{r}_D = \frac{\beta_D \cdot (p_{\text{H}_2} - p_{\text{H}_2,W})}{R \cdot T} \quad (3.5)$$

formulieren, und die Oberflächenreaktion lässt sich mit dem Ansatz

$$\dot{r}_R = \frac{\beta_R \cdot p_{\text{H}_2,W}^{n_1} \cdot p_{\text{O}_2,W}^{n_2}}{R \cdot T \cdot p_{\text{H}_2\text{O},W}^{n_3}} \approx \frac{\beta_R \cdot p_{\text{H}_2,W}}{R \cdot T} \quad (3.6)$$

beschreiben. Liegt eines der an der Reaktion beteiligten Produkte im Überschuss vor, hat dieses nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und der Exponent wird gleich Null gesetzt.

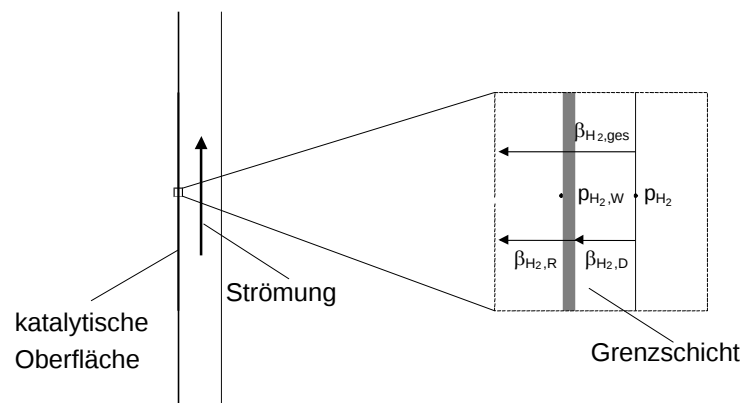


Abb. 3.3: Lokaler Stoffübergang (Reihenschaltung von Stoffübergangswiderständen)

Während der Stoffübergangskoeffizient für die reaktionskontrollierte Reaktion über einen Arrheniusansatz berechnet werden kann, ist der Stoffübergangskoeffizient für die diffusionskontrollierte Reaktion mit dem Diffusionskoeffizienten über die Beziehung

$$\beta_D \equiv Sh \cdot \frac{D_{H_2,m}}{d} \quad (3.7)$$

verknüpft. Darin ist die Sherwood-Zahl Sh eine den Stoffübergang charakterisierende dimensionslose Kennzahl, $D_{H_2,m}$ der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff im Gasgemisch und d eine charakteristische Länge.

Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Wasserstoffrekombination in katalytischen Rekombinatoren haben gezeigt, dass die Reaktion unter relevanten Bedingungen diffusionskontrolliert verläuft [REI99].

3.2.3 Wärmetechnische Betrachtung

Bei der Energiebilanz um ein Katalysatorelement eines Plattenrekombinators (Abb. 3.4) wird angenommen, dass die an den Katalysatorblechen freiwerdende Reaktionswärme ($\dot{\Phi}_R$) fast ausschließlich konvektiv ($\dot{Q}_\alpha$) abgeführt wird. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da Wärmeleitung ($\dot{Q}_\lambda$) entlang der dünnen Drähte sowie aufgrund geringer Kontaktflächen zwischen Katalysatorblechen und Gehäuse ebenso vernachlässigt werden kann wie die Wärmeabfuhr infolge Wärmestrahlung

($\dot{Q}_s$), da aufgrund des geringen Abstandes der parallel angeordneten Bleche praktisch kein Strahlungsaustausch mit umgebenden kälteren Strukturen möglich ist.

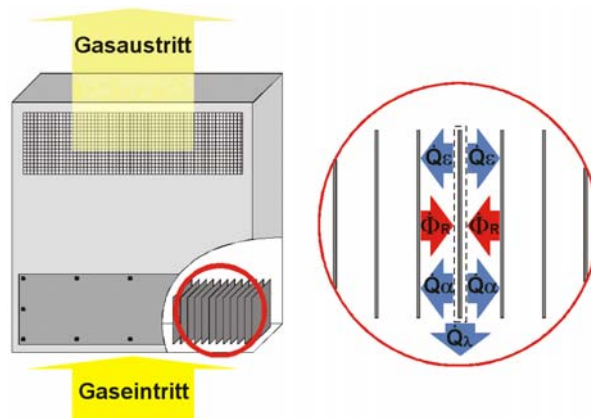


Abb. 3.4: Energiebilanz um ein Katalysatorelement

Für stationäre Bedingungen liefert die Energiebilanz deshalb

$$\dot{\Phi}_R = \dot{Q}_\alpha \quad (3.8)$$

Für eine diffusionskontrollierte Reaktion erhält man die Reaktionsrate nach Gleichung 3.5 durch Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β_D mit einem für die vorliegende Geometrie geeigneten Stoffübergangsgesetz, so dass sich mit Gleichung 3.7 für den Quellterm die Beziehung

$$\dot{\Phi}_R = \dot{r} \cdot \Delta H_R = Sh \cdot \frac{D_{H_2,m}}{d} \cdot \Delta C_{H_2} \cdot \Delta H_R \quad (3.9)$$

ergibt. Darin ist ΔH_R die Reaktionsenthalpie und ΔC_{H_2} die Konzentrationsdifferenz von Wasserstoff zwischen Kernströmung und Wand.

Die Wärmestromdichte des konvektiven Wärmestroms wird beschrieben durch das so genannte Newton'sche Gesetz

$$\dot{Q}_\alpha = \alpha \cdot \Delta T = Nu \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \Delta T \quad (3.10)$$

Hierin ist Nu die Nusselt-Zahl, λ die Wärmeleitfähigkeit und α der Wärmeübergangskoeffizient des Gasgemischs und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Kernströmung.

Nimmt man an, dass im vorliegenden Fall die Bedingungen vorliegen, unter denen die Analogie zwischen Wärme- und Stoffaustausch gültig ist (Avakian [AVA02]), so stehen Sh und Nu bei allen Strömungsbedingungen in einem konstanten Verhältnis.

Dies geht aus den allgemeinen Gleichungen für Wärme- und Stoffübergang hervor:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = c \cdot Re^n \cdot Pr^m \quad (3.11)$$

$$Sh = \beta \cdot \frac{d}{D} = c \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad (3.12)$$

Die Exponenten n und m sowie der Vorfaktor c haben in beiden Gleichungen jeweils identische Werte.

Die Prandtl-Zahl

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (3.13)$$

und die Schmidt-Zahl

$$Sc = \frac{\nu}{D_{H_2,m}} \quad (3.14)$$

sind Kennzahlen für die am Wärmeübertragungs- bzw. Stoffübertragungsprozess beteiligten Stoffwerte und nur schwach temperaturabhängig.

Gleichung 3.10 liefert unter Verwendung der Gleichungen 3.11 bis 3.16

$$Re^n \cdot Sc^m \frac{D_{H_2,m}}{d} \cdot \Delta C_{H_2} \cdot \Delta H_R = Re^n \cdot Pr^m \frac{\lambda}{d} \cdot \Delta T \quad (3.15)$$

$$\Delta T = (\rho \cdot c_p)^{-1} \cdot \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{(m-1)} \cdot \Delta H_R \cdot \Delta C_{H_2} \quad (3.16)$$

Der Temperaturanstieg im Rekombinator ist also proportional zur Wasserstoffkonzentration. Diese Tatsache folgt übrigens direkt aus der Analogie, dass Temperatur- und Konzentrationsprofil ähnlich sind. Aus dieser Bilanz wird deutlich, dass das vor-

liegende Reaktionssystem keinen begrenzenden Mechanismus enthält und ansteigende Konzentrationen zwangsläufig zu einer Überhitzung führen müssen. Demnach muss die Aktivität verringert werden. Folglich ist der Katalysator zu verändern.

3.3 Galvanische Katalysatorherstellung

In Untersuchungen an Netzen mit Washcoatbeschichtungen wurde die Katalysatorbelegung zwischen 0,05 g/m² und 10 g/m² variiert, ohne eine Reduzierung der Umsatzraten zu erzielen. Darüber hinaus wurde das Material mit sinkendem Platinanteil verstärkt porös und platzte vom Substrat ab. Die Verwendung eines Washcoats zur Oberflächenvergrößerung scheint demnach für das angestrebte Rekombinator-konzept nicht geeignet. Vielmehr ist es wünschenswert, das katalytisch aktive Material unmittelbar auf die Netzoberfläche aufzubringen.

Hierzu bietet sich die galvanische Beschichtung der Netzsubstrate an. Bei diesem Verfahren wird das katalytisch aktive Material elektrolytisch auf dem Substratmaterial abgeschieden. Abbildung 3.5 zeigt das Grundprinzip einer elektrochemischen Zelle. Bei angelegter Spannung werden an den Elektroden Elektronen aufgenommen (Reduktion an der Kathode) bzw. abgegeben (Oxidation an der Anode).

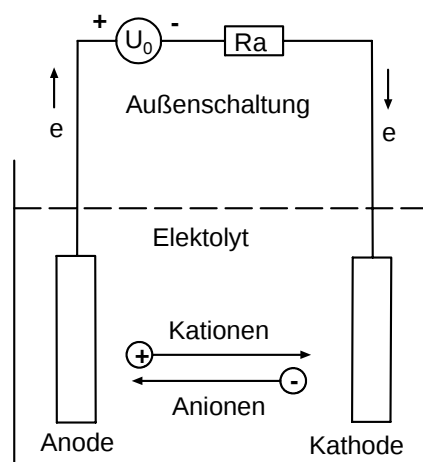


Abb. 3.5: Elektrochemische Zelle [FRA73]

An der Kathode scheidet sich je nach Abscheidungspotential entweder ein Metall aus seinen Ionen ab [LIN97]



oder es bildet sich gasförmiger Wasserstoff



An der Anode kann sich entweder das Anodenmaterial durch In-Lösung-Gehen von Metallionen auflösen



oder es können sich an nicht korrosiven Elektroden (z. B. aus Platin oder Kohle) gasförmige Produkte aus dem Elektrolyten abscheiden, bei chlorhaltigen Elektrolyten z. B.



Die Abscheidung findet bevorzugt an Stellen hoher Feldstärken statt, an denen sich die Feldlinien zusammendrängen. Dies sind z. B. Spitzen und Kanten. Hier lagern sich zunächst vereinzelt Edelmetallkeime an, die im Verlauf der Beschichtung weiter anwachsen.

Abhängig von der Wahl der Beschichtungsparameter sind so Beschichtungen verschiedener Belegungsdichten und Partikelgrößen zu erzielen (Abb. 3.6). Auf diese Art und Weise ist die Herstellung von Katalysatoren möglich, deren Umsatzleistung durch geeignete Wahl der Belegungsdichte einstellbar ist.

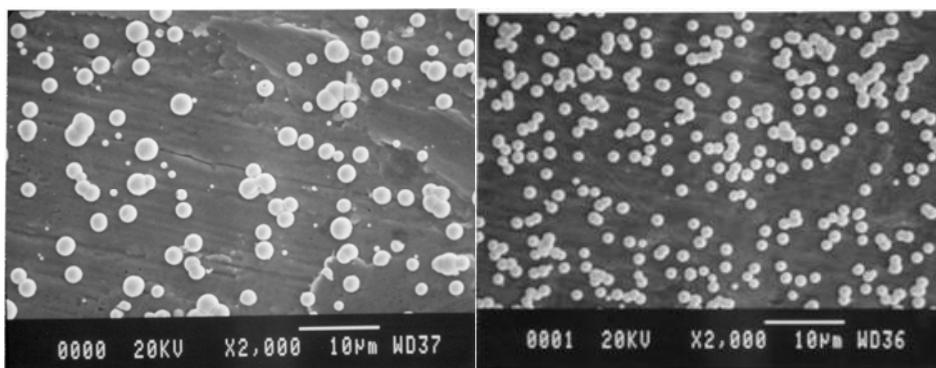


Abb. 3.6: REM-Aufnahmen elektrolytisch mit Platin beschichteter Netze mit unterschiedlichen Belegungsdichten

4 Anlagen- und Versuchsbeschreibung

Zur Herstellung der Katalysatorproben wurde eine galvanische Beschichtungsanlage aufgebaut. Die hergestellten Proben wurden nach dem Beschichten im Prüfstand REKO-1m untersucht.

An die Materialien wird die Anforderung gestellt, dass sie sich für den elektrolytischen Beschichtungsprozess eignen und den thermischen Belastungen des Versuchs standhalten. Die Katalysatoren sollen bei niedrigen Temperaturen – möglichst bei Raumtemperatur – und bereits bei niedrigen Konzentrationen des Wasserstoff/Luft-Gemischs aktiv sein und stabile und reproduzierbare Umsatzraten aufweisen. Ferner sollen sie sich, auch nach mehrmaligem Einsatz, reaktivieren lassen.

Hierzu werden in dieser Arbeit Substrate verwendet, die aus hochtemperaturfesten Edelstählen (Werkstoff-Nr. 1.4841 und 1.4767) und einer Nickellegierung (2.4656) bestehen. Die Netze werden zum Teil mit metallischen Unterschichten (Rhodium, Kupfer, Nickel und Silber) oder einer keramischen Unterschicht (Aluminiumoxid) überzogen und mit Platin, Palladium oder Rhodium als Katalysator beschichtet. Als Referenzmessungen werden auch Netze mit einer Washcoat-Platin-Beschichtung aus dem Werkstoff 1.4841 untersucht.

In den experimentellen Untersuchungen werden die Parameter

- Wasserstoffkonzentration,
- Sauerstoffkonzentration und
- Katalysatorbelegungsmenge

variiert.

4.1 Die galvanische Beschichtungsanlage

4.1.1 Anlagenbeschreibung

Zur galvanischen Abscheidung der katalytischen Edelmetalle sowie der metallischen Unterschichten auf die Netzkörper wird die in Abbildung 4.1 dargestellte Elektrolyseapparatur verwendet. Die Elektrolysezelle aus Glas besteht aus einem geschlossenen und temperierbaren Elektrodenraum (12) mit einem Gesamtvolumen von ca. 80 ml, in das 50 ml des jeweiligen Elektrolyten (4) eingefüllt werden. Beide Elektroden (z. B. Platinanode (5) und Prüfnetz-Kathode (3)) sind im abnehmbaren Glasdeckel (2) mit Hilfe eines Septums fixiert, so dass unterschiedliche Elektroden-

abstände eingestellt werden können. Ein O-Ring zwischen Elektrodenraum und Glasdeckel dichtet die Elektrolyseapparatur ab. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen ist der elektrische Leiter der Anode (5) in Glas eingeschmolzen. Ein ebenfalls im Glasdeckel integrierter Rückflusskühler (1) sorgt für eine konstante Zusammensetzung des Elektrolysebads bei höheren Temperaturen. Eine thermostatische Temperaturregelung leitet vorgewärmtes Silikonöl (8) durch den äußeren Glaszylinder (7). Zur Homogenisierung des Elektrolyten (Konzentration und Temperatur) wird ein magnetischer Rührer (6) verwendet. Die Stromversorgung erfolgt mit Hilfe eines regelbaren Gleichstromnetzgerätes (Potentiostaten) (9), wobei zur Ermittlung des Elektrolysestroms (11) bzw. -spannung (10) entsprechende Messeinrichtungen in der Schaltung verwendet werden.

Die galvanische Beschichtungsanlage sowie die Elektrolyte wurden von der Firma Chemical Consulting Dornseiffer (CCD) konzipiert und bereitgestellt.

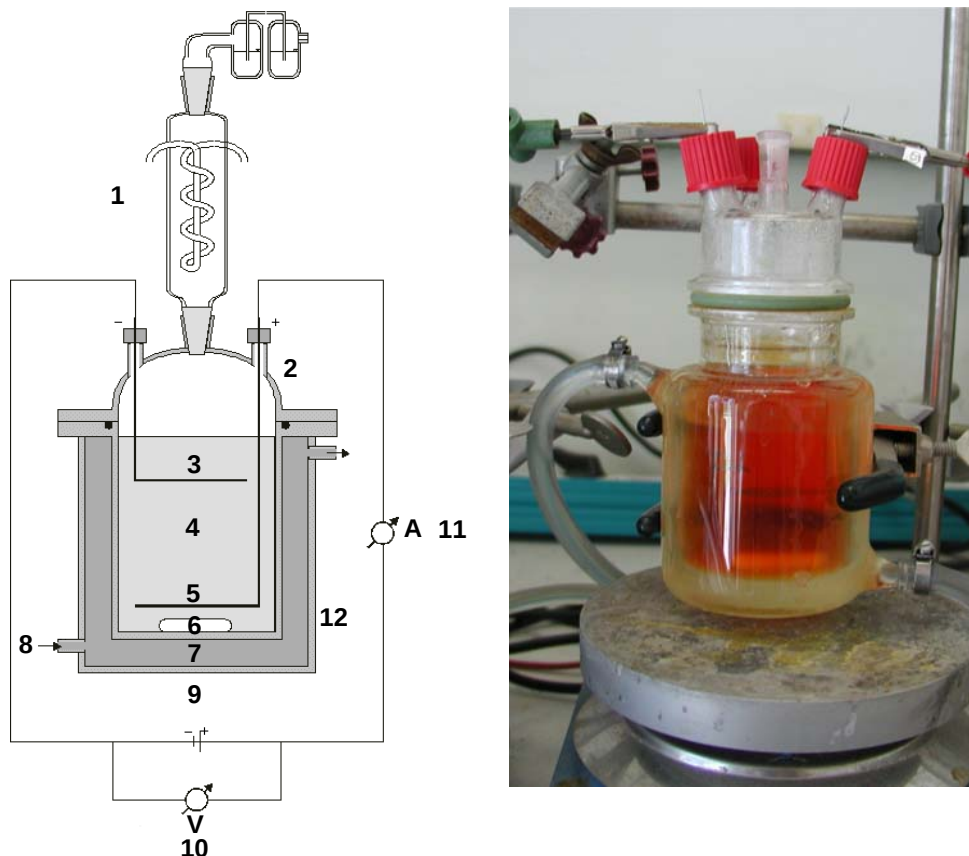


Abb. 4.1: Elektrolyseapparatur zur Beschichtung von Proben

4.1.2 Beschichtungsverfahren

Die wesentlichen Parameter bei der galvanischen Beschichtung sind

- die Temperatur des Elektrolyten,
- die Konzentration des abzuscheidenden Stoffes im Elektrolyten,
- die Zellspannung und somit die Stromdichte und
- die Abscheidezeit bzw. die Anzahl der übertragenen Elektronen.

Aufgrund der erzeugten, knollenartigen Beschichtungsstruktur des Edelmetalls auf der Trägernetzoberfläche ergibt sich eine Variationsmöglichkeit der Katalysatorgrenzflächengröße (Oberfläche des abgeschiedenen Edelmetalls) sowie der Keimbelegungsichte (Anzahl der Edelmetallinseln pro Fläche) (Abb. 4.2). Durch Variation dieser Parameter kann die Struktur der erzeugten Katalysatorgrenzfläche beeinflusst werden. Daher ist zunächst zu ermitteln, wie die verschiedenen Parameter sich auf die Keimdichte und das Wachstum der knollenartigen Abscheidungen auswirken.

Das Vorgehen bei der Ermittlung der geeigneten Beschichtungsparameter wird in diesem Kapitel exemplarisch für die elektrolytische Beschichtung mit Platin erklärt.

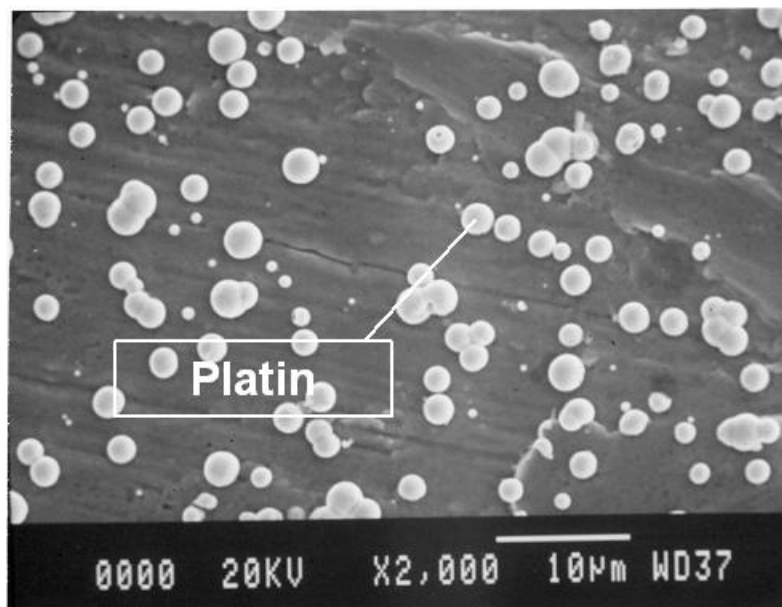


Abb. 4.2: REM-Aufnahme eines elektrolytisch mit Platin beschichteten Netzes

Aus Abbildung 4.3 links wird ersichtlich, dass für eine hohe Stromausbeute (Wirkungsgrad) die Badtemperatur mindestens 50°C betragen sollte [FIS60]. Die Stromausbeute ist die tatsächlich abgeschiedene Produktmenge, bezogen auf die nach dem Faradayschen Gesetz theoretisch zu erzielende Produktmenge. Zur Bestimmung des Einflusses der Elektrolyttemperatur auf das Beschichtungsergebnis werden mit $T = 50^\circ\text{C}$, 60°C , 70°C und 80°C vier verschiedene Temperaturen eingestellt und die Trägersiebe elektrolytisch platiniiert. Die benötigte Zellspannung sinkt mit zunehmender Elektrolyttemperatur von $U = 1,37\text{ V}$ auf $U = 1,16\text{ V}$, was auf eine Erhöhung der Stromausbeute hindeutet. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Beschichtungsergebnisse zeigen, dass sich die Platinkindichte pro Flächeneinheit des Trägernetzes erhöht, jedoch auf Kosten einer ungleichmäßigeren Platingesamtverteilung über die Fläche. Eine Badtemperatur von 60°C stellt einen guten Kompromiss zwischen hoher Stromausbeute und gleichmäßiger Platinverteilung dar. Bei allen folgenden Beschichtungen werden somit Badtemperaturen von 60°C verwendet.

Für eine hohe Stromausbeute ist zudem die Platinkonzentration des Bades von Bedeutung. Aus Abbildung 4.3 rechts geht hervor, dass die Konzentration nicht unter 4 g/l liegen sollte [FIS60]. In den verwendeten Platinelektrolyten wird daher eine Konzentration von 10 g/l eingestellt.

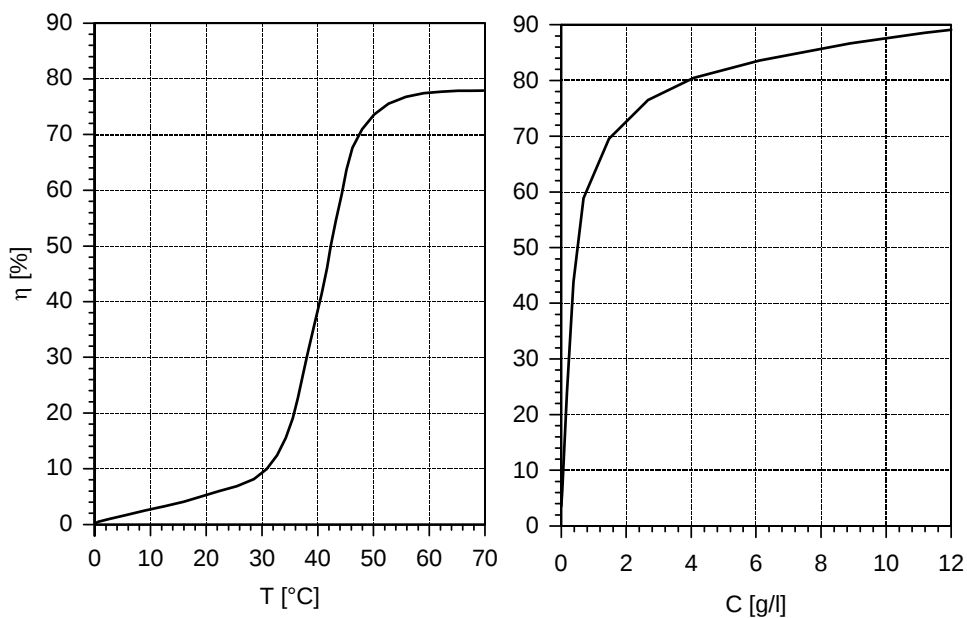


Abb. 4.3: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Badtemperatur und der Platinkonzentration [FIS60]

In weiteren Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der Zellspannung werden Versuche mit drei verschiedenen Stromdichten ($\rho_{\text{el.}} = 0,2 \text{ A/dm}^2$, $0,4 \text{ A/dm}^2$, $0,6 \text{ A/dm}^2$) bei einer Badtemperatur von 60°C durchgeführt. Dabei steigt die Stromausbeute von $\eta_{\text{el}} = 38 \%$ auf 78% bei Stromdichten von $0,2 \text{ A/dm}^2$ bzw. $0,6 \text{ A/dm}^2$ und die Zellspannung von $1,2 \text{ V}$ bzw. $1,6 \text{ V}$. Die Hauptursache dieser sehr unterschiedlichen Wirkungsgrade des Abscheidenvorgangs ist eine Elektrodennebenreaktion unbekannten Ursprungs, die eine konstante Fehlerstromdichte von ca. $\rho_{\text{el.}} = 0,1 \text{ A/dm}^2$ bewirkt. Da ab einer Spannung von $1,7 \text{ V}$ die Wasserelektrolyse als konkurrierende Elektrodenreaktion einsetzt, liegt mit $1,6 \text{ V}$ die Spannung mit optimalem Wirkungsgrad vor. Aus diesem Grund werden die weiteren Beschichtungen bei einer Stromdichte von $\rho_{\text{el.}} = 0,6 \text{ A/dm}^2$ vorgenommen.

4.1.3 Verwendete Proben

Als Substrate werden temperaturbeständige Edelstahlnetze (Werkstoff-Nr. 1.4841 und 1.4767) sowie eine Legierung auf Nickelbasis (Werkstoff-Nr. 2.4656) eingesetzt. Drahtdurchmesser, Maschenweiten und die Geometriefaktoren der verwendeten Netze sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Werkstoffnummer	Netz-Geometrie	Drahtdurchmesser d [mm]	Maschenweite w [mm]	$\lambda_g = w/d$ [-]	Porosität ψ [-]	Flächenverhältnis $\sigma = A_{\text{Draht}}/A_{\text{Netz}}$ [-]
galvanische Beschichtung						
1.4841	NP01	0,4	1,5	3,75	0,83	1,35
1.4841	NP03	0,4	0,75	1,88	0,71	2,31
1.4841	NP06	0,5	1,32	2,64	0,78	1,79
1.4767	NP04	0,35	1,08	3,09	0,80	1,58
2.4656	NP05	1,0	3,0	3,00	0,80	1,62
Washcoat-Platin-Beschichtung						
1.4841	NP01	0,4	1,5	3,75	0,83	1,35
1.4841	NP03	0,4	0,75	1,88	0,71	2,31

Tab. 4.1: Netzmaterialien und geometrische Daten

Die Netzproben sind quadratisch, ihre Kantenlänge beträgt 25 mm . Nach dem Zuschnitt wird ein Kontaktdraht an die Probe angeschweißt, der als elektrischer

Leiter für die Elektrolyse dient. Zur weiteren Vorbereitung auf das Beschichten werden die Netze entfettet. Netzmaterial 1.4841 wird zusätzlich mehrere Stunden in einer Beizlösung aus Salpetersäure (HNO_3) und Flusssäure (HF) oberflächenbehandelt. Im Anschluss daran wird eine definierte Menge katalytischen Materials elektrolytisch auf die Netzoberfläche aufgebracht.

Die wichtigsten Netzgrößen sind in Abbildung 4.4 zu erkennen. Als charakteristische Größe λ_g wird das Verhältnis von Maschenweite und Drahtdurchmesser

$$\lambda_g = \frac{w}{d} \quad (4.1)$$

definiert. Weiterhin gilt in guter Näherung für die Einheitslänge des geflochtenen Drahtes

$$l^2 \approx d^2 + (w + d)^2. \quad (4.2)$$

Daraus erhält man für die Berechnung der Länge l die Beziehung

$$l = d \cdot \left(1 + (1 + \lambda_g)^2\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.3)$$

Die Drahtoberfläche des skizzierten Netzausschnitts beträgt

$$A_x = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot l = 2 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \left(1 + (1 + \lambda_g)^2\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.4)$$

Die Drahtoberfläche des gesamten Netzes berechnet sich damit zu

$$A_{\text{Draht}} = \frac{A_{\text{Netz}}}{(w + d)^2} \cdot A_x = A_{\text{Netz}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{\left(1 + (1 + \lambda_g)^2\right)^{\frac{1}{2}}}{(1 + \lambda_g)^2}. \quad (4.5)$$

Bei der Berechnung der Fläche wird die Drahtüberlappung vernachlässigt.

Die Porosität des Netzes entspricht der Porosität des skizzierten Volumenelementes V_x . Sie wird nach der Beziehung

$$\psi = 1 - \frac{2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot l}{2 \cdot d \cdot (w + d)^2} = 1 - \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\left(1 + (1 + \lambda)^2\right)^{\frac{1}{2}}}{(1 + \lambda)^2} \quad (4.6)$$

berechnet.

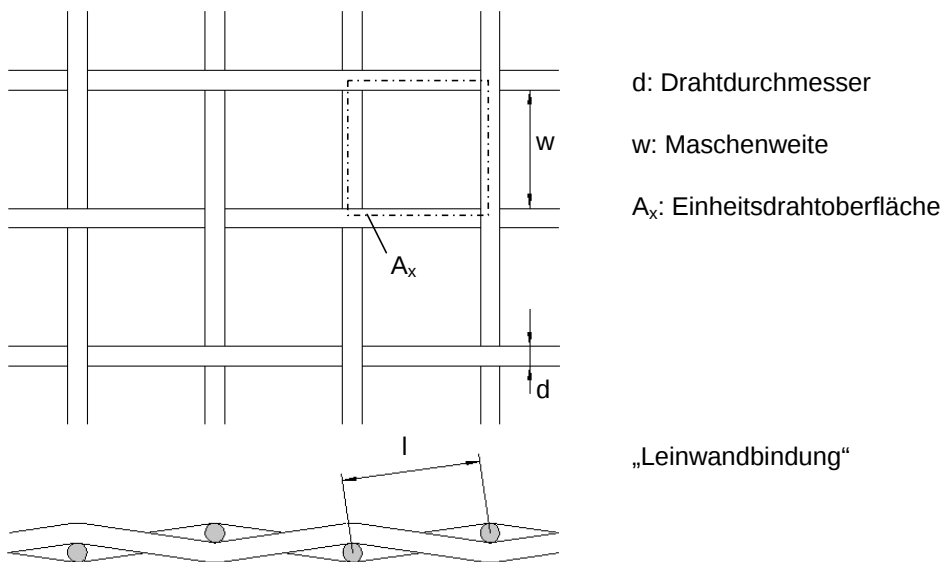


Abb. 4.4: Netzdaten [REI99]

4.2 Prüfstand REKO-1m

4.2.1 Anlagenbeschreibung

In der Versuchsanlage REKO-1m wird die Aktivität der Katalysatorproben untersucht. Der Prüfstand ist in drei Bereiche unterteilt: Im ersten Bereich wird das Gasgemisch konditioniert. Anschließend durchströmt das Gemisch den Strömungskanal mit der Probenhalterung. Im dritten Bereich wird ein Teilgasstrom der Analytik zugeführt.

Abbildung 4.5 veranschaulicht die Möglichkeiten der Gasgemischkonditionierung. Der Strömungskanal (6, 7) kann, je nach Erfordernis, mit einem Gemisch aus Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf in vorgegebenen Mischungsverhältnissen durchströmt werden. Zusammensetzung und Volumenstrom des Reaktionsgemischs werden mit Hilfe thermischer Massendurchflussregler (1) der Firma Bronkhorst geregelt. Luft und Sauerstoff können mit Hilfe eines Erhitzers (4) vorgewärmt werden. Ein Thermoelement (5) im Eintrittskanal (6) dient als Messglied innerhalb des Regelkreises, mit dessen Hilfe Gaseintrittstemperaturen bis zu 150°C eingestellt werden können. Wasserdampf wird mit Hilfe eines Verdampfers (3) erzeugt. Geht der Prozess in einen unsicheren Betriebszustand über, wird die Wasserstoffzufuhr über ein Magnetventil (2) gesperrt.

Das konditionierte Gas durchströmt anschließend den Strömungskanal (6), in dem sich eine Haltevorrichtung (8) für Netzproben befindet (Abb. 4.6); Strömungskanal und Haltevorrichtung bilden zusammen die Rekombinatoreinheit. Im Bild ist links ein Foto des gesamten Prüfstands dargestellt; rechts ist ein Schnitt durch die Strömungsanlage wiedergegeben. Der Kanal wird vertikal von unten nach oben durchströmt. Das Produktgas verlässt den Kanal nach Durchströmen der Netze (8) am Austritt (7). Die Temperatur des Gasgemischs wird an verschiedenen Stellen mit Hilfe von Thermoelementen (Ni-CrNi) (9) gemessen. Die Katalysatortemperatur wird berührungslos mittels Pyrometer (10) ermittelt. Zu diesem Zweck stehen ein Zweifarbenpyrometer (IGAQ 10-LO, Messbereich 300°C bis 1000°C) der Firma IMPAC und ein Einfarbenpyrometer (IP 120, Messbereich 100°C bis 700°C) der Firma Newport Omega zur Verfügung. Die Proben temperatur kann direkt an einer Anzeige (11) abgelesen werden.

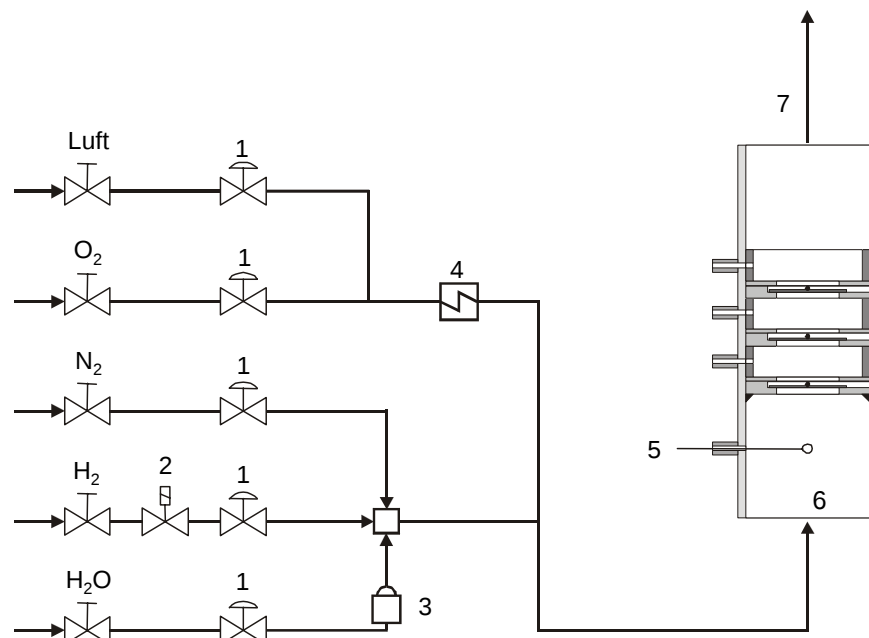


Abb. 4.5: Fließbild der Versuchsanlage REKO-1m

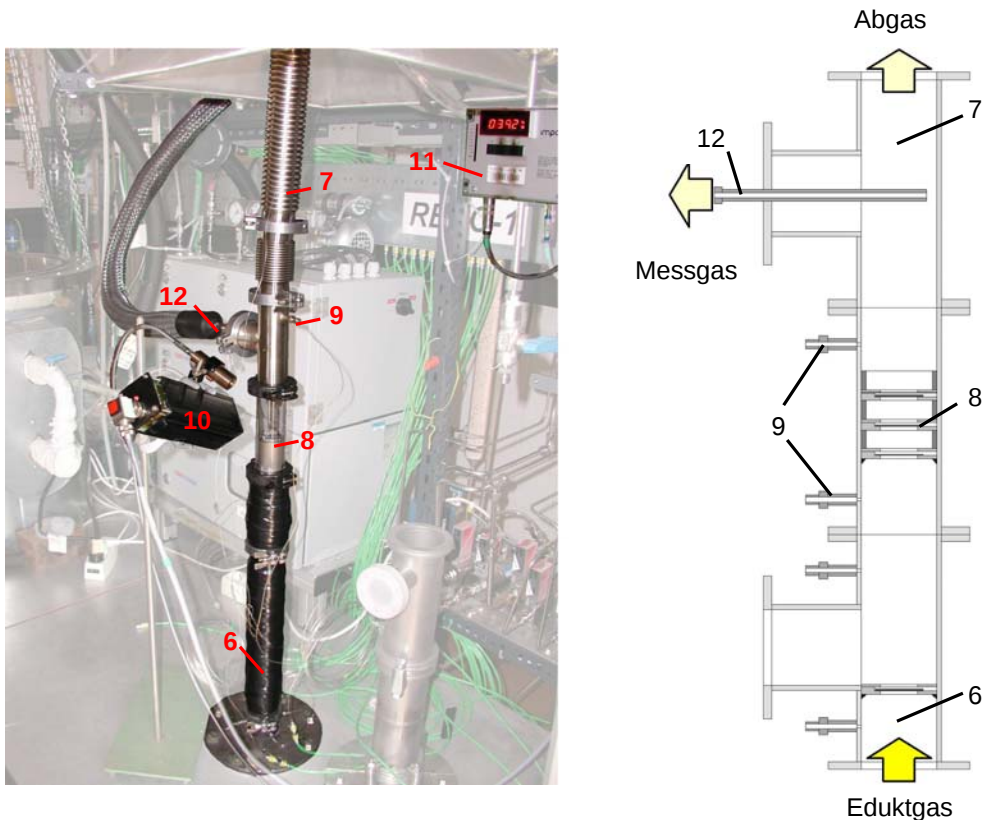


Abb. 4.6: Versuchsanlage REKO-1m, Versuchsaufbau und Schnittdarstellung

Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung wird aus dem Kanalquerschnitt ein Teilgasstrom entnommen und der Gasanalytik zugeführt. Die Gasentnahme erfolgt mit einem Sondenrohr (12), welches im Strömungskanal längsseitig mehrere Bohrungen aufweist. Lokale Konzentrationsunterschiede im Abgas werden somit ausgeglichen.

Die Gasprobe wird zur Verhinderung von Kondensation des Dampfanteils durch einen auf 150°C beheizten Abgasschlauch geführt. Da die Fraktionen Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) des Gasgemischs nur in getrocknetem, also wasserfreiem Zustand ermittelt werden können, wird als erste Komponente der Wasserdampfanteil bestimmt. Dieser wird durch Infrarotspektroskopie mit einem Analytikmessgerät der Firma Leybold-Heraeus ermittelt. Anschließend wird das Gasgemisch abgekühlt und durch Kondensation getrocknet. In einem darauf folgenden Schritt werden die Anteile der Gaskomponenten O_2 und H_2 mit Hilfe von Analytikmessgeräten der Firma Fisher-Rosemount bestimmt.

Mit dem Prozessautomatisierungssystem DeltaV der Firma Fisher-Rosemount werden die Messdaten erfasst und die Versuchsanlage gesteuert und geregelt.

Eine Explosionszeichnung der Haltevorrichtung der Proben ist in Abbildung 4.7 dargestellt. In die Probenaufnahme (1) wird die zu untersuchende Probe (2) eingelegt, siehe im Bild rechts oben. Zur Fixierung der Netzprobe wird die Vorrichtung durch Einlegen eines Halteblechs (3) geschlossen. Dadurch kann die Netzprobe auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten oder einer Gemischzündung nicht verschoben werden. Zur Realisierung eines modularen Aufbaus mehrerer Haltevorrichtungen wird der Abstand zwischen einzelnen Modulen mittels eines Distanzhalters (4) eingestellt. Das Bild rechts unten zeigt ein montiertes Modul einer Probenaufnahme.

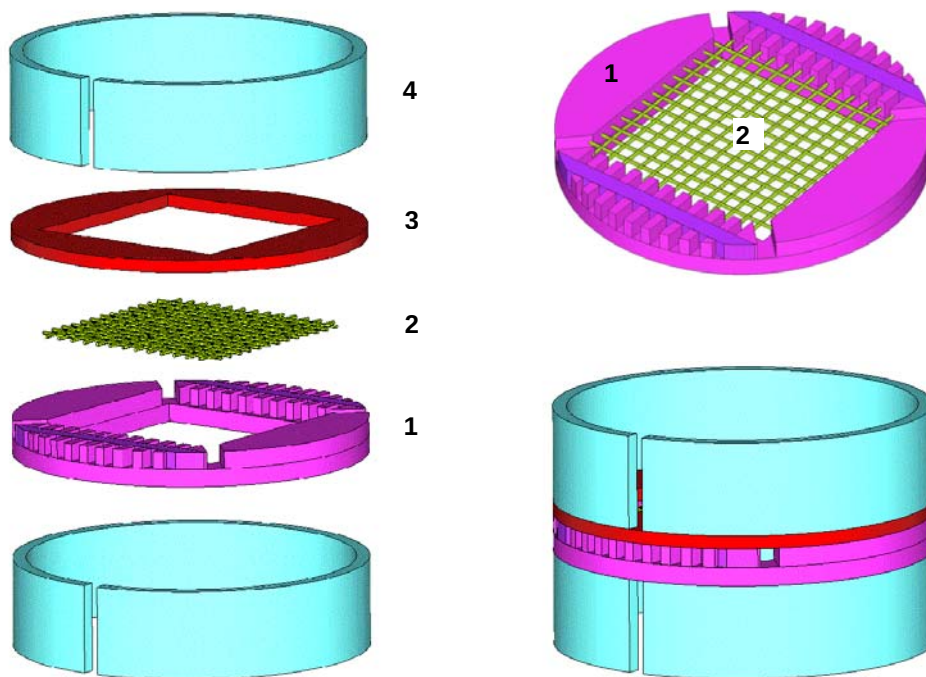


Abb. 4.7: Haltevorrichtung für Katalysatorproben

4.2.2 Durchführung der Versuche

Alle Versuche werden einheitlich bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur mit einer Gaseintrittsgeschwindigkeit von $v = 1 \text{ m/s}$ durchgeführt. In einigen Fällen kann unter diesen Bedingungen der Start der Reaktion verzögert erfolgen. In diesem Fall wird der Startvorgang durch Vorwärmen des Gasgemischs mittels Zuschalten der Gasvorheizung unterstützt. Nach Abschalten der Vorheizung wird dann untersucht, ob die zu untersuchende Netzprobe anschließend eine stabile Umsetzung ohne zusätzliche Wärmeenergie gewährleistet.

Bei Standardversuchen wird zu Beginn die Wasserstoffkonzentration auf 4 Vol.-% eingestellt. Nach Erreichen stationärer Umsatzraten wird die Konzentration schrittweise um 1 Vol.-% erhöht. Der Versuch wird vorzeitig beendet, wenn die katalytische Netzprobe keine Aktivität mehr zeigt oder es zu einer Zündung des Gasgemischs kommt. Die gemessene Wasserdampfkonzentration dient als Maß für den Umsatz.

Die abgebildeten Messprotokolle (siehe Beispiel in Abb. 4.8) stellen den zeitlichen Verlauf der Messgrößen

- Eintrittskonzentration Wasserstoff (schwarz),
- Austrittskonzentration Wasserdampf (blau),
- Austrittskonzentration Wasserstoff (gelb),
- Substrattemperatur (rot),
- Gaseintrittstemperatur (braun) und
- Gasaustrittstemperatur (grün)

dar.

Im Folgenden werden in den Messprotokollen die Abkürzungen K für Katalysator, S für Substrat und U für Unterschicht verwendet. Abhängig vom eingesetzten Pyrometer liegt die untere Messschwelle bei 100°C bzw. bei 300°C und die obere bei 700°C bzw. 1000°C . Messwerte außerhalb des jeweiligen Bereichs werden farblich abgesetzt dargestellt.

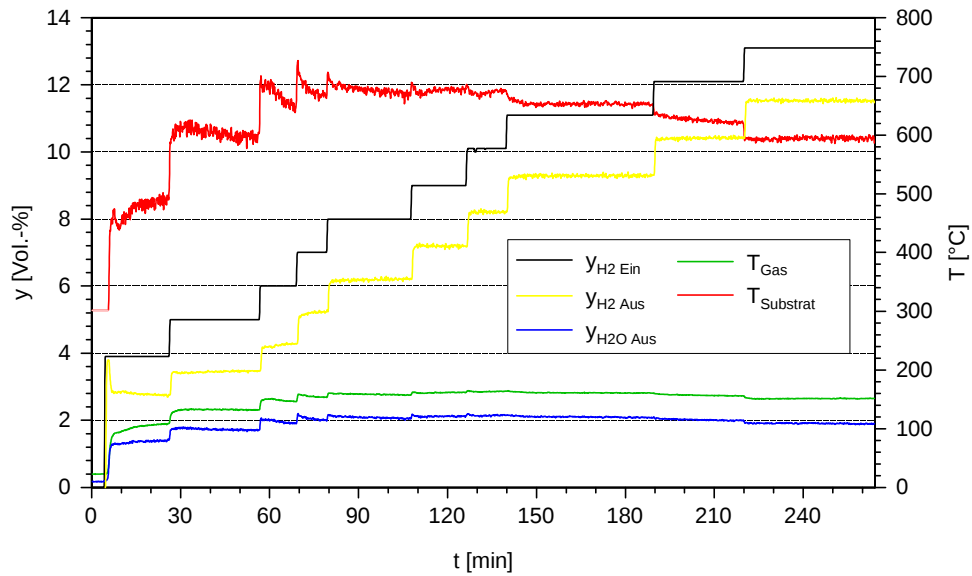


Abb. 4.8: Messprotokoll (Beispiel)

4.2.3 Berechnung der Reaktionsrate

Die Reaktionsrate für die Wasserstoffumsetzung wird nach Gleichung 3.2 berechnet. Mit dieser Größe und der Rekombinationsreaktion (Gl. 3.1) ergeben sich für die austretenden Molenströme der an der Reaktion beteiligten Komponenten die Beziehungen

$$\dot{n}_{\text{H}_2}'' = \dot{n}_{\text{H}_2}' - \dot{r}, \quad (4.7)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2}'' = \dot{n}_{\text{O}_2}' - \frac{1}{2} \dot{r} \quad \text{und} \quad (4.8)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}'' = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}' + \dot{r}. \quad (4.9)$$

Der gesamte Molenstrom am Austritt ist damit

$$\dot{n}'' = \dot{n}' - \frac{1}{2} \dot{r}. \quad (4.10)$$

Unter Berücksichtigung des vor den Analysatoren (H_2 , O_2) im Wasserabscheider abgetrennten Kondensatstroms $\dot{n}^{\text{K}}$ ergibt sich der Molenstrom $\dot{n}^{\text{M}}$ zu

$$\dot{n}^{\text{M}} = \dot{n}'' - \dot{n}^{\text{K}} = \dot{n}'' - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}'', \quad (4.11)$$

der bei der Umrechnung der Analytikmesswerte zu berücksichtigen ist (Abb. 4.9). Die von der Analytik ausgegebenen Konzentrationen lassen sich folgendermaßen ausdrücken:

$$y_{\text{H}_2}^{\text{M}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}''}{\dot{n}'' - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}''} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}' - \dot{r}}{\dot{n}' - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}' - \frac{3}{2} \dot{r}} \quad (4.12)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}''}{\dot{n}''} = \frac{\dot{r}}{\dot{n}' - \frac{1}{2} \dot{r}} \quad (4.13)$$

Da die eintretenden Molenströme bekannt sind, ergeben sich aus den Beziehungen 4.11 und 4.12 durch Umrechnung die beiden Bestimmungsgleichungen für die Reaktionsrate:

$$\dot{r} = \frac{y_{\text{H}_2}^{\text{M}} \cdot (\dot{n}_{\text{L}}' + \dot{n}_{\text{H}_2}') - \dot{n}_{\text{H}_2}'}{\frac{3}{2} y_{\text{H}_2}^{\text{M}} - 1} \quad \text{und} \quad (4.14)$$

$$\dot{r} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}} \cdot (\dot{n}_{\text{L}}' + \dot{n}_{\text{H}_2}')}{\frac{1}{2} y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}} + 1}. \quad (4.15)$$

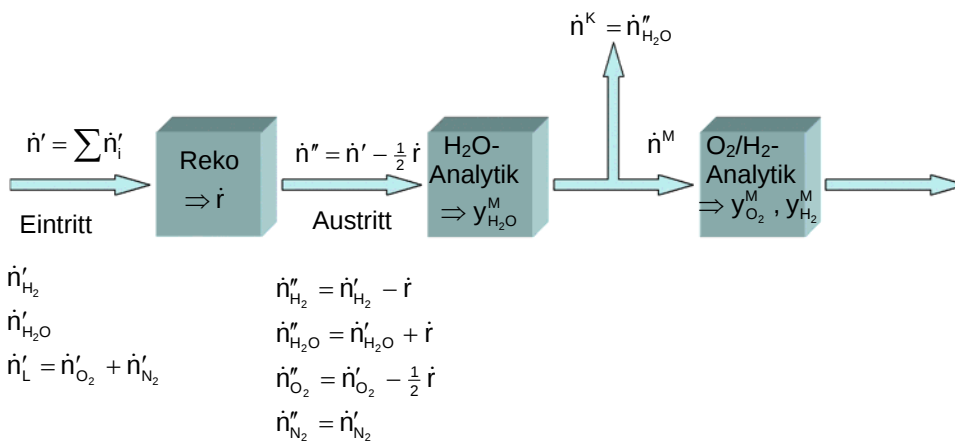


Abb. 4.9: Stoffbilanzen zur Berechnung der Umsatzrate

5 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Untersuchungen werden wie schon in vorangegangenen Arbeiten [REI99] Netze mit Washcoat-Platin-Beschichtungen getestet, die als Referenzmessungen für die Untersuchungen an elektrolytisch beschichteten Netzen dienen (Kapitel 5.1). Im Weiteren werden verschiedene katalytisch wirkende Edelmetalle auf ihre Eignung als Oxidationskatalysator für Wasserstoff getestet (Kapitel 5.2). Anschließend wird der Einfluss des Trägermaterials auf den Katalysator untersucht (Kapitel 5.3). Hierzu wird in Kapitel 5.4 auch die Wirkung verschiedener Unterschichten beschrieben. Auf den Einfluss der Belegungsmenge auf den Umsatz wird in Kapitel 5.5.1 eingegangen. Ebenso werden in diesem Kapitel die Reaktionsmechanismen und der Einfluss des Sauerstoffs untersucht.

5.1 Washcoat-Platin-Beschichtung und elektrolytische Beschichtung

In früheren Untersuchungen [REI99] konnte gezeigt werden, dass ein einzelnes mit Washcoat beschichtetes Netz etwa 67 % der auf den Eintrittsquerschnitt bezogenen Umsatzleistung eines Plattenrekombinators erreicht. Derartige Katalysatoren setzen also sehr viel Wasserstoff um, führen jedoch bei höheren Wasserstoffkonzentrationen zu einer Zündung des Gasgemischs. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Washcoat-Platin-Beschichtungen dienen als Referenzwerte für die Untersuchung der elektrolytisch beschichteten Netze.

Abbildung 5.1 zeigt die Umsatzraten sowie die Substrattemperaturen zweier Netze mit Washcoat-Platin-Beschichtung in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck am Kanaleintritt. Für die Netzgeometrien NP01 und NP03 sind zur Verdeutlichung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse jeweils zwei Kurven für die Umsatzraten und Substrattemperaturen dargestellt. Die Umsatzrate ist auf den Kanaleintrittsquerschnitt bezogen. Umsatzraten und Proben temperaturen verlaufen proportional zum Wasserstoffpartialdruck. Die Rekombinationsreaktion beginnt bereits bei Raumtemperatur und bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10 mbar bis 20 mbar. Beim Netz NP01 zündet das Gasgemisch bei etwa 80 mbar Wasserstoffpartialdruck, beim NP03-Netz bei ca. 90 mbar. In Abhängigkeit von der zeitlichen Inaktivität der Proben vor dem Versuch müssen die Netze durch eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration und Gastemperatur reaktiviert werden. Auffallend ist, dass die Probe NP01, obwohl die Umsatzrate geringer ist, höhere Substrattemperaturen als das NP03-Netz aufweist.

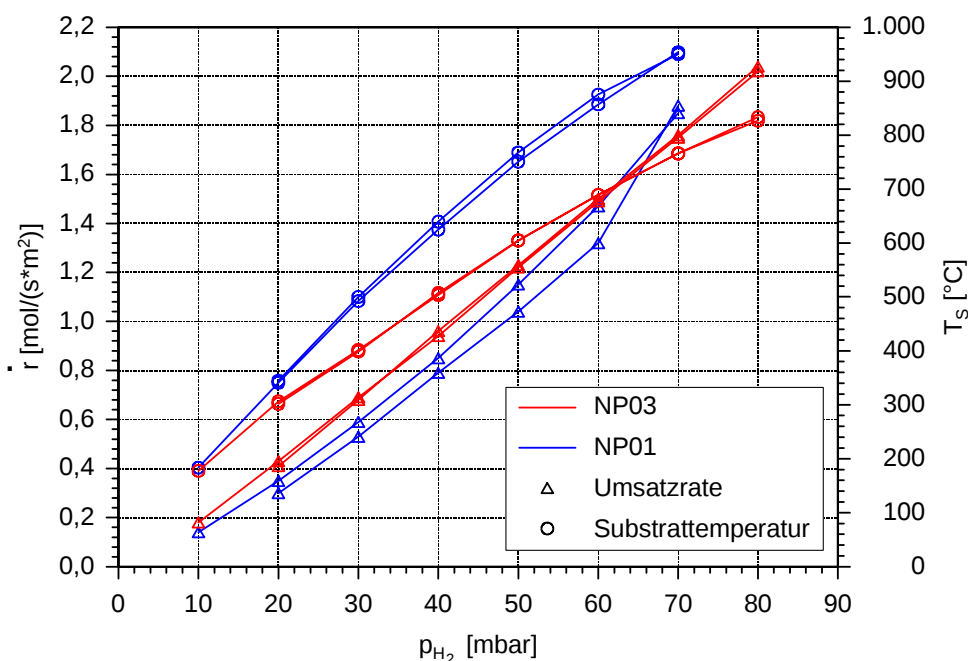


Abb. 5.1: Umsatzrate und Substrattemperatur von Netzen mit Washcoat-Platin-Beschichtung

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die Umsatzraten und die Stoffübergangskoeffizienten auf die Drahtoberflächen der Netze bezogen. Die Stoffübergangskoeffizienten der Netze NP03 liegen über denen der Netze NP01 (Abb. 5.2), da die Porosität der Netze NP01 (0,83) höher ist als die der Netze NP03 (0,71). Mit zunehmender Porosität fallen Sherwood (Sh) und Nusselt (Nu) ab, hieraus folgt, dass die Kühlung und der Stofftransport verschlechtert werden. Das beobachtete Verhalten der Proben ist damit auf die Geometrie der Netze zurückzuführen. In Abbildung 5.3 ist zu erkennen, dass NP01 einen höheren Umsatz pro Drahtoberfläche erreicht als NP03. Dies ist auf das Oberflächenverhältnis der beiden Netzgeometrien zurückzuführen. NP03 hat ca. die doppelte Oberfläche von NP01, setzt allerdings nicht doppelt soviel Wasserstoff um, da weniger Mole Wasserstoff pro Oberfläche zur Verfügung stehen. Der Einfluss des Stoffübergangs ist wesentlich geringer als der des Oberflächenverhältnisses. Hieraus lässt sich der Verlauf der Substrattemperaturen in Abbildung 5.1 erklären.

Umsatzraten und somit auch Substrattemperaturen des einzelnen Katalysatornetzes sind erkennbar zu hoch, so dass es zu Gaszündungen kommt. Aus der Forderung der Verringerung der Umsatzraten folgt die Notwendigkeit der Reduzierung der katalytisch aktiven Zentren.

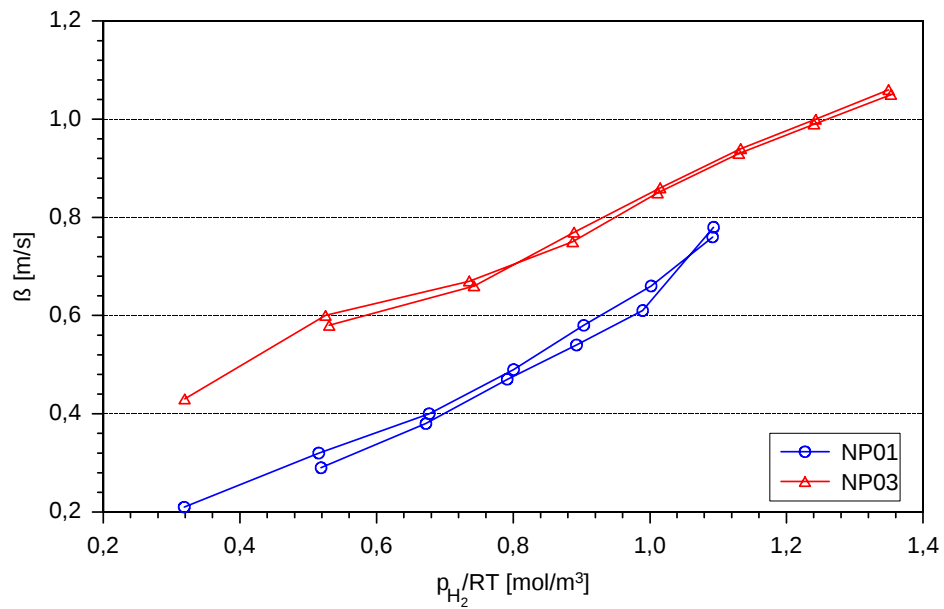


Abb. 5.2: Stoffübergangskoeffizient von Netzen mit Washcoat-Platin-Beschichtungen bezogen auf die Drahtoberflächen

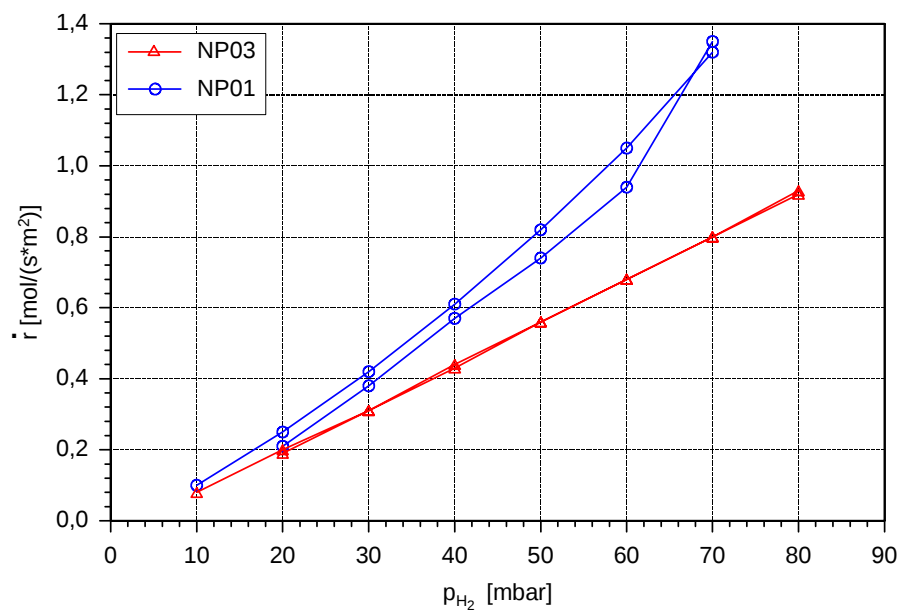


Abb. 5.3: Umsatzrate von Netzen mit Washcoat-Platin-Beschichtungen bezogen auf die Drahtoberflächen

Wie die vorangegangenen Versuche zeigen, besteht für das Ergebnis ein direkter Einfluss der verwendeten Probengeometrie (Netze) auf den Stoffübergang zwischen Fluid und Katalysatorwand und den Strömungseigenschaften. Da diese Parameter unmittelbar von der Geometrie abhängig sind, beeinflussen sie die Umsatzrate. Um für weitere Untersuchungen diesen Geometrieinfluss ausschließen zu können, wird im Folgenden ein Stoffübergangskoeffizient β verwendet. Der Stoffübergangskoeffizient berechnet sich nach Gleichung 3.7. Die Sherwoodzahl wird in Analogie zur Wärmeübertragung bei einzelnen Rohrreihen berechnet nach [VDI 94]. In Abbildung 5.4 ist die Umsatzrate bezogen auf den Stoffübergangskoeffizienten über dem Wasserstoffpartialdruck bezogen auf die Gaskonstante und die Mitteltemperatur aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass zum einen die Reaktionsrate annähernd proportional zum Partialdruck ist, wie es das Stofftransportgesetz verlangt und zum anderen ermöglicht diese Auftragung das Umrechnen anderer Resultate auf die hier dargestellten Ergebnisse.

$$Sh = 0,3 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (5.1)$$

$$Sh_{lam} = 0,644 \cdot \sqrt{Re_\psi} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad (5.2)$$

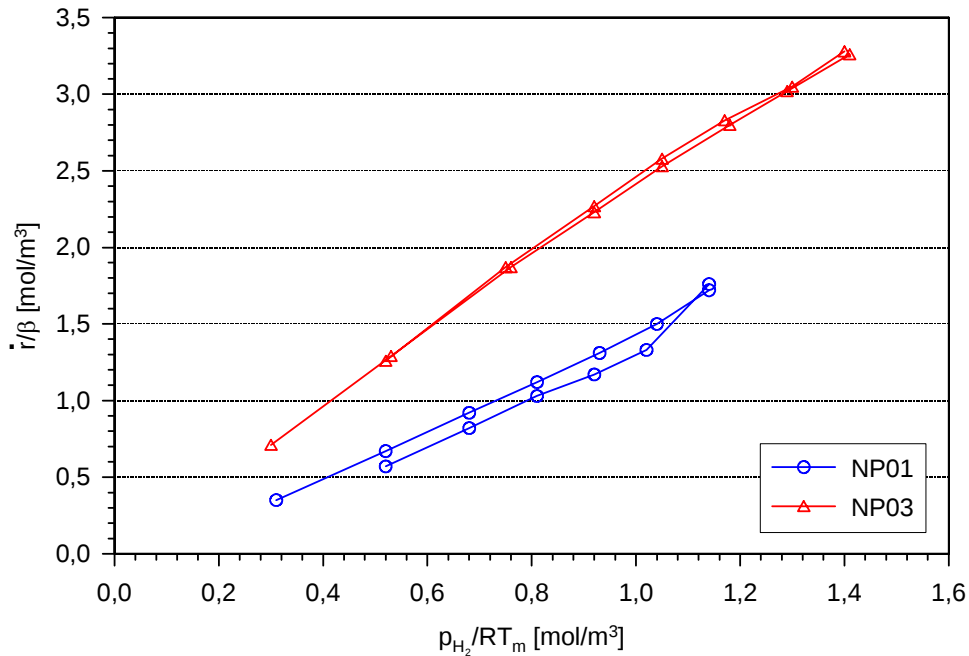


Abb. 5.4: Umsatzrate bezogen auf β

Abbildung 5.5 zeigt die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme eines mit Washcoat und Platin beschichteten Netzes. Man erkennt sehr deutlich das Washcoat-Platin Agglomerat (Hellgrau) im Vordergrund und das Substratmaterial (Dunkelgrau) im Hintergrund. Das Platin ist im Washcoat homogen verteilt. Es besitzt somit eine bis zu 7000-fach vergrößerte aktive Oberfläche gegenüber einer unbeschichteten Drahtoberfläche [ARV03]. Zur Verringerung der Anzahl der aktiven Zentren besteht die Möglichkeit, den Platinanteil zu reduzieren. Um eine mögliche Abhängigkeit der Aktivität vom Platinanteil untersuchen zu können, wurden Versuche mit kontinuierlich verringerten Anteilen (10 g/m^2 bis $0,05 \text{ g/m}^2$) durchgeführt. Die Untersuchungen weisen jedoch keine Abhängigkeit der Umsatzraten von den Platinanteilen auf.

Eine bessere Möglichkeit, die Dichte der aktiven Zentren zu beeinflussen, besteht in der elektrolytischen Beschichtung. Abbildung 5.6 zeigt eine REM-Aufnahme eines so beschichteten Netzes aus dem Werkstoff 1.4841. Die hellgrauen Platininseln treten deutlich auf dem grauen Substratmaterial hervor. Im Gegensatz zu einer mit Washcoat beschichteten Oberfläche lassen sich auf diese Weise deutlich definiertere Belegungen erreichen.

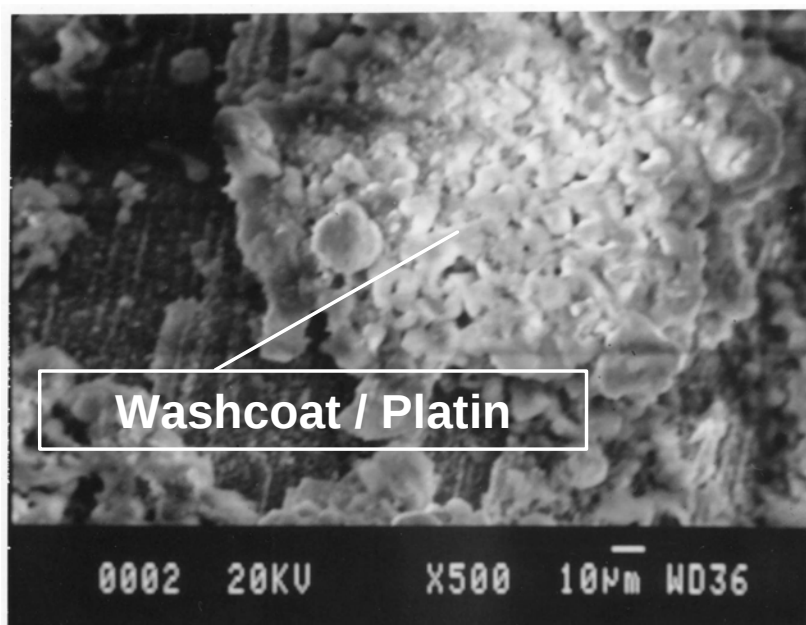


Abb. 5.5: REM-Aufnahme eines mit Washcoat und Platin beschichteten Netzes

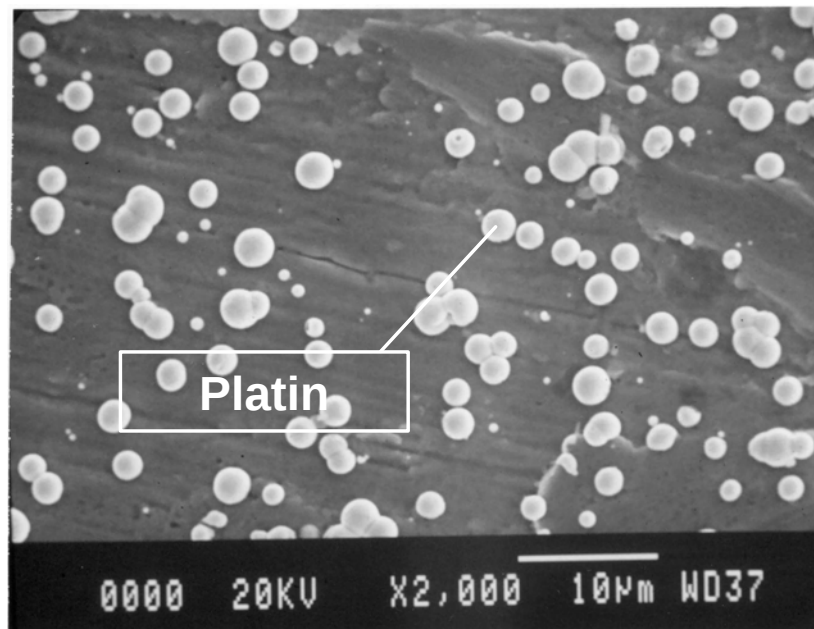


Abb. 5.6: REM-Aufnahme eines elektrolytisch mit Platin beschichteten Netzes

In Abbildung 5.5 sind die Umsatzraten von Netzen mit Washcoat-Platin-Beschichtung (NP03) und elektrolytisch beschichteten Netzen (NP03) in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck am Kanaleintritt aufgetragen. Der proportionale Zusammenhang zwischen der Umsatzrate der Washcoatnetze und dem Partialdruck wird deutlich. Das Gasgemisch zündet ab einem Wasserstoffpartialdruck von 80 mbar bis 90 mbar. Dies führt zu einem Abbruch des Versuchs. Die elektrolytisch beschichteten Proben weisen hingegen ein Maximum der Reaktionsrate bei ca. 110 mbar Wasserstoff auf. Ohne Zündung wird der Wasserstoff bis zu einem Partialdruck von 190 mbar umgesetzt. Anschließend findet kein Umsatz mehr statt, da die katalytische Reaktion mehr Energie benötigt als sie selbst erzeugen kann. Ab diesem Partialdruck steht an den aktiven Zentren nicht genügend Sauerstoff für eine Reaktion zur Verfügung (Kapitel 5.5.2).

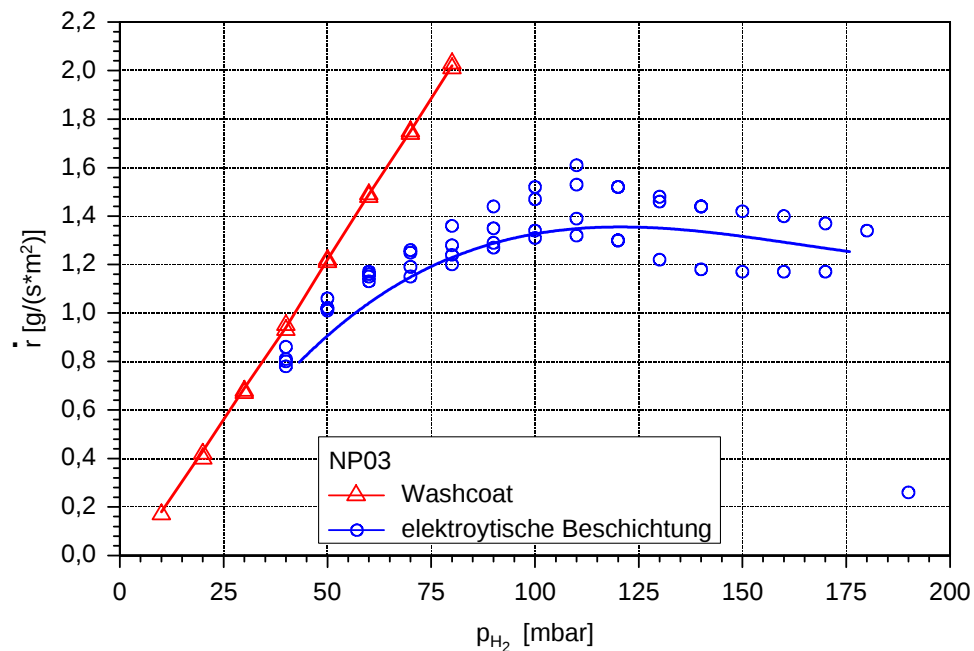


Abb. 5.7: Umsatzrate für verschiedene Beschichtungsarten

Die Substrattemperaturen sind in Abbildung 5.6 über dem Wasserstoffpartialdruck dargestellt. Wie nicht anders erwartet, verlaufen die Substrattemperaturen des Netzes mit Washcoat-Platin-Beschichtung annähernd linear und proportional zum Partialdruck des Wasserstoffs. Bei Temperaturen oberhalb 850°C kommt es zur Gemischzündung. Im Gegensatz hierzu bleibt die Substrattemperatur der elektrolytisch beschichteten Netze auf ca. 700°C begrenzt, wobei keine Zündungen beobachtet wurden.

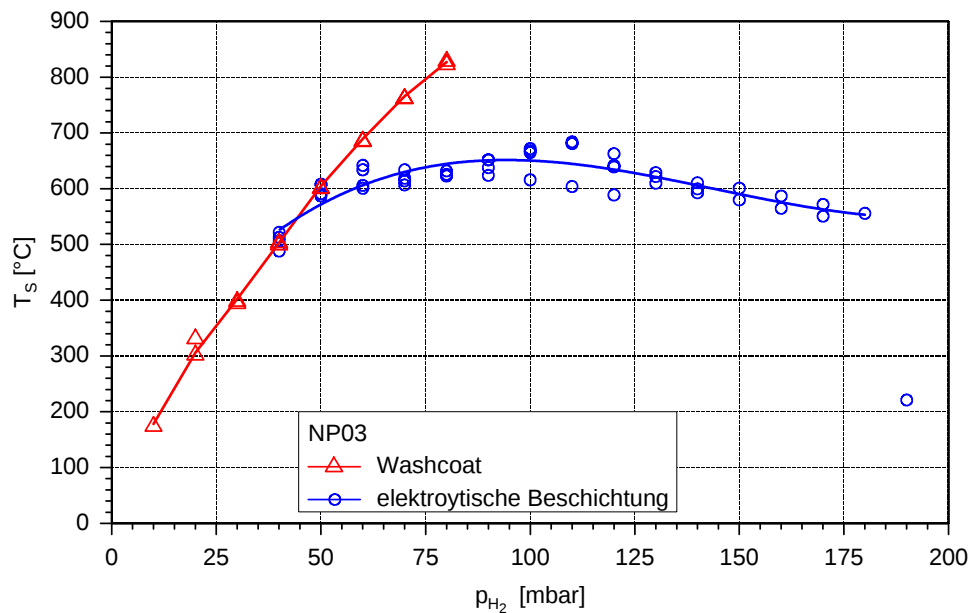


Abb. 5.8: Substrattemperatur für verschiedene Beschichtungsarten

Die hinter der Probe gemessenen Gastemperaturen über dem Wasserstoffpartialdruck zeigt Abbildung 5.7. Der Verlauf der dargestellten Ergebnisse entspricht dem der zuvor besprochenen Abbildungen. Die maximale Gastemperatur der elektrolytisch beschichteten Netze liegt bei nur 280°C. Da diese Temperatur deutlich unter der Zündtemperatur liegt (Tabelle 2.1), ist eine Reihenschaltung mehrerer Netze möglich.

Diese ersten orientierenden Ergebnisse zeigen, dass eine elektrolytische Beschichtung der Substrate grundsätzlich geeignet ist, Umsätze und somit Oberflächentemperaturen zu begrenzen. Die Nachteile der elektrolytisch mit Platin beschichteten Proben sind die späte Aktivierung (4 Vol.-%) und die Deaktivierung beim Beenden des Versuchs. An die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Katalysatoren sind damit die folgenden Anforderungen zu stellen:

- Oxidation des Wasserstoffs auch bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen
- Selbsttätiges Anlaufen der Reaktion bei Raumtemperatur
- Kein verzögertes Anlaufen der Reaktion
- Kein Deaktivieren nach Beendigung der Versuche
- Zündsicherheit

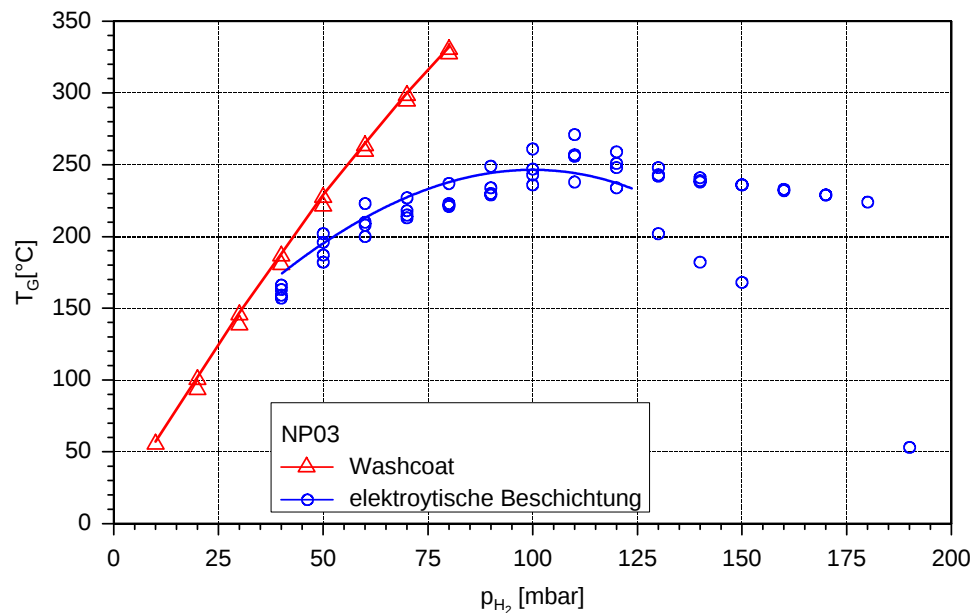


Abb. 5.9: Gastemperatur für verschiedene Beschichtungsarten

Neben Platin werden im Folgenden auch andere geeignet erscheinende Katalysatoren wie Palladium und Rhodium getestet.

5.2 Katalysatormaterialien Platin, Palladium und Rhodium

In diesem Kapitel werden die katalytischen Eigenschaften der drei Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium zur Rekombination von Wasserstoff beschrieben.

Zur Untersuchung werden Trägernetze aus dem Werkstoff 1.4841 ausgewählt und mit den zu untersuchenden Edelmetallen elektrolytisch beschichtet. Die Zusammensetzung der Elektrolyten ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Platin-Elektrolyt (nach Powell [BAU88])	Palladium-Elektrolyt (nach Ziegler [KEI53])	Rhodium-Elektrolyt (nach Hänsel [HÄN66])
20 g/l Pt als $K_2[Pt(OH)_6]$	10 g/l Pd als $Pd[NH_3]_2[NO_2]_2$	10 g/l Rh als $RH_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$
11 g/l KOH	10 g/l $NaNO_3$	50 ml H_2SO_4
	90 g/l NH_4NO_3	

Tab. 5.1: Zusammensetzung der Katalysator-Elektrolyte

5.2.1 Platin auf Substratwerkstoff 1.4841

Der Substratwerkstoff wird bei einer Platinbadtemperatur von 60°C und einer Elektrolysezeit von 8 min beschichtet. Als Anode wird ein Platinblech verwendet. Die Zellspannung liegt bei 1,4 V. Eine REM-Aufnahme einer beschichteten Probe zeigt Abbildung 5.10. Die Aufnahme verdeutlicht die Entstehung der einzelnen Platinkeime und anhand der verschiedenen Größen der Partikel deren Wachstum. Weiterhin erkennt man ihre homogene Verteilung auf der Substratoberfläche.

Abbildung 5.11 zeigt das Messprotokoll eines Rekombinationsexperiments mit einer solchen Probe. Die Umsatzraten, zu erkennen an dem Verlauf der Wasserdampfkonzentration, und die Temperaturen sind bei einem am Kanaleintritt vorgegebenen Wasserstoffpartialdruck nach einer Einlaufzeit stabil. Ein Überspringen der Umsatzrate und somit der Substrattemperaturen ist bei Wasserstoffkonzentrationen von 6 Vol.-% und 7 Vol.-% (55 min und 70 min) deutlich zu beobachten. Dieses Überspringen der Reaktion liegt in dem kurzzeitig erhöhten Konzentrationsunterschied zwischen Katalysatorwand und Gas. Wird die Konzentration im Gas erhöht, dauert es eine gewisse Zeit, bis sich die Wandkonzentration den neuen Bedingungen angepasst hat. Somit diffundieren zu Beginn mehr Mole an die Oberfläche.

Die Messkurven anderer, identisch beschichteter Proben zeigen nahezu das gleiche Verhalten und reproduzierbare Messwerte. Die bei Raumtemperatur untersuchten Proben entfalten ihre katalytische Aktivität bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 2 Vol.-% und 4 Vol.-%, wenn sie unmittelbar nach dem Beschichten eingesetzt werden. Gibt es zwischen Beschichtungsvorgang und Experiment eine längere Verzögerung, muss das Gasgemisch auf ca. 80°C vorgewärmt und eine Wasserstoffkonzentration von ≥ 4 Vol.-% eingestellt werden. Die Proben zeigen ihre katalytische Wirkung zwar schon ab einer Wasserstoffkonzentration von 2 Vol.-%. Sie deaktivieren allerdings bei Unterschreiten einer Grenze von 5 Vol.-%, wenn die Wasserstoffbeaufschlagung von höheren Konzentrationen zu niedrigeren abgesenkt wird. Ein weiteres Ergebnis dieser Versuche ist, dass die Netze nach Beendigung des Versuchs katalytisch inaktiv werden und eine Reaktivierung nicht mehr möglich ist. Die Deaktivierung des Katalysators wird durch eine Veränderung der Grenzschicht hervorgerufen (Kapitel 5.3.1).

Wie aus den Versuchen dieser Messreihe ersichtlich, ist elektrolytisch aufgebrachtes Platin grundsätzlich als Katalysator zur Rekombination von Wasserstoff geeignet. Auch hohe Wasserstoffkonzentrationen führen nicht zu Zündungen. Die Umsatzraten der untersuchten Netze sind stabil und die erzielten Umsätze verschiedener gleich beschichteter Proben reproduzierbar. Nachteile dieses Katalysators bestehen in der hohen Aktivierungsschwelle (4 Vol.-%) und der zum Teil notwendigen Wärme-

energie, die zugeführt werden muss, um die Reaktion in Gang zu setzen. Des Weiteren deaktivieren sich diese Proben beim Beenden des Versuchs.

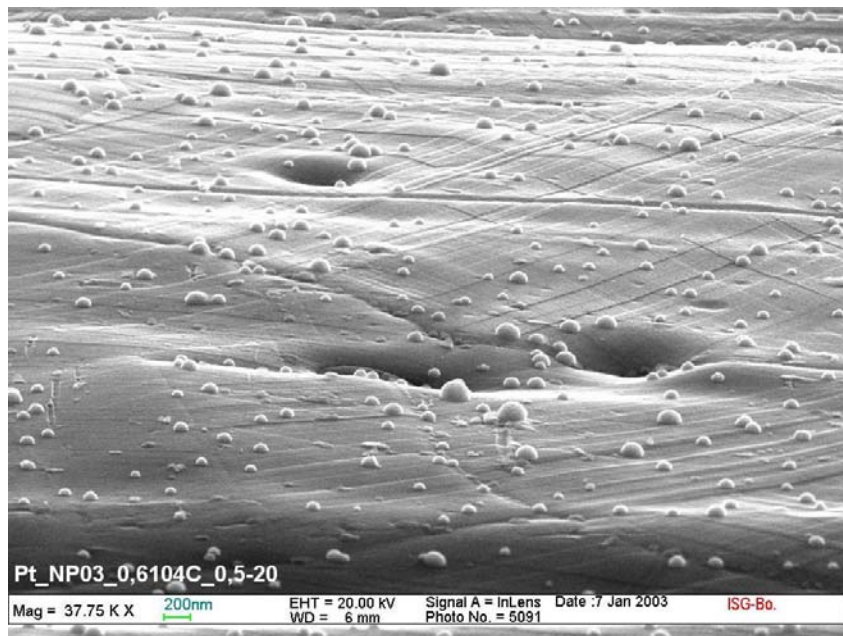


Abb. 5.10: REM-Aufnahme eines mit Platin beschichteten Netzes

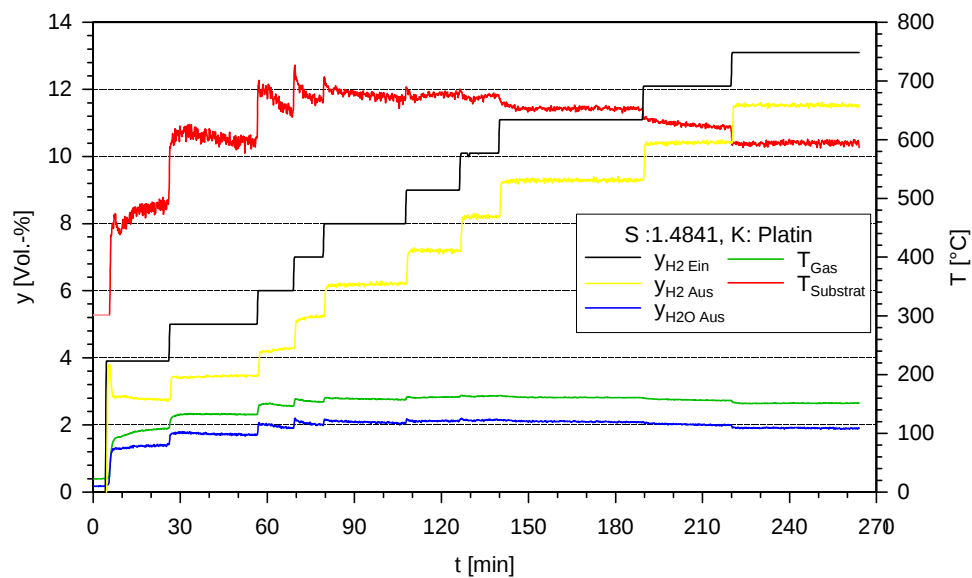


Abb. 5.11: Messprotokoll

5.2.2 Palladium auf Substratwerkstoff 1.4841

Für die elektrolytische Palladiumbeschichtung beträgt die Badtemperatur ebenfalls 60°C. Der pH-Wert des Bades ist auf 8,5 eingestellt. Die Zellspannung liegt bei 1,1 V. Als Anode wird ein Palladiumblech verwendet. Eine REM-Aufnahme eines so beschichteten Netzes zeigt Abbildung 5.12. Im Gegensatz zu der Beschichtung mit Platin (Abb. 5.10) sind die Keime nicht mehr homogen auf der Oberfläche verteilt. Im Hintergrund sind große ineinander übergehende Palladiumpartikel zu erkennen, im Vordergrund sieht man einige kleine Keime.

Abbildung 5.13 zeigt ein Messprotokoll für ein auf diese Weise beschichtetes Netz. Der Katalysator wird erstmals aktiv bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% und nach Vorheizen des Gasgemischs auf 110°C (45 min). Die Umsatzraten sind stabil. Auch ohne weitere Vorheizung setzt die Probe den Wasserstoff katalytisch um. Bei wiederholtem Anfahren kann auf ein Vorheizen des Gasgemischs verzichtet werden. Die Probe kann dann bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 2 Vol.-% und 4 Vol.-% aktiviert werden. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 9 Vol.-% entzündet sich das Gasgemisch (220 min und 290 min). Die Zündung erfolgt reproduzierbar nach mehrmaligem Anfahren und bei einer Wasserstoffkonzentration von 9 Vol.-%.

Wie die Messungen zeigen, ist Palladium ebenfalls für die gestellte Aufgabe geeignet. Die Umsatzraten sind stabil und reproduzierbar. Eine Aktivierung erfolgt schon ab 2 Vol.-% Wasserstoffkonzentration und bei Raumtemperatur, wenn die Proben zuvor einmal aktiviert waren. Die Proben werden also nicht deaktiviert.

Nachteilig ist jedoch das Auftreten von Zündungen des Gasgemischs, die reproduzierbar beobachtet wurden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die Palladiumpartikel unter dem Einfluss hoher Temperaturen vom Substratmaterial ablösen. Aufgrund des in der Gasentnahme niedergeschlagenen Palladiums wurde auch dort Wasserstoff umgesetzt. Somit ist davon auszugehen, dass wegen der mangelnden Integrität der Palladiumbeschichtung kein zufriedenstellendes Ergebnis erwartet werden darf. Eine REM-Aufnahme, in der das Abplatzen des Katalysators zu sehen ist, zeigt Abbildung 5.14. Dieses Problem konnte im Verlauf dieser Arbeit nicht gelöst werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

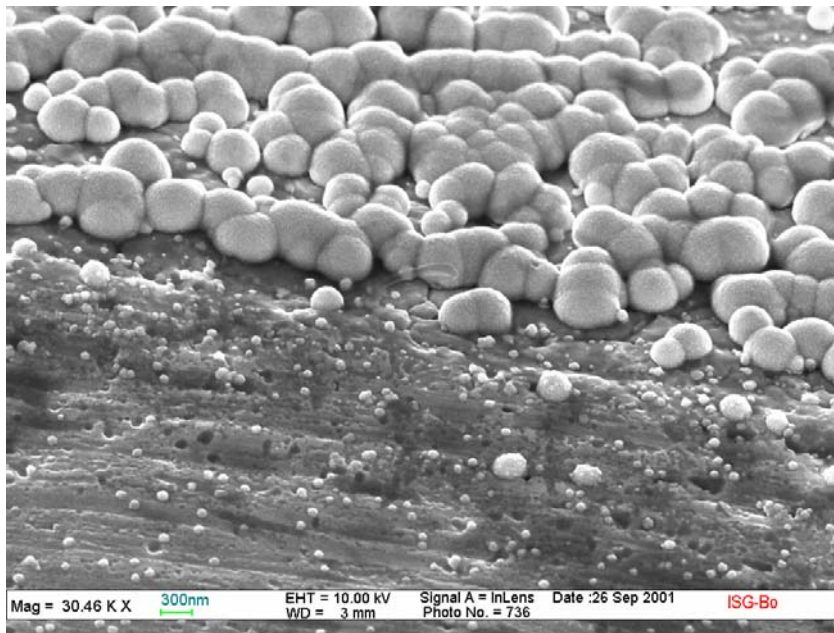


Abb. 5.12: REM-Aufnahme eines mit Palladium beschichteten Netzes

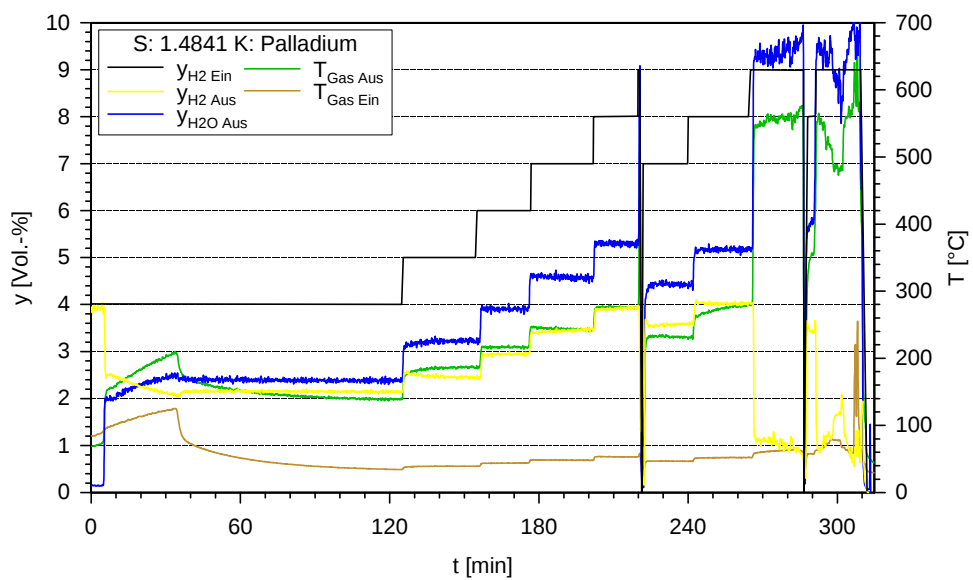


Abb. 5.13: Messprotokoll

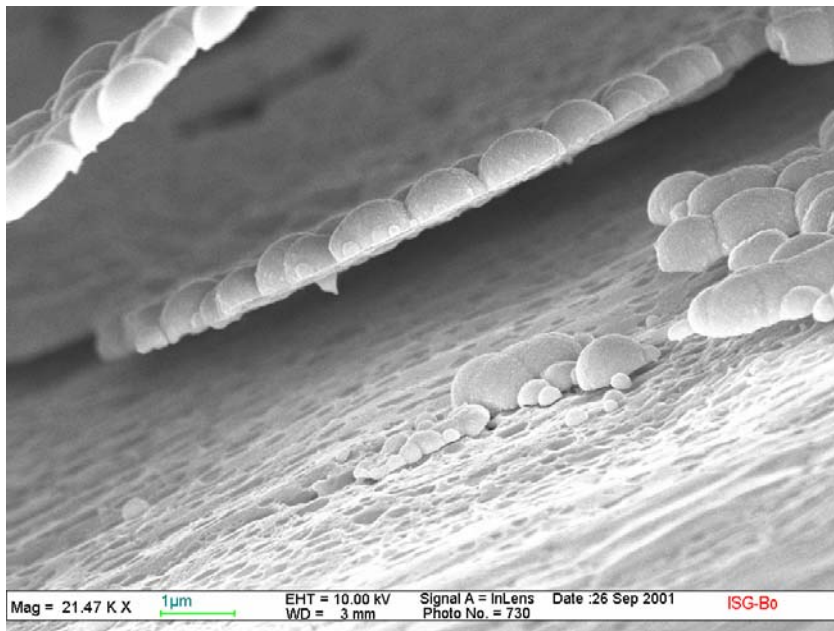


Abb. 5.14: REM-Aufnahme einer abplatzenden Palladiumschicht

5.2.3 Rhodium auf Substratwerkstoff 1.4841

Bei der Beschichtung des Netzes mit Rhodium wird ein Rhodiumblech als Anode benutzt. Die Elektrolyttemperatur beträgt 25°C, und die Zellspannung liegt bei 1,6 V. Die REM-Aufnahme eines mit Rhodium beschichteten Netzes (Abb. 5.15) verdeutlicht, dass das Edelmetall sich nicht homogen auf der Oberfläche abscheidet, sondern die Rhodiuminseln an einigen bevorzugten Stellen dichter zusammen liegen.

Rhodium scheint nicht als Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff geeignet zu sein. Auch bei einer Eintrittskonzentration von bis zu 8 Vol.-% Wasserstoff und einer Vorwärmung des Gasgemischs auf 150°C wird in Kombination mit diesem Substratwerkstoff kein Wasserstoff umgesetzt. Da Rhodium jedoch wie Platin und Palladium laut Literatur als geeignet für die katalytische Oxidation genannt wird, ist eine positive Wirkung in Kombination mit den genannten Elementen denkbar. Daher wird Rhodium im weiteren Verlauf der Untersuchungen als Unterschicht getestet (Kapitel 5.4.1).

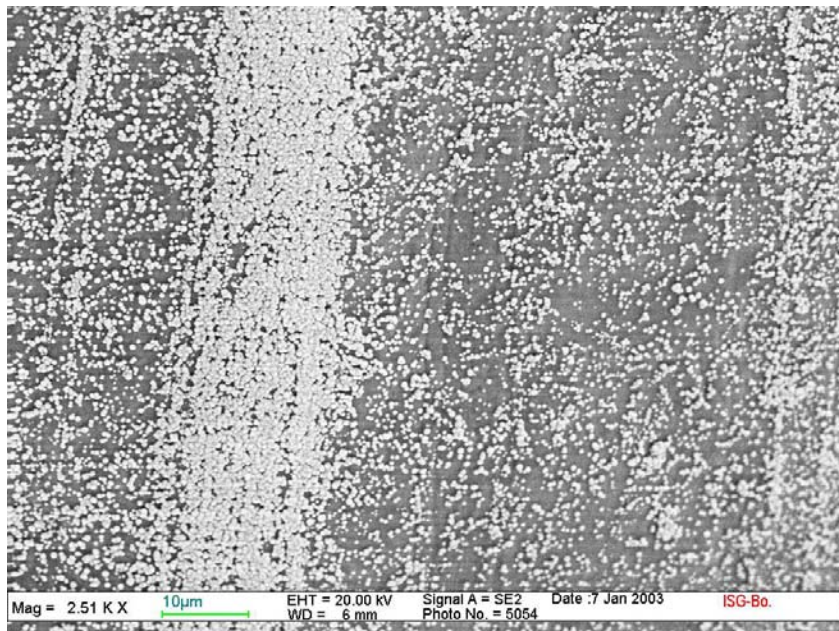


Abb. 5.15: REM-Aufnahme eines mit Rhodium beschichteten Netzes

5.2.4 Bewertung

Im Rahmen der Untersuchungen mit den Katalysatoren Platin, Palladium und Rhodium auf dem Substratmaterial 1.4841 wird zusammenfassend festgestellt:

- Platin ist als Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff geeignet. Auch bei hohen Wasserstoffkonzentrationen finden in Kombination mit dem Netzwerkstoff 1.4841 keine Zündungen statt. Die Umsatzraten der untersuchten Netze sind stabil und reproduzierbar. Der Nachteil dieses Katalysators ist seine Deaktivierung.
- Palladium ist grundsätzlich geeignet. Die Umsatzraten sind ebenfalls stabil und reproduzierbar. Aufgrund mangelnden Haftens auf dem Substrat scheidet Palladium jedoch im Rahmen dieser Arbeit für weitere Versuche in Kombination mit diesem Netzwerkstoff aus.
- Rhodium weist keine katalytische Aktivität bei der Oxidation von Wasserstoff auf und ist somit als Katalysatormaterial ungeeignet.

Nach den Voruntersuchungen erweist sich Platin als geeignetes Material. Da aber nicht nur der Katalysator umsatzbestimmend ist, sondern auch der Trägerwerkstoff, wird im folgenden Abschnitt dessen Einfluss auf den Katalysator untersucht.

5.3 Variation des Substratmaterials

In Kapitel 5.2.1 wurde das katalytische Verhalten von Platin auf dem Substratmaterial 1.4841 beschrieben. Diese Kombination zeigt stabile Umsätze für die Oxidation von Wasserstoff. Ein Vorteil liegt auch im zündsicheren Verhalten. Von Nachteil sind allerdings die zu hohe Aktivierungsschwelle (4 Vol.-%), die nötige Aktivierungsenergie in Form der Gasvorwärmung und die Deaktivierung nach dem Einsatz. Zur Untersuchung der genannten negativen Effekte wird zu Beginn dieses Kapitels erst der Einfluss des Substratwerkstoffs 1.4841 näher beschrieben. Diese Erkenntnisse führen schließlich zu den Werkstoffen 1.4767 und 2.4656, die ebenfalls auf ihre Eignung untersucht werden.

5.3.1 Substratwerkstoff 1.4841

In den Untersuchungen mit verschiedenen Edelmetallen zeigte sich, dass die Netze aus dem Werkstoff 1.4841 sehr gut als Substratmaterial geeignet sind. Da diese Proben aber nach dem Einsatz nicht mehr aktiv sind, werden in diesem Kapitel das Substratmaterial und vor allem die platiniierte Oberfläche der Netze näher beschrieben.

Die optische Kontrolle der Proben zeigt eine bläulich graue Verfärbung der Netzoberfläche (Abb. 5.16). Diese lässt auf eine oxidative Veränderung der Grenzfläche schließen. Die REM-Untersuchungen der bereits verwendeten Proben geben keinen Aufschluss für Veränderung gegenüber dem Neuzustand. Zur weiteren Ermittlung und Behebung der Ursachen für diese nachteiligen Eigenschaften werden die katalytischen Grenzflächen mit Hilfe der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Diese liefert Informationen bis in eine Tiefe von nur wenigen Nanometern. Im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop kann mit dieser oberflächenanalytischen Methode ein deutlicher Unterschied zwischen unbeutzten und gebrauchten Katalysatoren festgestellt werden. Die Elementarverteilungsanalysen mit Hilfe von XPS ergibt die in Abbildung 5.16 aufgeführten Metallzusammensetzungen.

Die Verteilung der Legierungselemente des ungebeizten Trägernetzes entspricht an der Oberfläche nicht den Angaben der Legierungszusammensetzung (Tab. 5.2). Die Analyse mit Hilfe der XPS identifiziert lediglich Eisen und Chrom. Weder Mangan noch Nickel mit einem angegebenen Legierungsanteil von 20 % - 22 % wurden nachgewiesen.

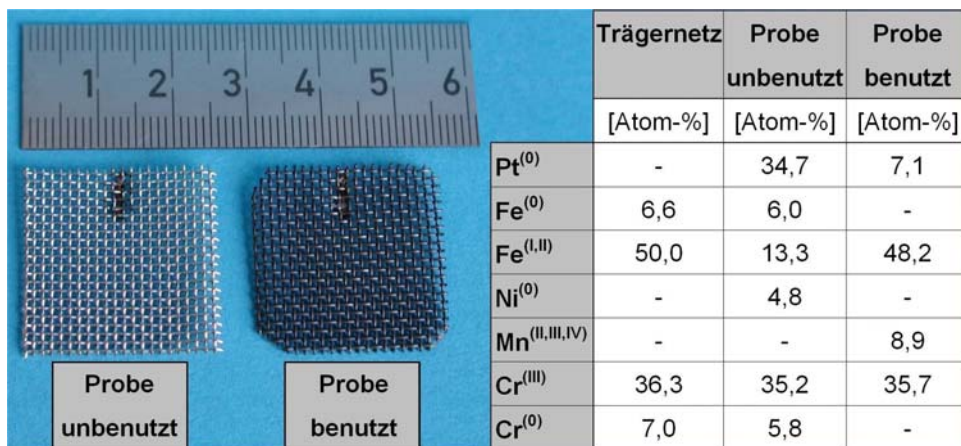


Abb. 5.16: Metallzusammensetzungen der Oberflächen von Katalysatorproben (1.4841) im Vergleich zu einem unbehandelten Trägernetz

Werkstoff-Nr:	1.4841	1.4767	2.4656
C	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,02
N	≤ 0,11	-	-
P	≤ 0,045	≤ 0,045	-
S	≤ 0,015	≤ 0,03	≤ 0,015
Si	1,5 – 2,5	≤ 1,0	≤ 0,5
Al	-	4 – 5,5	≤ 0,2
Mn	≤ 2,0	≤ 1,0	1 – 3
Cr	24 – 26	19 – 22	27 – 31
Ni	19 – 22	-	35 – 40
Fe	Rest	Rest	≤ 30
Ti	-	-	≤ 1,0
Cu	-	-	1,5 – 3
Mo	-	-	2,5 – 4,5

Tab. 5.2: Werkstoffzusammensetzungen der Trägermaterialien in Gewichts-%

Nach dem Beizvorgang und nach anschließender galvanostatischer Platinierung der Trägernetze verändert sich die Zusammensetzung der Trägeroberfläche. Neben Eisen, Chrom und metallischem Platin wird zusätzlich Nickel festgestellt, das jedoch

im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Metallen nur in elementarer Form auf der Grenzfläche vorliegt.

Eine entsprechende oberflächenanalytische Untersuchung eines nach der Erprobung deaktivierten Katalysatornetzes ergibt erwartungsgemäß, dass bis auf Platin nur noch Metalloxide auf der Grenzfläche nachweisbar sind. Auffällig ist jedoch die hohe Oberflächenanreicherung mit Manganoxiden. Dieses Metall kann weder auf dem unbehandelten Trägernetz noch auf der unbenutzten Katalysatorprobe detektiert werden.

Aufgrund dieses Befundes scheint die Bildung der Manganoxide die Ursache für den beobachteten Aktivitätsverlust der Katalysatornetze aus dem Werkstoff 1.4841 während der Versuche zu sein. Die beiden ebenfalls an der Oberfläche vorhandenen Chromoxide sowie das Eisenoxid sollten keinen Einfluss auf den Vorgang haben, da sie schon auf der Grenzfläche vorlagen, als das Katalysatornetz noch aktiv war. Diese Erkenntnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass manganfreie Stähle oder Edelstähle mit sehr geringen Mangananteilen als Trägermaterial zur Herstellung von Rekombinator-Katalysatoren geeignet sind. Zwei Materialien, deren Zusammensetzungen in Tabelle 5.2 aufgelistet sind, werden für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Auch andere Werkstoffe kommen als Substratmaterial in Betracht, z. B. Reinwerkstoffe bzw. Zwei- oder Dreiwerkstoffmischungen (Wolfram, Molybdän, Vanadium, Chrom, usw.). Aus Kapazitätsgründen können jedoch nicht alle Materialien untersucht werden. Außerdem ist ein Bezug dieser Proben von Herstellern schwierig.

5.3.2 Substratwerkstoff 2.4656

Das Substratmaterial 2.4656 ist ein Werkstoff auf Nickelbasis, der häufig in Nuklearanlagen eingesetzt wird. Ein Messprotokoll vom Einsatz eines mit Platin beschichteten Netzes (NP05) zeigt Abbildung 5.17. Diese Probe verhält sich zu Beginn hinsichtlich des Startens und des Umsatzes wie das bisher verwendete Trägermaterial 1.4841. Auch bei hohen Wasserstoffkonzentrationen erfolgt keine Zündung des Gasgemischs. Unterschiede ergeben sich in der Langzeitstabilität. Die Katalysatornetze deaktivieren bei 10 Vol.-% Wasserstoffeintrittskonzentration (105 min). Außerdem kann die Probe nach einmaligem Einsatz nicht wieder reaktiviert werden. Die optische Begutachtung der Proben zeigt eine bläulich graue Veränderung der Oberfläche (Abb. 5.18). Diese lässt ebenfalls auf eine oxidative Veränderung der katalytischen Grenzfläche schließen.

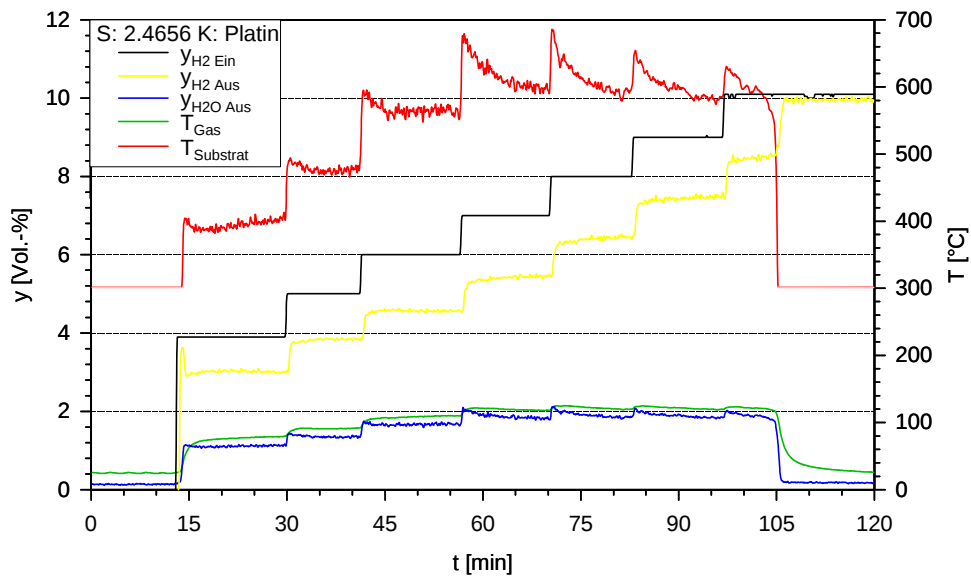


Abb. 5.17: Messprotokoll

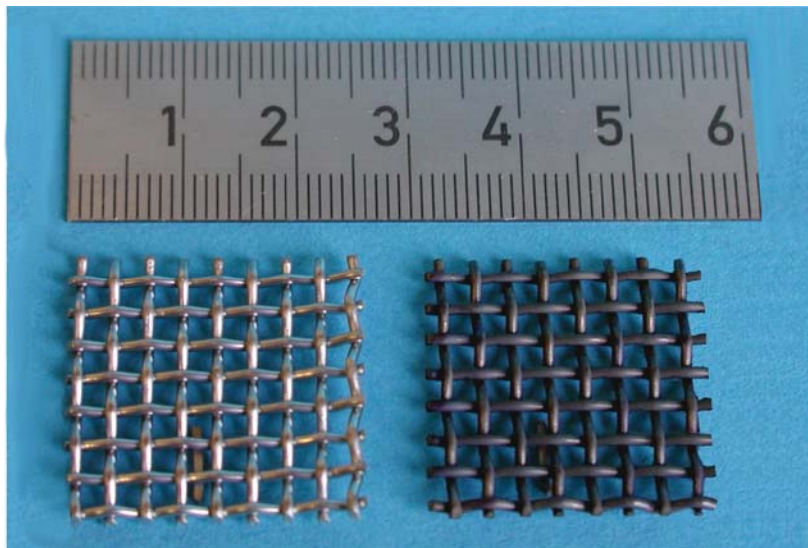


Abb. 5.18: Unbenutzte und benutzte Netzproben aus dem Werkstoff 2.4656

Aufgrund der Deaktivierung der Katalysatornetze während des Betriebs werden keine weiteren Untersuchungen mit diesem Trägermaterial durchgeführt.

5.3.3 Substratwerkstoff 1.4767

Die Netze aus dem Werkstoff 1.4767 wurden freundlicherweise von der Firma Gebr. Kufferath AG, Düren (GKD) für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Dieses Material wurde gewählt, da es geringe Mengen Mangan und kein Nickel enthält, dafür aber Aluminium. Somit kann der Einfluss dieser Materialien auf die katalytische Reaktion untersucht werden.

Abbildung 5.19 zeigt beispielhaft das Messprotokoll eines Experiments zur Wasserstoffoxidation der Probe NP04. Dieses verdeutlicht, dass Umsatzraten und Temperaturen bei einem am Kanaleintritt vorgegebenen Wasserstoffpartialdruck ebenfalls stabil sind. Die Kurven anderer, identisch beschichteter Proben zeigen nahezu gleiche Umsatzraten mit hoher Reproduzierbarkeit. Diese Proben entfalten ihre katalytische Aktivität bei Raumtemperatur und Wasserstoffeintrittskonzentrationen zwischen 2 Vol.-% und 4 Vol.-% in Abhängigkeit von der Belegungsmenge. Jedoch erhöht sich die Eduktumsetzung dieser Proben ab einer Wasserstoffkonzentration von 8 Vol.-% (140 min) auf etwa 95 %. Aufgrund der damit verbundenen sehr starken Erwärmung des Substrats kann der Versuch nur mit Wasserstoffkonzentrationen bis maximal 7 Vol.-% durchgeführt werden. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu Zündungen. Da diese Katalysatorkombination nicht deaktiviert wird, ist ein neuerliches Starten der Reaktion möglich. Auch nach mehrmaligem Durchlaufen der Testzyklen können die Aktivitätseigenschaften vollständig reproduziert werden.

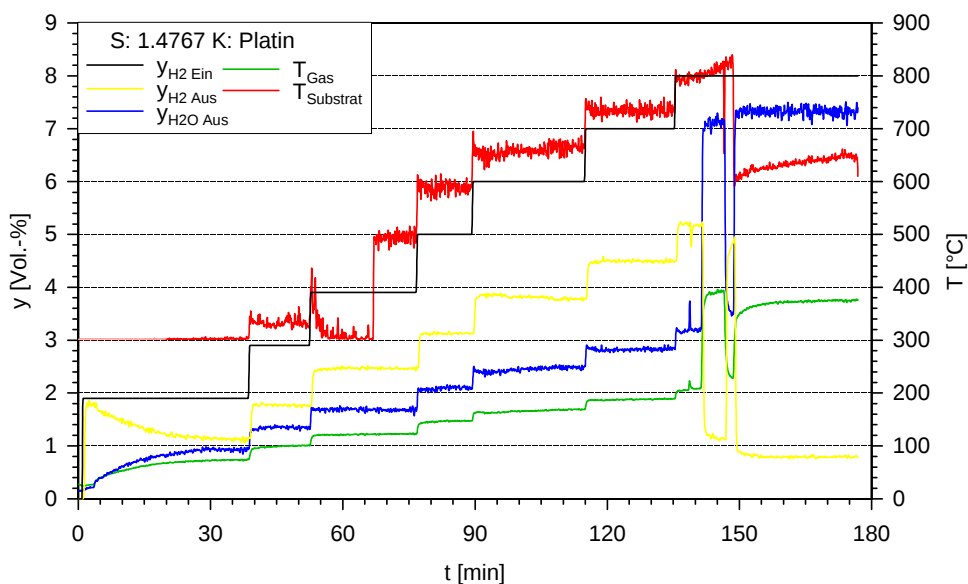


Abb. 5.19: Messprotokoll

Das Trägermaterial 1.4767 ist somit zur Herstellung von Rekombinator-Katalysatoren durchaus geeignet. Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen werden auch nach mehrmaligem Einsatz keine negativen Wechselwirkungen zwischen Trägeroberfläche und Platin-Beschichtung festgestellt. Die Oberflächenzusammensetzung dieses Werkstoffs hat demnach keinen negativen Einfluss auf den Mechanismus der katalysierten Wasserstoff-Oxidation.

Zur Ursachenanalyse der einzelnen Wechselwirkungen mit Hinblick auf die gewünschten positiven Eigenschaften dieses Materials werden umfangreiche Untersuchungen zur Zusammensetzung der verschiedenen Katalysator-Grenzflächen mittels XPS durchgeführt. Diese werden mit den entsprechenden Analyseergebnissen von Katalysatornetzen aus dem Werkstoff 1.4841 verglichen.

Für die Durchführung der Oberflächenanalyse werden die Proben zunächst mittels eines im Spektrographen integrierten Rasterelektronenmikroskops untersucht. Dazu wird eine repräsentative Stelle ausgewählt. Dieser Bereich wird zur Entfernung von adsorbierten Gasmolekülen mit Argonionen gesputtert. Abbildung 5.20 zeigt das Sekundärelektronenbild der Analysezone zur Bestimmung der Elementverteilung auf einer unbenutzten Probe aus dem Werkstoff 1.4767. Im Gegensatz zu den Platinbeschichtungen auf Substratwerkstoff 1.4841 sind bei diesem Trägermaterial die Durchmesser der abgeschiedenen hellen Platinstrukturen unterschiedlich groß. Neben ca. 3 µm großen Edelmetallknollen sind auch kleine ca. 200 nm große Platininseln zu finden. Ebenso auffällig stellt sich auch die Netzoberfläche dar, die im Vergleich zu den vorangegangenen Trägermetallen sehr porös und wellig ist. Diese Struktur ist auf die Vorbehandlung der Substrate zurückzuführen. Die verwendete Beize (HNO_3 und HF) ist somit ungeeignet. Sie wird durch eine Beize aus Schwefelsäure (H_2SO_4) ersetzt. Eine REM-Aufnahme eines mit Schwefelsäure gereinigten Strukturmaterials ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Diese zeigt eine nahezu glatte Netzoberfläche, wobei lediglich einige infolge des Ziehvorgangs hervorgerufene Riefen zu erkennen sind.

Die in diesem Oberflächenbereich mittels Auger-Spektroskopie ermittelten Elementverteilungen zeigt Abbildung 5.22. Die Auswertung der identifizierten Elemente erfolgt durch Visualisierung mittels unterschiedlicher Elementfärbungen. Jede dargestellte Oberflächenfärbung entspricht damit einem anderen Element.

Die Auswertung der Analyseergebnisse der unbenutzten Probe zeigt, dass sich an der unmittelbaren Grenzfläche nur die Elemente Platin (grün), Sauerstoff (blau) und Eisen (rot) befinden. Die ebenfalls im Trägermaterial enthaltenen Metalle Aluminium und Chrom können an der Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Wie aus dem Bild ebenfalls erkennbar ist, bestehen die knollenartigen Edelmetallstrukturen aus ele-

mentarem Platin, da die identifizierten Sauerstoffionen nur auf der Oberfläche des Trägermaterials detektiert werden können. Dass es sich bei dieser Sauerstoffverbindung um Eisenoxid handelt, zeigt die Überlagerung der Informationen der beiden Abbildungen. Da die optische Auswertung beider Abbildungen an denselben Stellen jeweils eine Blaufärbung (Sauerstoff) und eine Rotfärbung (Eisen) anzeigt, handelt es sich hierbei um Eisenoxid.

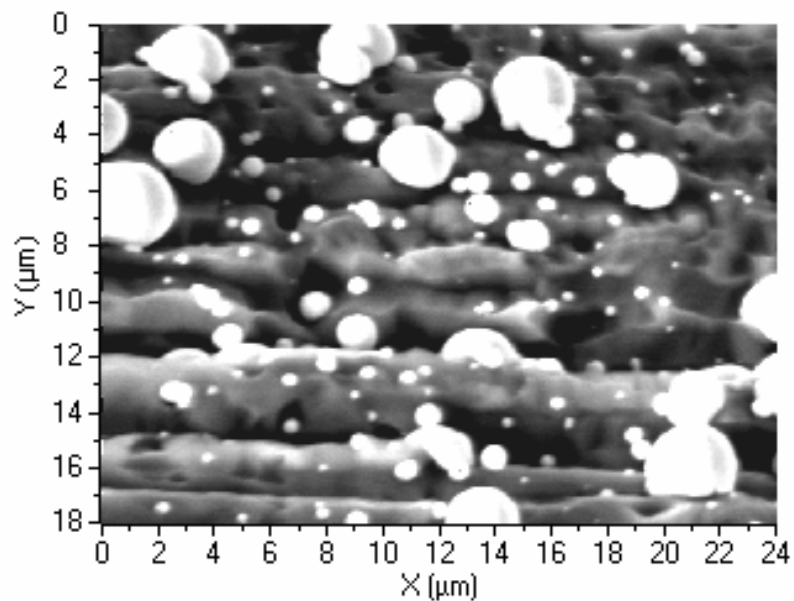


Abb. 5.20: REM-Aufnahme des unbenutzten Netzes NP04

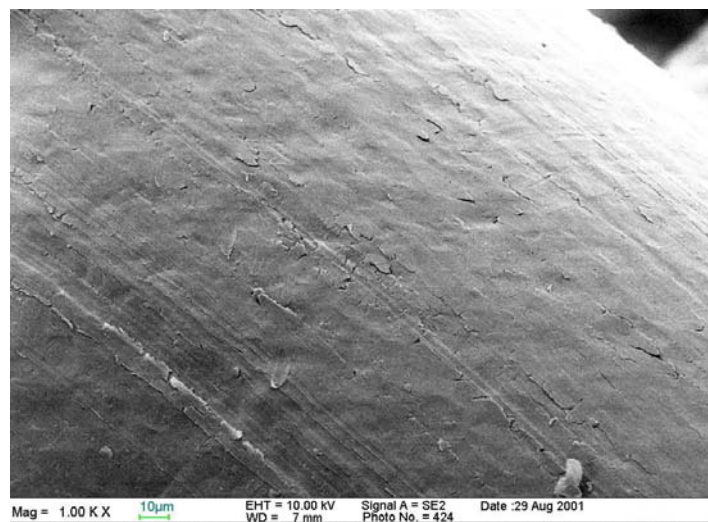


Abb. 5.21: REM-Aufnahme des mit H_2SO_4 gebeizten Netzes NP04

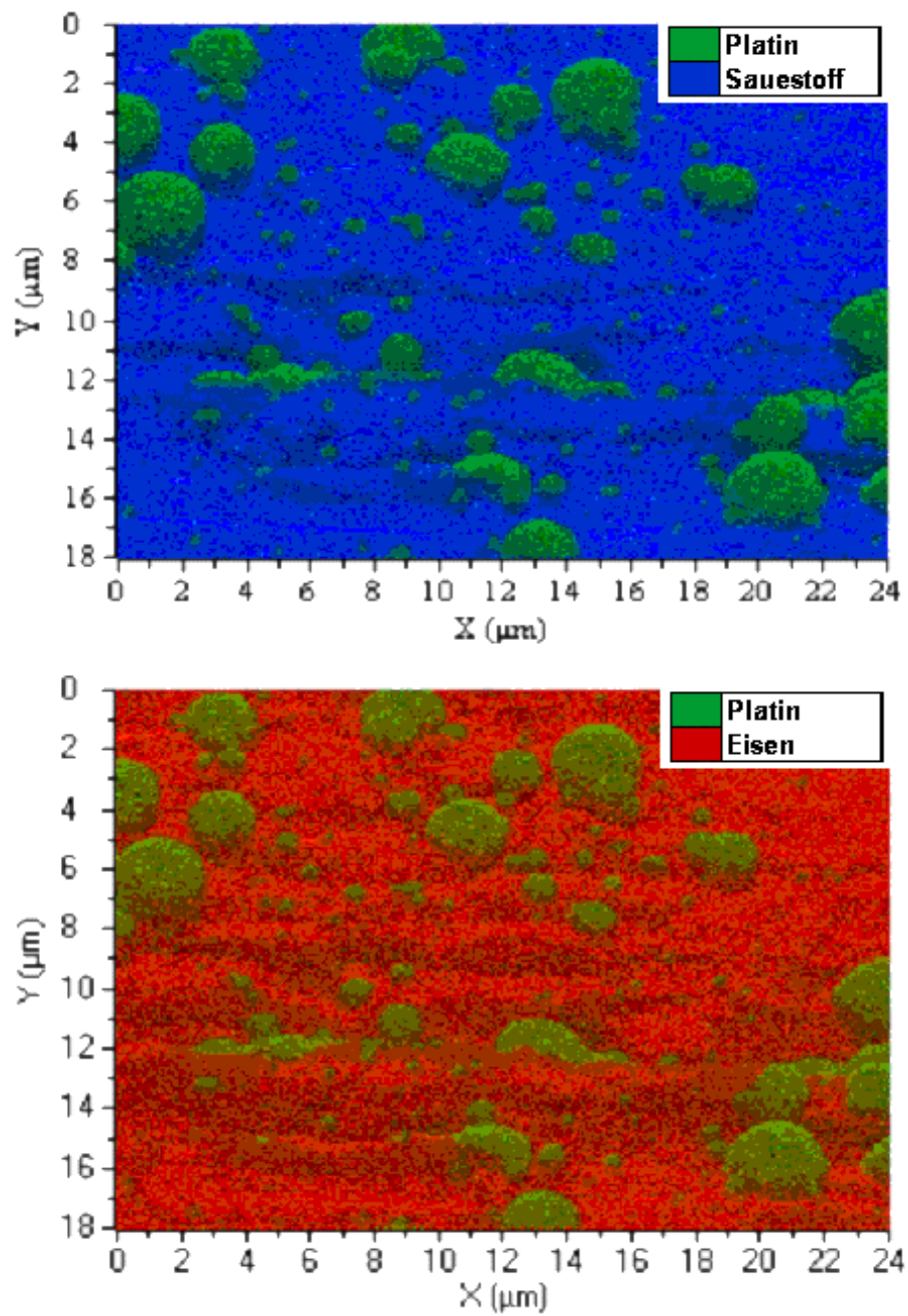


Abb. 5.22: Elementverteilung von Platin, Eisen und Sauerstoff des unbenutzten Katalysatornetzes NP04

Die REM-Aufnahme der Grenzfläche eines bereits getesteten Katalysatornetzes zeigt, dass sich das Platin nach der Aktivitätserprobung von einer runden knollenartigen Form in eine kantige, kristalline Form umgewandelt hat, Abbildung 5.23.

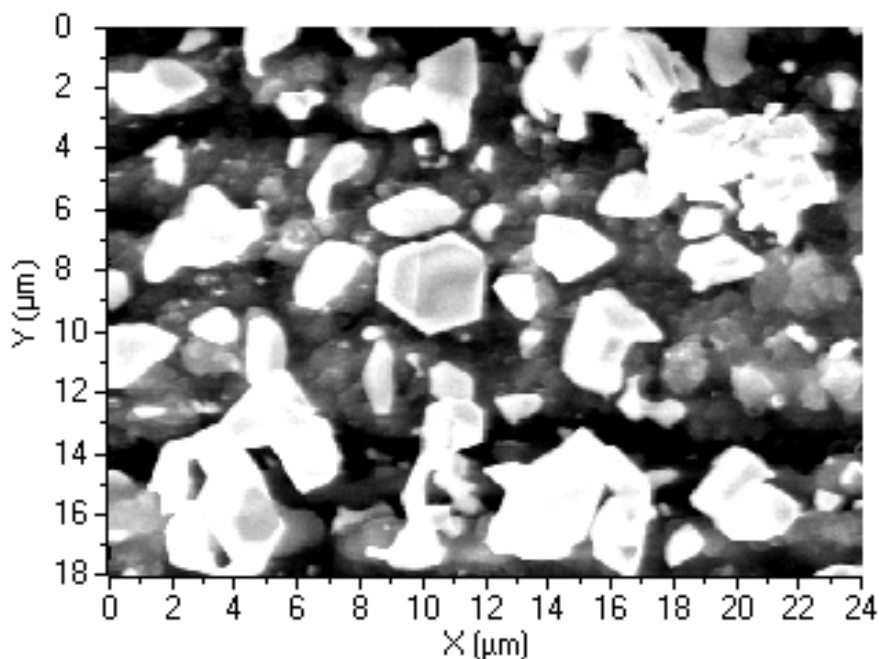


Abb. 5.23: REM-Aufnahme eines getesteten Netzes NP04

Die Oberflächenanalyse bestätigt das Ergebnis der REM-Aufnahme. Sie weist deutliche Unterschiede in der Elementverteilung gegenüber einem unbenutzten Netz auf (Abb. 5.24). Wie die XPS-Analyse zeigt, besteht die Oberfläche nach wie vor aus elementarem Platin (grün) und Sauerstoffionen (blau). Jedoch werden, abweichend von nicht aktivierten Proben, Aluminiumionen (rot) in Form von Al_2O_3 auf der unmittelbaren Grenzfläche detektiert. Weder das im ursprünglichen Trägermetall enthaltene Chrom, noch das auf der Oberfläche des unbenutzten Katalysatornetzes dominierende Eisen kann auf der Oberfläche der gebrauchten Probe nachgewiesen werden.

Demzufolge bewirken die hohen Temperaturen des Katalysatornetzes während der Aktivitätserprobung eine passivierende Anreicherung der Katalysatorgrenzfläche mit Aluminium in Form von Al_2O_3 . Da die Aktivität dieser Proben auch bei mehrmaligem Durchlaufen des Testzyklus unverändert bleibt, besitzt Aluminiumoxid offensichtlich keinen hemmenden Einfluss auf die katalytische Wasserstoffoxidation an Platin.

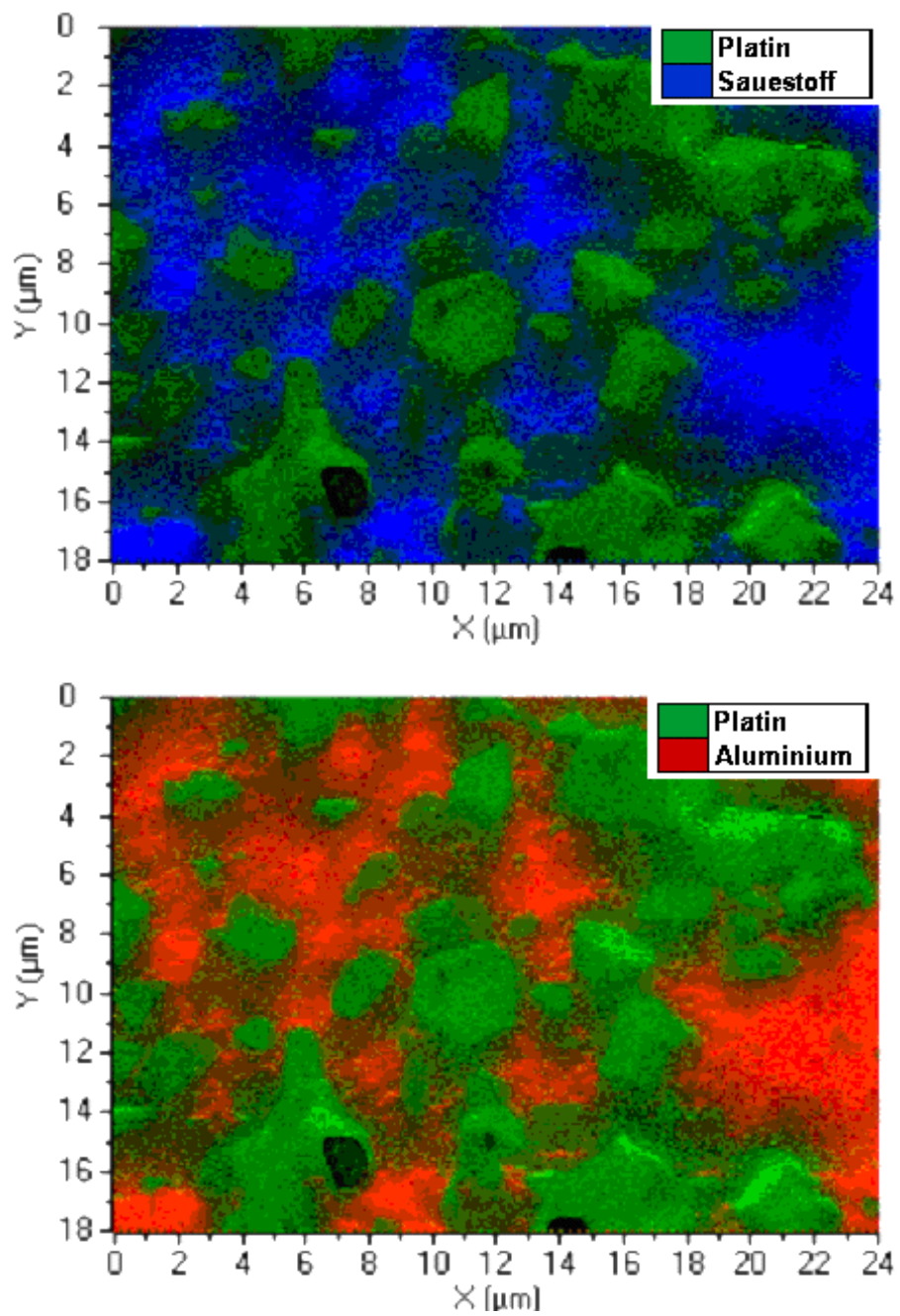


Abb. 5.24: Elementverteilung von Platin, Sauerstoff und Aluminium des benutzten Katalysatornetztes NP04

Die Versuche mit dem Netzwerkstoff 1.4767 haben gezeigt, dass dieses Material grundsätzlich zur Herstellung von Rekombinator-Katalysatoren geeignet ist. Die Umsatzraten sind stabil und reproduzierbar, und die Proben deaktivieren sich nicht. Zusammenfassend sind jedoch eine zu starke Eduktumsetzung und eine damit verbundene Zündung des Gasgemischs als Nachteile zu nennen.

5.3.4 Katalysatoren Palladium und Rhodium auf Substratmaterial 1.4767

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss unterschiedlicher Substratmaterialien auf Platin als Katalysator dargestellt. Im Folgenden erfolgt die Beschreibung der Effektivität dieser Werkstoffe in Kombination mit Palladium und Rhodium als Katalysatoren.

Wie in der Literatur beschrieben und in eigenen Messungen festgestellt, setzt Palladium Wasserstoff wirksam um. Sein Haften auf dem Trägerwerkstoff 1.4841 ist allerdings nur ungenügend. Eine stabilere Verbindung wird von der Werkstoffpaarung Palladium und Probenwerkstoff 1.4767 erwartet. Eine solche Probe wird katalytisch aktiv bei einer Wasserstoffkonzentration von 5 Vol.-% und einer Vorheizung des Gasgemischs auf 65°C (Abb. 5.25). Die Umsatzraten fallen auch ohne Vorheizen nicht. Die Probe ist auch bei Wasserstoffkonzentrationen von 0,75 Vol.-% aktiv (190 min). Erst bei einer Konzentration unterhalb von 0,5 Vol.-% findet keine Reaktion mehr statt (200 min). Die Probe deaktiviert sich nicht und kann somit erneut eingesetzt werden. Ab einer Wasserstoffkonzentration von 10 Vol.-% bis 11 Vol.-% entzündet sich das Gasgemisch (280 min). Die Zündung erfolgt reproduzierbar bei mehrmaligem Anfahren eines Arbeitspunktes zwischen 10 Vol.-% und 11 Vol.-% (305 min). Da auch bei dieser Werkstoffkombination der Katalysator nicht fest genug auf der Oberfläche haftet, wird Palladium auf diesem Substratmaterial nicht weiter verwendet.

Wie schon zuvor die Kombination Substratmaterial 1.4841/Rhodium ist auch die Paarung Substratwerkstoff 1.4767/Rhodium katalytisch inaktiv. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit Rhodium endgültig als Katalysator ausgeschlossen.

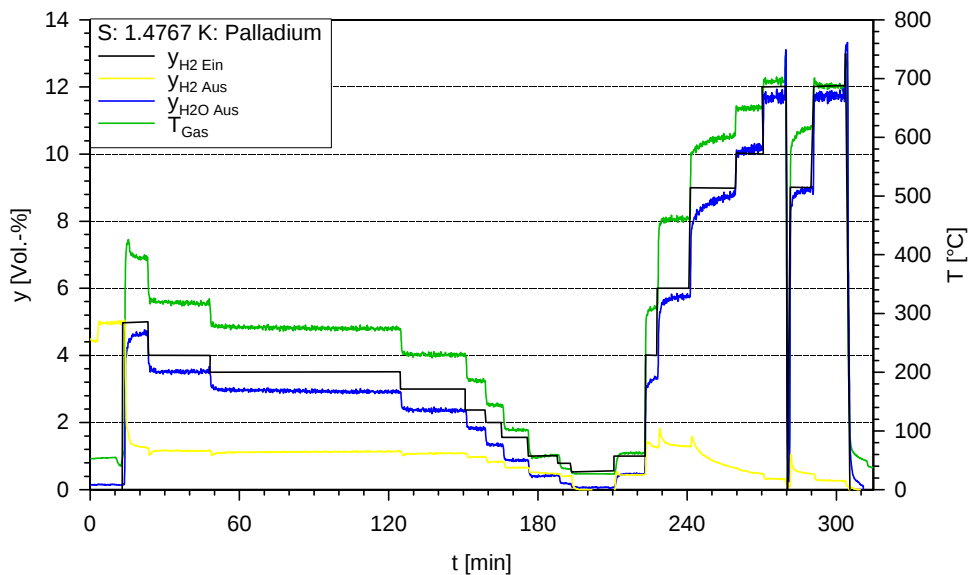


Abb. 5.25: Messprotokoll

5.3.5 Bewertung

Im Rahmen der Untersuchungen unterschiedlicher Substratmaterialien kann zusammenfassend festgestellt werden:

- Der Werkstoff 1.4841 ist grundsätzlich als Substrat für die Herstellung von Katalysatoren geeignet. Die gewünschte Umsatzbegrenzung der Netze wird erreicht. Es kommt nicht zu Gemischentzündungen, und die Umsatzraten sind stabil und reproduzierbar. Als Nachteile sind eine verzögerte katalytische Aktivität und die Deaktivierung der Proben nach dem Einsatz zu nennen.
- Der Substratwerkstoff 2.4656 eignet sich nicht für die Herstellung von Katalysatoren, da sich die Proben während des Betriebs deaktivieren.
- Die Untersuchungen der Proben aus dem Werkstoff 1.4767 zeigen die grundsätzliche Eignung des Materials für die Herstellung von Katalysatoren. Die Umsatzraten sind stabil und reproduzierbar, und die Proben deaktivieren sich nicht. Wasserstoff wird auch bei niedrigen Konzentrationen oxidiert. Als nachteilig ist die zu starke Eduktumsetzung und die damit verbundene Zündung des Gasgemisches zu nennen.

Aufgrund der positiven Ergebnisse für die Werkstoffe 1.4841 und 1.4767 werden diese für weiterführende Untersuchungen eingesetzt. Die durchgeführten Laborversuche bestätigen die Notwendigkeit von Messungen mit unterschiedlichen Unterschichten, mit denen der Einfluss auf das Umsatzvermögen platinierter Edelstahlträger untersucht werden soll. In Kapitel 5.4 werden die Untersuchungen mit Rhodium, Nickel, Silber, Kupfer und Aluminiumoxid als Unterschicht beschrieben.

5.4 Variationen metallischer und keramischer Unterschichten

In den vorangegangenen Messungen wurden die Wechselwirkungen zwischen komplexen Legierungen unterschiedlicher Substrate mit katalytischen Beschichtungen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die beobachteten katalytischen Vorgänge von sehr vielen Einflussgrößen abhängen. Da nur wenige Werkstoffkombinationen untersucht werden können, sind materialspezifische Beeinflussungen der Elemente untereinander häufig nicht eindeutig bestimmbar. Aus diesem Grund muss die Zahl möglicher Einflussparameter in Form weniger Reaktionspartner verringert werden. Daher werden im folgenden Kapitel Werkstoffe mit deutlich reduzierten Reaktionsmöglichkeiten in Form von Reinstoffproben beschrieben.

Da die katalytischen Vorgänge, wie bereits beschrieben, nur an der direkten Kontaktfläche zwischen Substrat und Katalysator ablaufen, lassen sich die Eigenschaften des Trägernetzes nach einer Beschichtung mit elementar vorliegenden Metallen vollständig verändern. So nimmt das Substratmaterial, das beispielsweise vollständig mit Kupfer beschichtet ist, nicht mehr an den katalytischen Vorgängen teil – für die Katalyse liegt eine reine Kupferoberfläche vor. Um diese Vermutung stützen zu können, werden Tests mit den beiden Netzwerkstoffen 1.4841 und 1.4767 durchgeführt. Eventuell auftretende Abweichungen in den Ergebnissen, beispielsweise bei hohen Temperaturen, würden wiederum zusätzliche Informationen bezüglich der Reaktionspotentiale liefern. Bei hohen Temperaturen können aus dem Substratwerkstoff Legierungselemente durch die Unterschicht an die Grenzfläche diffundieren. Nach Aufbringen der Unterschicht auf die Substrate werden diese mit dem eigentlichen Katalysator, hier Platin, beschichtet. Dieses Vorgehen ermöglicht die sofortige Messung der Wechselwirkungen. Damit sind Rückschlüsse auf spätere Legierungskonzepte oder Zusatzbeschichtungen möglich.

Zur Untersuchung des Einflusses von Trägernetzvorbeschichtungen auf die Umsatzaktivität werden metallische Unterschichten aus Rhodium, Kupfer, Silber und Nickel sowie keramische Unterschichten aus Aluminiumoxid hergestellt. Tabelle 5.3 zeigt die Zusammensetzung der einzelnen Elektrolysebäder und des Aluminium-Sols.

Aus den Untersuchungen am Substratwerkstoff 1.4841 (Kapitel 5.3.1) geht hervor, dass sich Mangan, obwohl nur in geringen Mengen im Material enthalten, an der Grenzschicht anreichert. Da es nicht gelang, einen Elektrolyten für die Vorbeschichtung mit Mangan herzustellen, der den Anforderungen gerecht wurde, konnten keine weiterführenden Untersuchungen zum Einfluss von Mangan auf die katalytische Umsetzung von Wasserstoff durchgeführt werden.

Elektrolyte/Sol	Zusammensetzung		
Kupfer (nach Blair/Graham [BLA74])	30 g/l Cu als CuCN	62 g/l KCN	38 g/l K ₂ CO ₃
Nickel [FIS60]	330 g/l NiSO ₄ · 6 H ₂ O	62 g/l NiCl ₂	38 g/l H ₃ BO ₃
Silber (nach Watts [BRO74])	30 g/l Ag als AgCN	40 g/l KCN	50 g/l K ₂ CO ₃
Rhodium (nach Hänsel [HÄN66])	10 g/l Rh als RH ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ O	50 ml H ₂ SO ₄	
Aluminium-Sol	30 g Böhmit-Pulver	6 ml 2 n HNO ₃	62 ml H ₂ O

Tab. 5.3: Zusammensetzung der Unterschicht-Elektrolyten und des Sols

Die Netzproben aus Material 1.4841 und 1.4767 werden mit Rhodium, Kupfer, Nickel oder Silber über einen Zeitraum von 20 min im Elektrolysebad beschichtet. Zur Beschichtung mit Aluminium werden die Netze in ein Aluminium-Sol getaucht und anschließend bei einer Temperatur von 550°C calziniert, so dass γ -Al₂O₃ entsteht. Die vorbeschichteten Proben werden platinisiert und anschließend untersucht, wobei besonders das Starten und der Umsatz von Interesse sind.

5.4.1 Rhodium

Die in Kapitel 5.2.3 dargestellten Untersuchungen zeigen, dass sich Rhodium nicht als Katalysator zur Wasserstoffoxidation eignet. Positive Wechselwirkungen von Rhodium mit katalytisch wirkenden Elementen wie Platin und Palladium können aber nicht ausgeschlossen werden. Die Netze werden für diese Untersuchungen mit den gleichen Parameterwerten, wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, beschichtet; lediglich die Beschichtungszeit wird auf 20 min erhöht.

Der Probenwerkstoff 1.4841 mit Platinkatalysator wird bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% und einer Gaseintrittstemperatur von ca. 95°C katalytisch aktiv (60 min), Abbildung 5.26. Wird die Gasheizung nach Erreichen des Betriebspunktes bei 4 Vol.-% Wasserstoff abgeschaltet, bleibt der Umsatz nahezu

konstant (120 min). Eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 5 Vol.-% führt jedoch zu einer instabilen Umsetzung des Wasserstoffs (160 min – 310 min). Auch eine Reduzierung der Wasserstoffkonzentration auf den Betriebspunkt von 4 Vol.-% (310 min – 320 min) führt nicht mehr zu stabilen Umsatzraten. Eine Erhöhung der Konzentration auf 6 Vol.-% (340 min) kann die Reaktion ebenfalls nicht stabilisieren. Die Ursache für die extreme Instabilität der Reaktion kann nicht ermittelt werden und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Netzwerkstoff 1.4767 mit Platin als Katalysator wird bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% und zusätzlichem Vorheizen des Gasgemischs (30 min) aktiv, Abbildung 5.25. Auch nach Deaktivierung der Heizung ist der Umsatz der Probe bei 4 Vol.-% stabil (40 min). Bei einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 5 Vol.-% bzw. 6 Vol.-% wird die Reaktionsrate instabil (50 min – 80 min). Eine Rückführung der Wasserstoffkonzentration auf 4 Vol.-% (80 min) führt wie bei dem Substratmaterial 1.4841 nicht zu stabilen Umsatzraten. Das Durchfahren eines großen Konzentrationsbereichs bis auf 7 Vol.-% kann die Reaktion nicht stabilisieren.

Der Substratwerkstoff 1.4841 mit Palladium entfaltet seine katalytische Aktivität bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% und ca. 95°C Gaseintrittstemperatur (60 min), Abbildung 5.28. Bei dieser Wasserstoffkonzentration wird die Umsetzung mit wachsender Versuchszeit instabil (60 min – 110 min). Auch bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 5 Vol.-% bzw. 6 Vol.-% (110 min und 170 min) kann die Reaktion nicht stabilisiert werden. Die gemessenen Umsatzraten sind dabei sehr gering. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Werkstoffkombination 1.4767/Rhodium/Palladium nicht untersucht, da davon ausgegangen werden kann, dass sich auch diese Proben nicht als brauchbar erweisen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Rhodium als Katalysator sowie als Unterschicht lassen den Schluss zu, dass Rhodium in beiden Fällen einen negativen Einfluss auf die Oxidation von Wasserstoff besitzt. Daher wird auch der Ansatz, Rhodium als Unterschicht zu verwenden, aufgegeben.

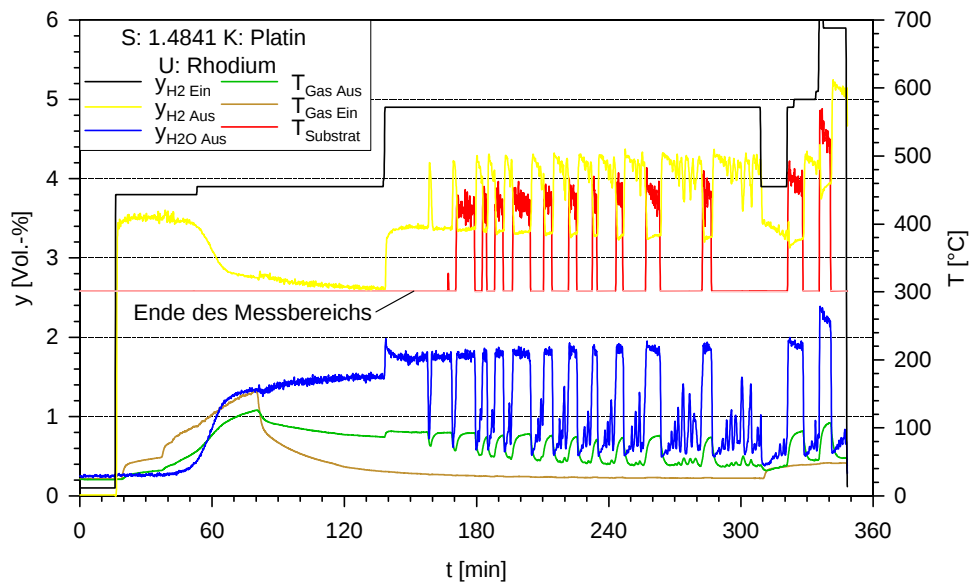


Abb. 5.26: Messprotokoll

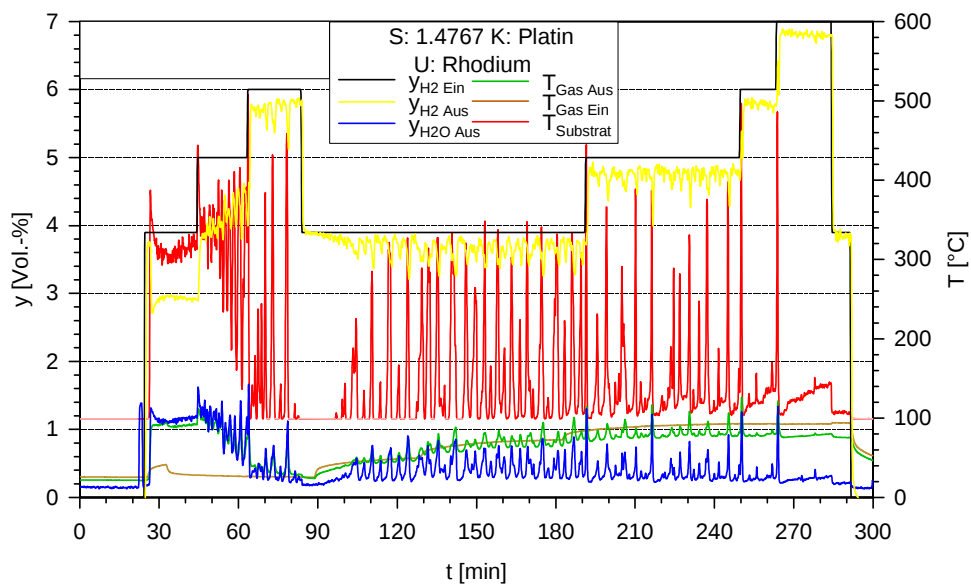


Abb. 5.27: Messprotokoll

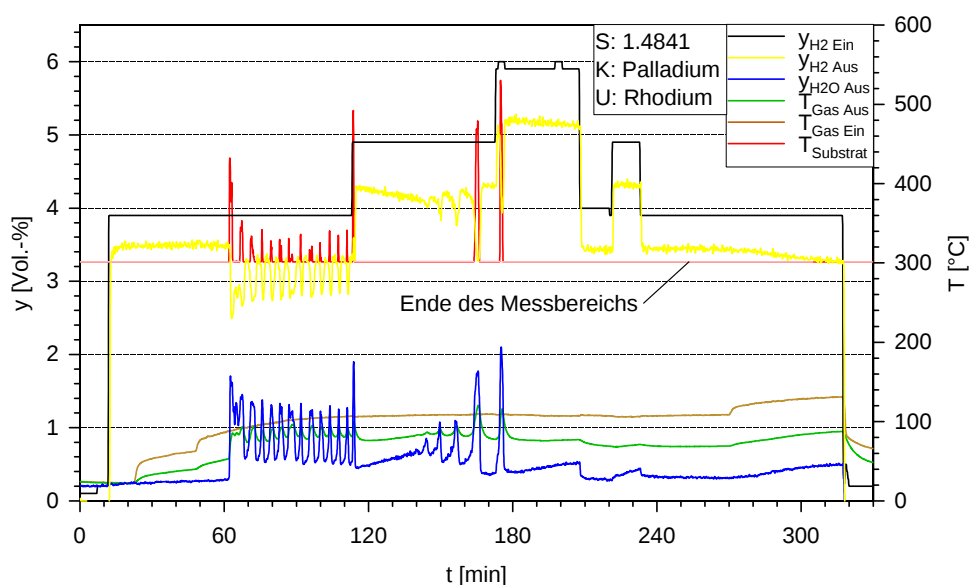


Abb. 5.28: Messprotokoll

5.4.2 Nickel

Aus den Untersuchungen der Substratwerkstoffe 1.4841 und 2.4656 geht bereits hervor, dass sich beide Materialien katalytisch deaktivieren (Kapitel 5.3). Netzwerkstoff 1.4841 besteht zu ca. 20 Gew.-%, der Werkstoff 2.4656 zu ca. 37 Gew.-% aus Nickel. Zum Test des unmittelbaren Einflusses von Nickel auf die katalytische Oxidation von Wasserstoff wird vor dem Aufbringen katalytischen Platins zuerst eine Nickelunterschicht aufgetragen. Für die elektrolytische Beschichtung mit Nickel wird als Anode ein Nickelblech verwendet. Die Badtemperatur beträgt 25°C, die Zellspannung liegt bei 1,2 V.

Zwei Messprotokolle von Netzproben mit Nickel als Unterschicht und Platin als katalytisch aktives Material sind in den Abbildungen 5.29 und 5.30 dargestellt.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die erste Werkstoffkombination bereits bei Raumtemperatur und einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% am Kanaleintritt aktiv wird (15 min), Abbildung 5.29. Bei dieser Wasserstoffkonzentration stellt sich eine stabile Reaktionsrate ein. Wird die Konzentration jedoch auf 5 Vol.-% erhöht (50 min – 85 min), beginnt die Rate unmittelbar stark zu schwanken. Eine weitere Erhöhung auf 6 Vol.-% (85 min – 175 min) führt nicht zu einer Stabilisierung des Umsatzes. Vielmehr ist eine katalytische Deaktivierung der Probe die Folge.

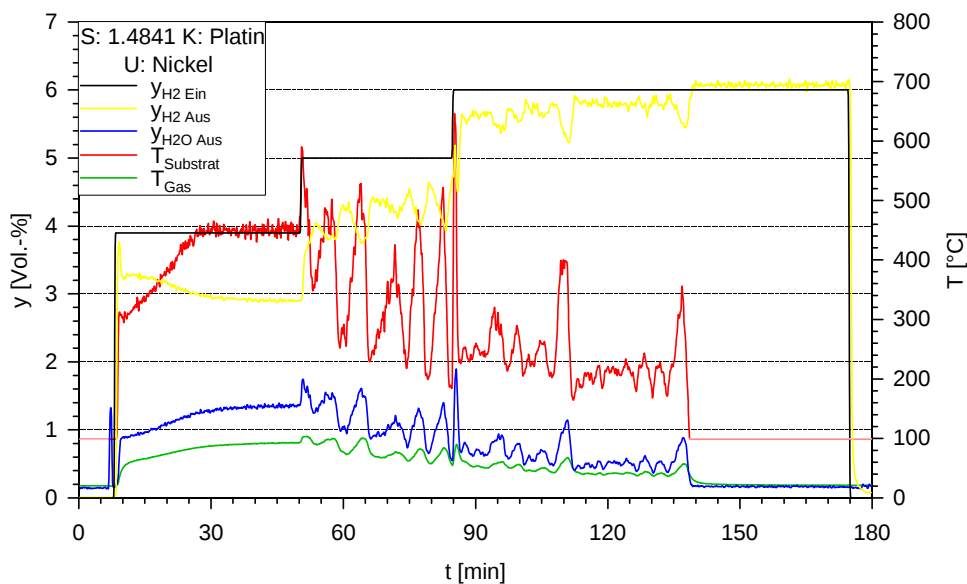


Abb. 5.29: Messprotokoll

Der Netzwerkstoff 1.4767 zeigt erst nach Vorheizen des Gaskgemischs auf eine Temperatur von ca. 110°C und bei einer Wasserstoffkonzentration von 6 Vol.-% eine stabile katalytische Reaktion (55 min – 95 min), Abbildung 5.30. Auch bei einer schrittweisen Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf bis zu 8 Vol.-% sind die Umsätze stabil. Wird eine Wasserstoffkonzentration von 9 Vol.-% erreicht bzw. überschritten, entzündet sich das Gaskgemisch (130 min). Nach dem Abkühlen der Probe und erneutem Anfahren des Betriebspunkts ist das Netz nur noch an wenigen Stellen katalytisch aktiv. Dies zeigt sich am Glühen einiger Stellen im Netz, während andere Stellen keine erhöhten Temperaturen aufweisen. Eine Aktivierung der gesamten Probenoberfläche lässt sich auch durch eine Erhöhung des Wasserstoffanteils nicht mehr erreichen.

Die an den Netzwerkstoffen 1.4841 und 1.4767 durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass Nickel bzw. Nickeloxid einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Platins besitzt. Bei Netzwerkstoff 1.4767 ist das späte Starten der Reaktion auf den Einfluss von Nickel zurückzuführen, da sich bei Proben ohne Vorbeschichtung direkt eine Reaktion einstellt, ohne dass das Gaskgemisch erwärmt werden muss.

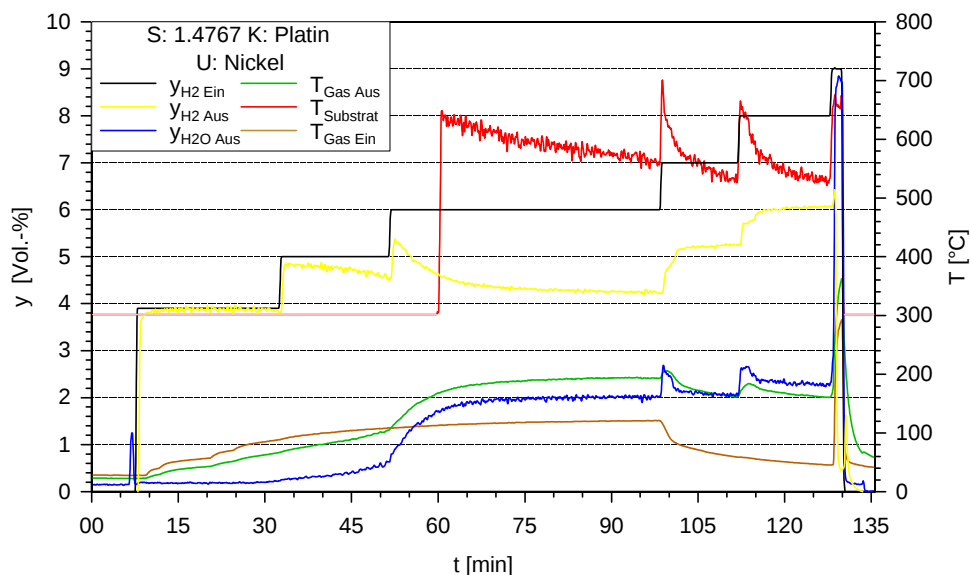


Abb. 5.30: Messprotokoll

Eine Zündung des Gasgemischs wird, wie auch bei den Proben aus Werkstoff 1.4767 ohne Unterschicht, beobachtet. Die Erkenntnisse aus der XPS-Analyse (Kapitel 5.3.3) legen die Vermutung nahe, dass auch hier das im Substratwerkstoff vorhandene Aluminium bei erhöhter Substrattemperatur an die Netzoberfläche diffundiert. Die Erkenntnis, dass Aluminium an der Grenzfläche als Voraussetzung für eine Zündung des Gasgemischs angesehen werden kann, unterstreicht diese Annahme. Trotz der Anwesenheit von Aluminium an der Oberfläche kann die Probe nicht vollständig reaktiviert werden. Die Diffusion von Aluminium führt für den vorliegenden Fall einer Nickelunterschicht also nicht zu einer Schutzschicht, die die Gifte (z. B. Nickeloxid) von der Grenzfläche isoliert.

5.4.3 Aluminiumoxid

Aus den XPS-Analysen von Substratwerkstoff 1.4767 geht hervor, dass sich während des Versuchs eine Aluminiumoxidschicht auf der Grenzfläche bildet (Kapitel 5.3.3). Zur vertieften Untersuchung des Einflusses dieser Schicht auf die Oxidation des Wasserstoffs werden im Weiteren die Substratwerkstoffe 1.4841 und 1.4767 vor dem Platinieren mit Aluminiumoxid überzogen.

Netzmaterial 1.4841 zeigt katalytische Aktivität bereits bei Raumtemperatur und einer Wasserstoffeintrittskonzentration von 4 Vol.-% (10 min), Abbildung 5.31. Bei dieser Wasserstoffkonzentration stellt sich eine stabile Reaktionsrate ein. Wird die Wasser-

stoffkonzentration schrittweise auf 7 Vol.-% (80 min) erhöht, bleibt die Reaktionsrate ebenfalls stabil. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 8 Vol.-% wird das Gasgemisch gezündet (90 min). Wird die Probe bei gleichzeitigem Vorwärmen des Gemisches auf 70°C erneut mit 4 Vol.-% Wasserstoff beaufschlagt, kann sie reaktiviert werden (280 min). Wasserstoff wird auch bei Konzentrationen von 3 Vol.-% umgesetzt (390 min). Erst unterhalb einer Konzentration von 2 Vol.-% findet keine Reaktion mehr statt (430 min).

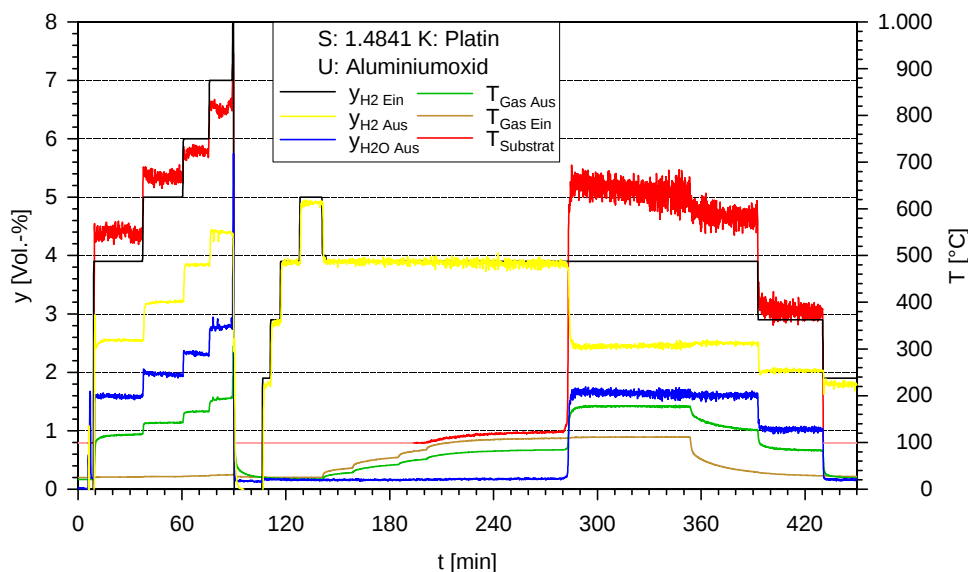


Abb. 5.31: Messprotokoll

Beim Substratwerkstoff 1.4767 beginnt die katalytische Reaktion ohne Vorheizen des Gasgemisches bei Wasserstoffkonzentrationen von 4 Vol.-% (10 min), Abbildung 5.32. So werden bei schrittweiser Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bis 7 Vol.-% stationäre Umsatzraten beobachtet. Die Zündung des Gasgemisches wird bei einer Wasserstoffkonzentration von 8 Vol.-% ausgelöst (100 min). Wird der Versuch nach vollständiger Abkühlung der Probe wiederholt, zeigt sich bei erneutem Einsatz, dass die Reaktion bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% erst nach Vorheizen auf 75°C starten kann (160 min). Bei Absenken der Wasserstoffkonzentration bleibt das Netz noch in einem Arbeitspunkt von 2 Vol.-% mit stabilen Umsatzraten aktiv (210 min). Erst bei Erreichen einer Grenze von 1,5 Vol.-% Wasserstoff (230 min) wird es inaktiv. Die Probe kann anschließend bei Konzentrationen um 4 Vol.-% und trotz Vorheizen auf 100°C nicht mehr aktiviert werden (300 min – 340 min). Erst bei einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 5 Vol.-% setzt die Reaktion erneut ein

(340 min). Die Umsätze sind stabil. Ab einer Wasserstoffkonzentrationen von 8 Vol.-% kommt es wieder zur Gemischzündung (410 min).

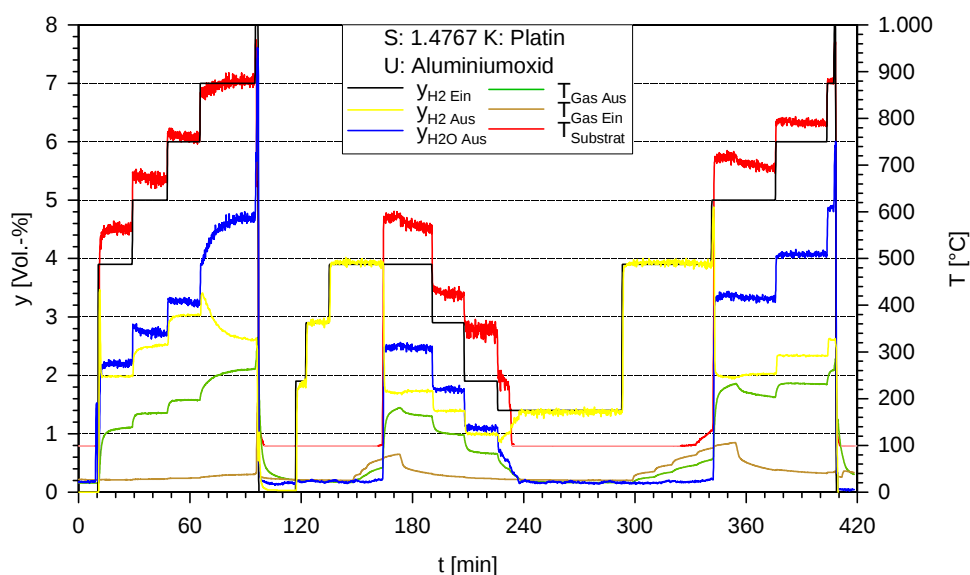


Abb. 5.32: Messprotokoll

Die in diesem Kapitel dokumentierten Versuche an Aluminiumoxidunterschichten lassen den Schluss zu, dass Aluminiumoxid einen positiven Einfluss auf die katalytische Oxidation des Wasserstoffs hat. Dies verdeutlichen besonders die Versuche mit dem Substratmaterial 1.4841, das ohne diese Unterschicht nach Beenden des Versuchs nicht mehr aktiviert werden konnte (Kapitel 5.2.1 und 5.3.1). Im Gegensatz hierzu zeigen die Versuche mit Aluminiumoxid als Unterschicht, dass die Proben nun nicht mehr deaktivieren. Damit ist die Folgerung erlaubt, dass Aluminiumoxid ein Promotor für die katalytische Oxidation des Wasserstoffs ist und als Schutzschicht dient. Somit können Gifte, die im Substratmaterial enthalten sind, nicht in ausreichender Menge an die Oberfläche diffundieren und die Katalyse behindern. Die dünne Schutzschicht ist mechanisch und thermisch stabil. Die Versuchszeiten sind zwar relativ kurz in Bezug auf einen Einsatz im Containment, dafür sind die Temperaturen mit bis zu 800°C während dieser kurzen Zeit sehr hoch. Im Containment liegen sie hingegen bei ca. 30°C. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, nimmt aber meistens erst bei höheren Temperaturen merkbare Werte an [DOM87], so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei den Versuchen genügend Zeit für eine Diffusion von Giften zur Verfügung steht. Diese Vermutung wird durch die Untersuchungen an einer Nickelunterschicht (Kapitel 5.4.2) bestätigt.

5.4.4 Kupfer

Kupfer findet in modernen Katalysatoren Verwendung. Es besitzt bei anderen als den hier untersuchten Reaktionen ein hohes katalytisches Potential. Zur Untersuchung seines Einflusses auf den Prozess der katalytischen Wasserstoffoxidation werden die Netzwerkstoffe 1.4841 und 1.4767 verwendet. Vor dem Platinieren werden sie zunächst verkupfert. Für diese Beschichtung wird die Badtemperatur auf 60°C eingestellt. Als Anode dient ein Kupferblech. Es wird eine Beschichtungszeit von 10 min bei einer Spannung von 0,4 V eingestellt.

Wie dem Messprotokoll zu entnehmen ist, weist das Netzmaterial 1.4841 eine nur geringe katalytische Aktivität bei 4 Vol.-% Eintrittskonzentration des Wasserstoffs und bei Temperaturen unterhalb von 50°C auf (30 min), Abbildung 5.33. Als nachteilig wird angesehen, dass sich keine stationären Bedingungen einstellen und der katalytische Prozess nach ca. 120 min nachlässt. Selbst eine Erhöhung der Wasserstoffeintrittskonzentration auf 5 Vol.-% führt nur zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Umsatzrate (150 min) mit anschließendem schnellem Abfall. Wird der Wasserstoffanteil nach ca. 170 min auf 4 Vol.-% gesenkt, stellt sich eine Stabilisierung ein. Eine erneute Erhöhung der Wasserstoffkonzentration nach ca. 280 min führt nicht zu höheren Umsätzen, sondern zu einer Deaktivierung der Probe.

Das Netzmaterial 1.4767 weist ebenfalls nur eine geringe katalytische Aktivität bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% auf (10 min), Abbildung 5.34. Wird die Wasserstoffkonzentration auf 5 Vol.-% (30 min) erhöht, sinkt die Umsatzrate stetig, bis kein Umsatz mehr erfolgt. Auch höhere Wasserstoffkonzentrationen führen zu keiner Reaktivierung der Probe.

Auch diese Messergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass Kupfer, obwohl nur als Unterschicht verwendet, die Oxidation von Wasserstoff hemmt, also ein Katalysatorgift ist.

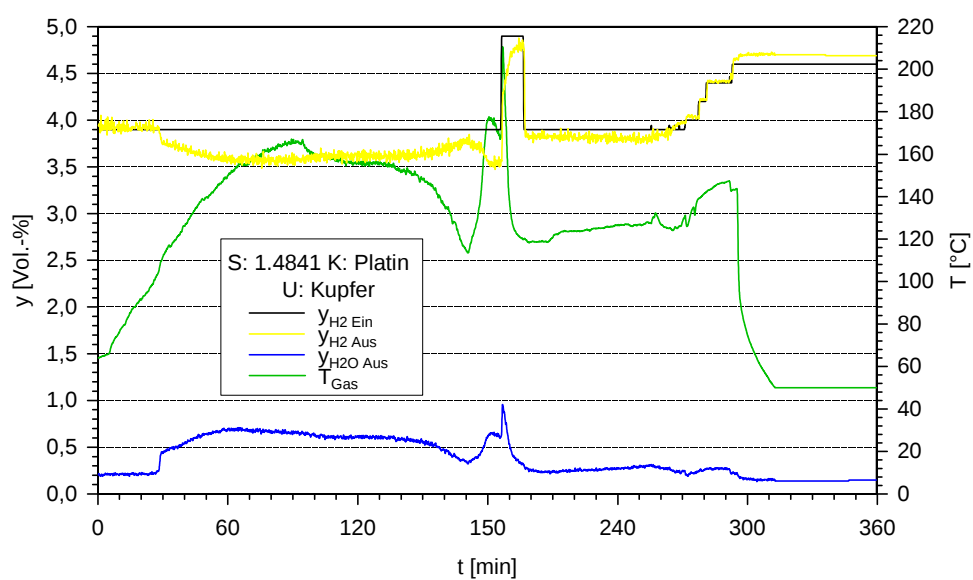


Abb. 5.33: Messprotokoll

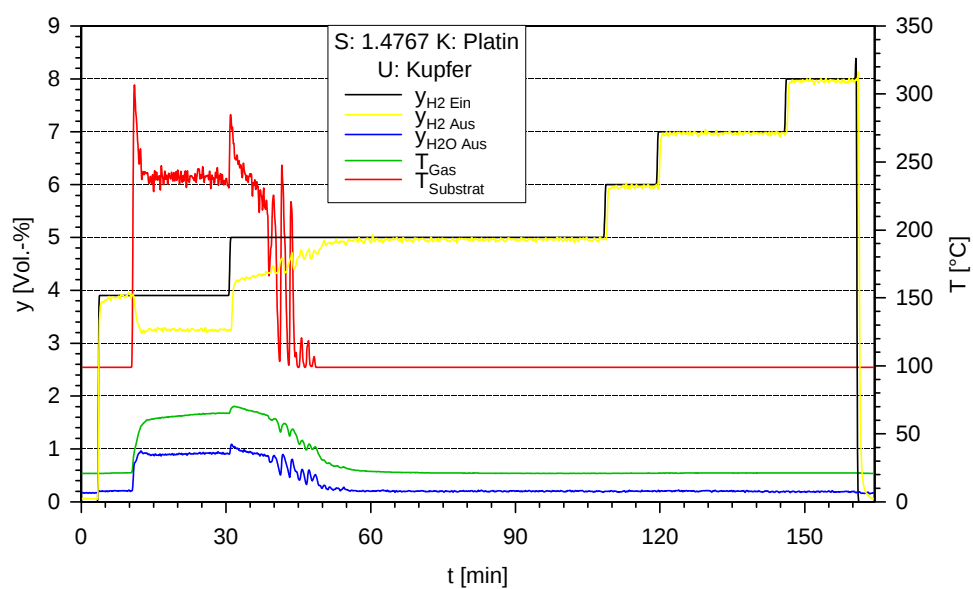


Abb. 5.34: Messprotokoll

5.4.5 Silber

Die Unterschicht aus Silber wird ebenfalls elektrolytisch auf den Proben aus den Werkstoffen 1.4841 und 1.4767 aufgetragen. Zu diesem Zweck wird als Anode ein Blech aus Inconel (Nickelbasislegierung) benutzt. Die Badtemperatur beträgt 25°C; die Zellspannung wird auf 1,9 V eingestellt.

Trotz einer Gastemperatur von 120°C und einem Wasserstoffanteil von 5 Vol.-% kommt es bei den ersten Proben (1.4841) zu keiner Reaktion. Lediglich die Kombination 1.4767/Platin ruft geringfügige Reaktionen hervor, Abbildung 5.35. Die Reaktion setzt bei 4 Vol.-% Wasserstoffkonzentration nur vereinzelt kurzzeitig ein (20 min). Selbst weiteres Vorheizen des Gasgemischs (ab 80 min) kann nicht verhindern, dass die Reaktion vollständig zum Erliegen kommt. Silber wirkt offensichtlich ebenso wie Kupfer als Katalysatorgift.

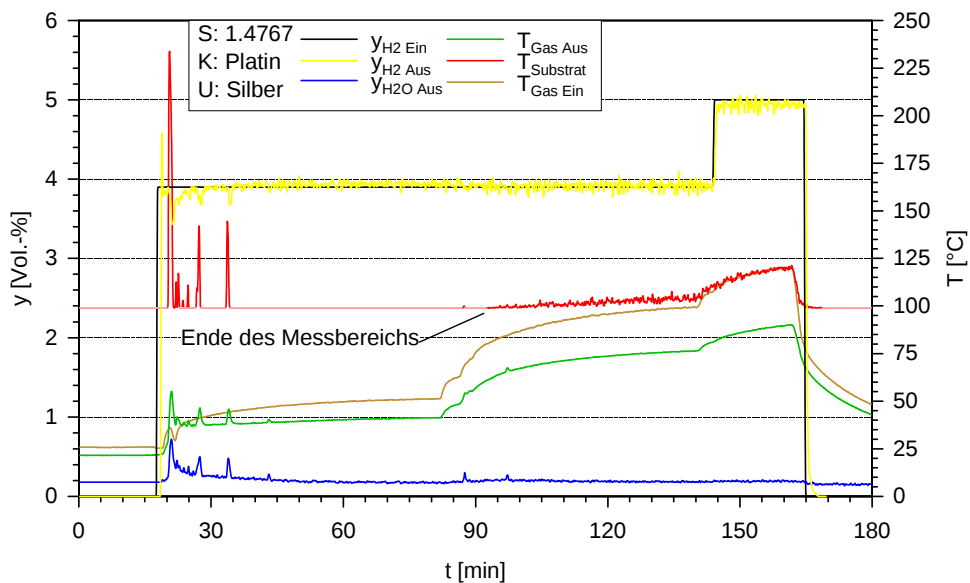


Abb. 5.35: Messprotokoll

5.4.6 Bewertung

Zusammenfassend wird festgestellt:

- Rhodium, Kupfer und Silber sind Gifte für die katalytische Rekombinationsreaktion und somit als Unterschicht nicht geeignet.

- Nickel hemmt bzw. behindert die Reaktion und eignet sich somit ebenso wenig als Unterschicht.
- Aluminium bewirkt ein rasches Starten der Reaktion und stabile Umsatzraten. Daher ist es als Unter- bzw. Schutzschicht geeignet. Weiterhin kommen mit Aluminium legierte Stähle als Substratmaterial für die Oxidation von Wasserstoff in Frage.

Umsatzstabilität wie auch Aktivieren der katalytischen Reaktion hängen im Wesentlichen von einer richtigen Kombination aus Trägermaterial und Katalysator ab. Substrate, die für die katalytische Rekombination von Wasserstoff benutzt werden, sollten demnach weder Kupfer, Rhodium, Nickel noch Silber enthalten. Des Weiteren ist eine aufgebrachte Schutzschicht, die das Diffundieren solcher Gifte an die Oberfläche verhindern soll, nur zu Beginn der Reaktion hilfreich, da im Laufe der Zeit bei erhöhten Temperaturen diese Katalysatorgifte trotzdem an die Oberfläche diffundieren und dort deaktivierend wirken können.

5.5 Einfluss der Katalysatormenge auf die Reaktion und auf die Reaktionsmechanismen

5.5.1 Variation der abgeschiedenen Katalysatormenge

Die die Oberflächenstruktur der Katalysatoroberflächen charakterisierenden Größen, wie die Katalysatorgrenzflächengröße und Keimbelegungsichte, lassen sich durch die Wahl der Beschichtungsparameter variieren (Abb. 3.6). Folglich ist zu erwarten, dass mittels Variation der Oberflächencharakteristik die katalytische Aktivität beeinflusst werden kann.

Die Substratwerkstoffe 1.4841 und 1.4767 werden mit unterschiedlichen Platinmengen bei konstantem Elektrolysestrom beschichtet mit dem Ziel, die Abhängigkeit der Umsatzraten von der Katalysatormenge zu bestimmen. Da die abgeschiedene Platinmenge proportional zu der Beschichtungszeit und somit zu den übertragenen Elektronen ist, wird diese Größe im Folgenden nicht auf die Zeit, sondern auf die Zahl der übertragenen Elektronen in Coulomb pro Oberfläche der Proben [C/dm^2] bezogen. Es wurden folgende Werte gewählt: 67,38; 33,35; 16,07; 8,03; 4,27 und 2,10 C/dm^2 .

Der Einfluss der Beschichtungsmenge auf die katalytische Reaktion ist in den Abbildungen 5.36, 5.38 und 5.40 zu erkennen. Hier sind für die drei Netzgeometrien NP01, NP03 und NP06 aus dem Netzwerkstoff 1.4841 die Wasserstoffumsatzraten

als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks aufgetragen. Parameter ist die Platin-Belegungsmenge, ausgedrückt in C/dm^2 .

	NP03		NP01	NP06	NP04
$[\text{C/dm}^2]$	[min]	[C]	[C]	[C]	[C]
67,38	8	9,73	6,19	7,18	6,58
33,35	4	4,82	3,06	3,56	3,26
16,07	2	2,40	1,47	1,77	1,62
8,03	1	1,23	0,78	0,91	
4,27				0,46	
2,10				0,22	

Tab. 5.4: Abgeschiedene Platinmenge

Die Streuung der Messwerte, die verdeutlicht, dass die Herstellung gleichmäßiger Beschichtungen sehr schwierig ist, lässt keine quantitativen Aussagen über den Zusammenhang zwischen Belegungsmenge und Umsatzverhalten zu. Die Tendenzen sind allerdings eindeutig zu erkennen.

Abbildung 5.36 zeigt die mit der Probe NP03 gemessenen Reaktionsraten. Bis zu einem Wasserstoffpartialdruck von ca. 90 mbar steigen die Umsatzraten aller Proben an. Die Proben mit den höchsten Beschichtungsmengen weisen auch die höchsten Umsätze auf. Diese setzen den Wasserstoff bis zu einem Partialdruck von 180 mbar um. Wird der Wasserstoffanteil weiter erhöht, ist keine Reaktion mehr zu erkennen. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion steht an den aktiven Zentren nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung (Kapitel 5.5.1), somit benötigt die katalytische Reaktion mehr Energie als sie selbst erzeugen kann. Das Abfallen der Reaktionsrate setzt bei der nächst geringeren Beschichtung bereits bei ca. 140 mbar ein. Bei weiterer Verringerung der Beschichtungsmenge ($16,07 \text{ C/dm}^2$) fällt der Umsatz schon ab 90 mbar stark ab. Die Reaktion setzt bei der Probe mit der niedrigsten Beschichtungsmenge ($8,03 \text{ C/dm}^2$) bereits bei Partialdrücken oberhalb 90 mbar aus. Wird der Platinanteil auf der Oberfläche weiter verringert, zeigen die Proben keine stabile Reaktion mehr, siehe Messprotokoll (Abb. 3.35). Der Wasserstoffumsatz beginnt in diesem Fall nach Vorheizen des Gasgemischs auf 90°C (40 min). Bei der eingestellten Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% bleiben die Umsätze nicht stabil. Die Proben verlieren ihre Aktivität bereits nach einer Zeit von etwa 4 min (45 min). Sie bleiben auch nach erneutem Heizen des Gases (65 min – 85 min) inaktiv.

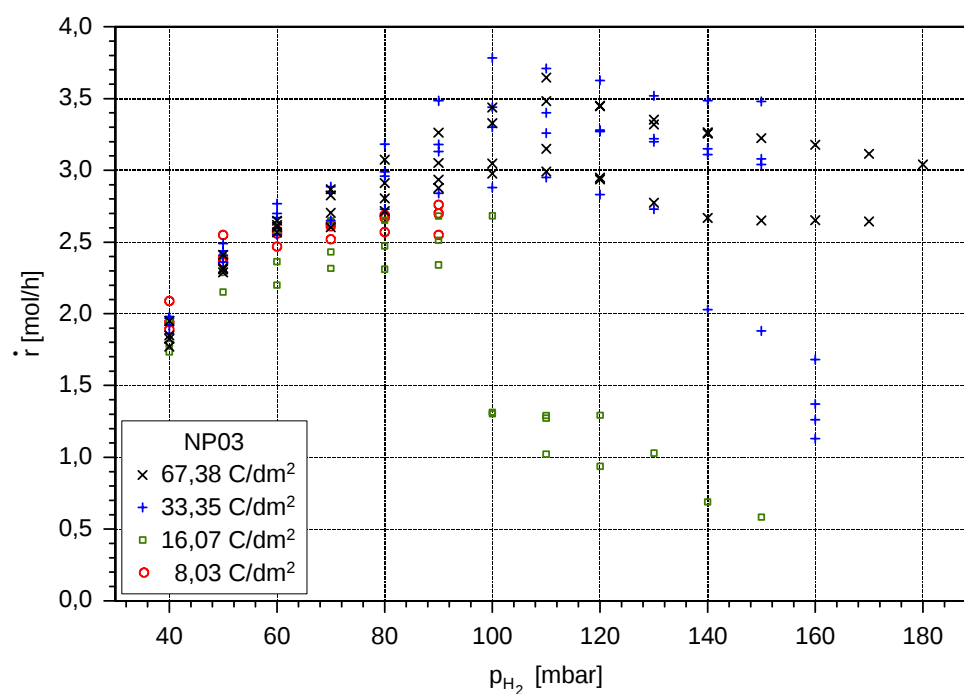


Abb. 5.36: Umsatzraten unterschiedlich beschichteter Netze

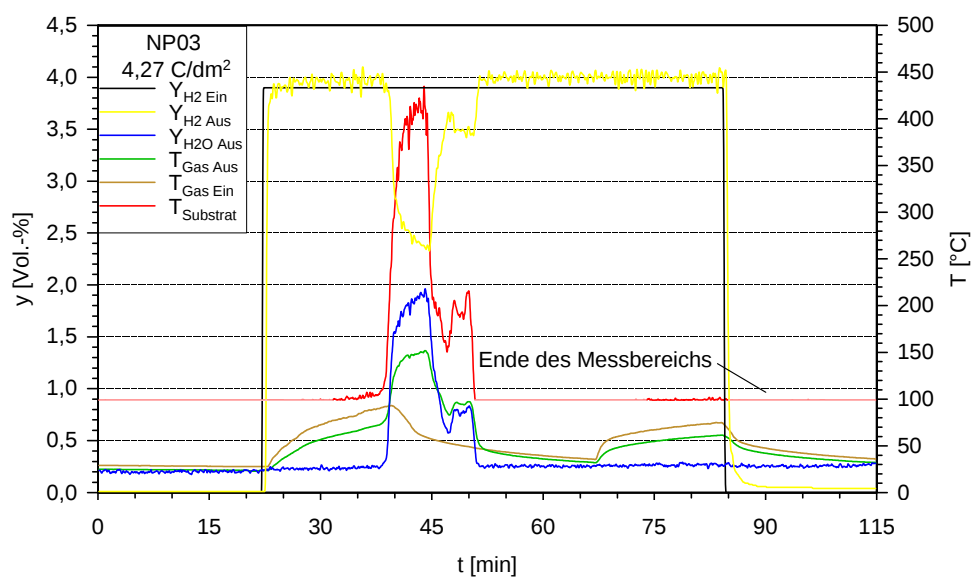


Abb. 5.37: Messprotokoll

Ebenso wie bei der Netzgeometrie NP03 setzen auch bei den Proben NP01 die Umsätze bei verschiedenen Konzentrationen aus (Abb. 5.38). Die Proben mit der höchsten Belegungsmenge ($67,38 \text{ C/dm}^2$) setzen dabei den Wasserstoff bis zu einem Partialdruck von 150 mbar um. Insgesamt ist der Konzentrationsbereich, in dem die Reaktion stattfinden kann, kleiner als zuvor. Bei dieser Netzgeometrie kommt es bereits bei Elektronendichten von $8,03 \text{ C/dm}^2$ zu instabilen Umsätzen (Abb. 5.39). Die Reaktion setzt hier bei einer Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% ohne Vorheizen des Gasgemischs (28 min) ein. Sie bleibt jedoch nicht stabil. Selbst nach Vorheizen des Gasgemischs ist keine Reaktivierung der Reaktion mehr möglich (70 min - 100 min).

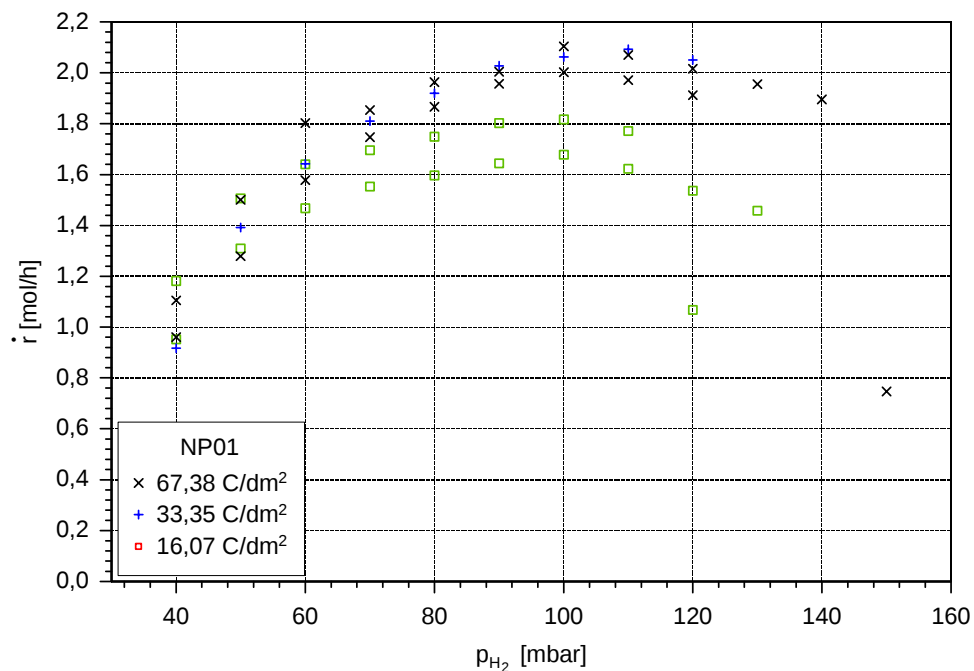


Abb. 5.38: Umsatzraten unterschiedlich beschichteter Netze

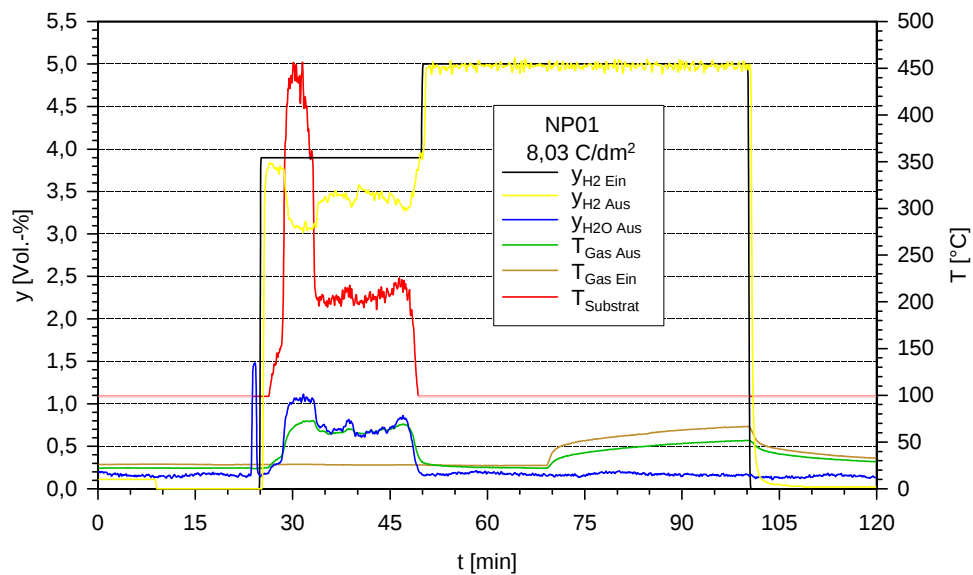


Abb. 5.39: Messprotokoll

Auch die Netzproben NP06 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die zuvor beschriebenen Netze NP03 und NP01 (Abb. 5.40). Bei einigen Proben mit der höchsten Elektronendichte von $67,38 \text{ C/dm}^2$ ist der Anstieg der Raten, wie bei den mit Washcoat beschichteten Netzen, mit dem Partialdruck linear. Hier wird das Gasgemisch ab 90 mbar Partialdruck gezündet (Abb. 5.41). Erst bei einer Beschichtung von $2,10 \text{ C/dm}^2$ setzen die Netze den Wasserstoff nicht mehr stabil um (Abb. 5.42). Die erneute Aktivierung der Netzprobe NP06 (110 min) legt die Vermutung nahe, dass zum Deaktivieren der Probe über eine längere Zeit höhere Temperaturen benötigt werden, damit sich entweder Mangan an der Grenzschicht anreichern oder sich genügend Nickeloxid bilden kann, die als Gifte wirken.

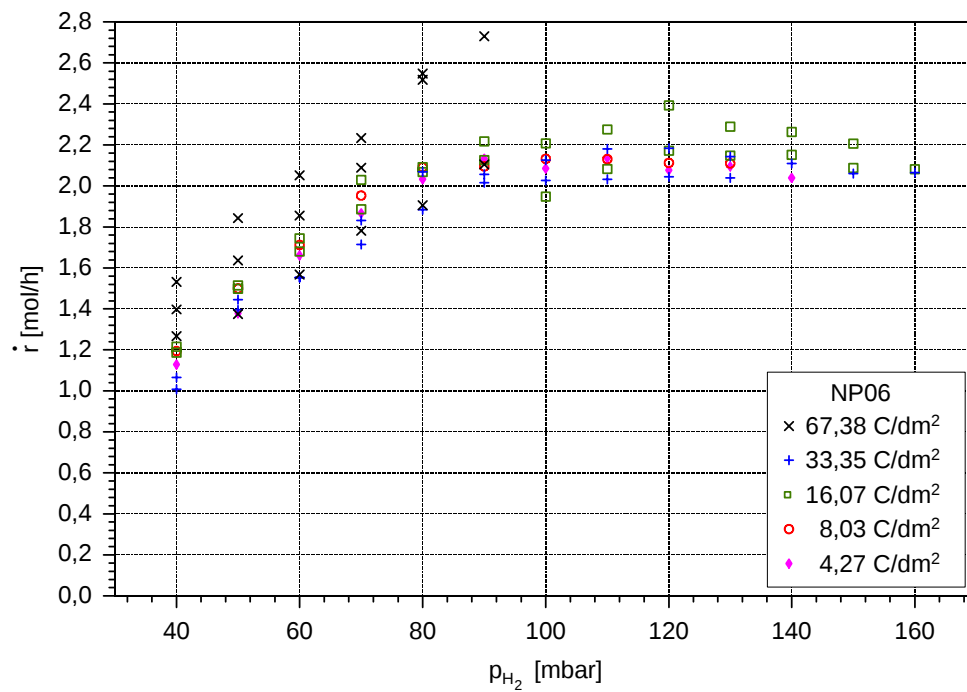


Abb. 5.40: Umsatzraten unterschiedlich beschichteter Netze

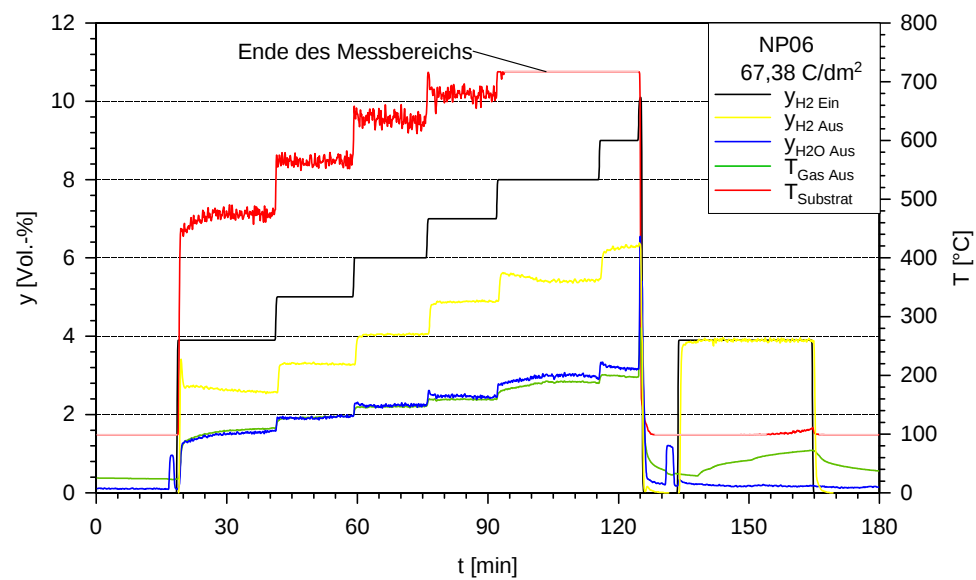


Abb. 5.41: Messprotokoll

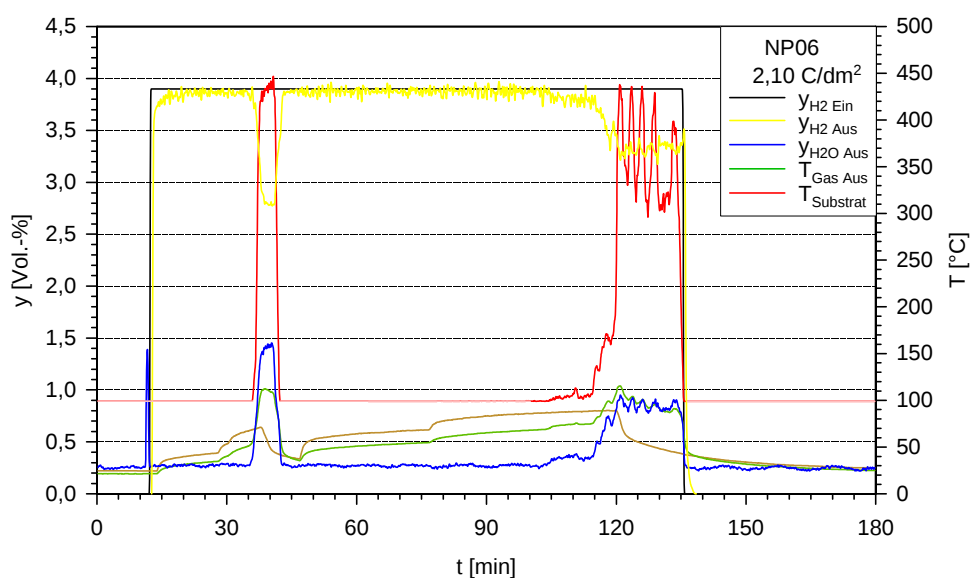


Abb. 5.42: Messprotokoll

Abbildung 5.43 zeigt die Raten der Netze aus Werkstoff 1.4767 (NP04) für verschiedene Belegungsmengen. Diese Proben weisen ein ähnliches Verhalten wie die Netze aus dem Werkstoff 1.4841 auf. Die Proben, die mit Belegungsmengen von $67,38 \text{ C/dm}^2$ beschichtet werden, zünden das Gemisch ab einem Wasserstoffpartialdruck von 80 mbar. Auch hier ist der Anstieg der Umsatzrate in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil linear. Bei den Proben mit geringeren Platinmengen fallen die Umsatzraten mit abnehmenden Belegungsmengen bei verschiedenen Partialdrücken ab. Die Probe mit der mittleren Platinmenge ($33,35 \text{ C/dm}^2$) sorgt bei geringen Partialdrücken für begrenzte Umsätze. Ab einem Wasserstoffpartialdruck von ca. 140 mbar jedoch nimmt die Umsatzfähigkeit ab. Dies gilt auch in ähnlicher Weise für das Netz mit der kleinsten Katalysatormenge von $16,07 \text{ C/dm}^2$. Der Abfall setzt allerdings schon bei einem Partieldruck von 110 mbar ein. Trotz der abnehmenden Umsätze bei niedrigeren Beschichtungsmengen kann es zu Zündungen kommen (Abb. 5.44).

Abbildung 5.44 belegt das deutliche Abfallen der Reaktion bei 12 Vol.-% Wasserstoff (150 min). Anschließend steigt der Wasserstoffumsatz langsam an (150 min – 360 min), verdeutlicht anhand der gemessenen Substrattemperaturen. Bei einer Versuchszeit von 360 min entzündet sich das Gasgemisch. Dabei sinken die Substrattemperaturen, da sich die Reaktionszone von der Katalysatoroberfläche in das Gas verschiebt. Nach der Zündung setzt die Probe den Wasserstoff auf dem vorherigen Niveau weiter um (360 min – 420 min).

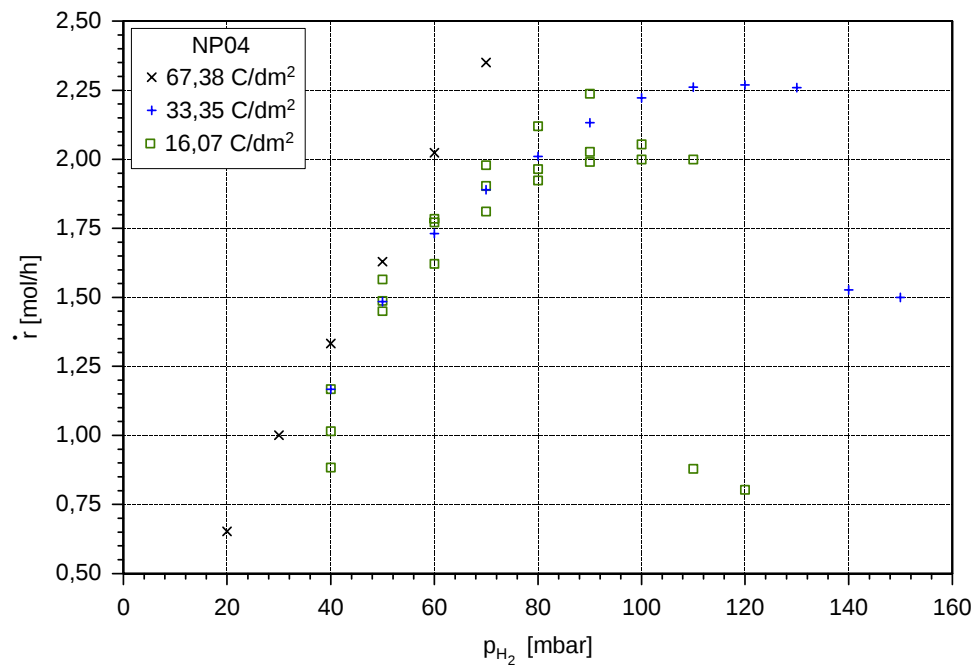


Abb. 5.43: Umsatzraten unterschiedlich beschichteter Netze

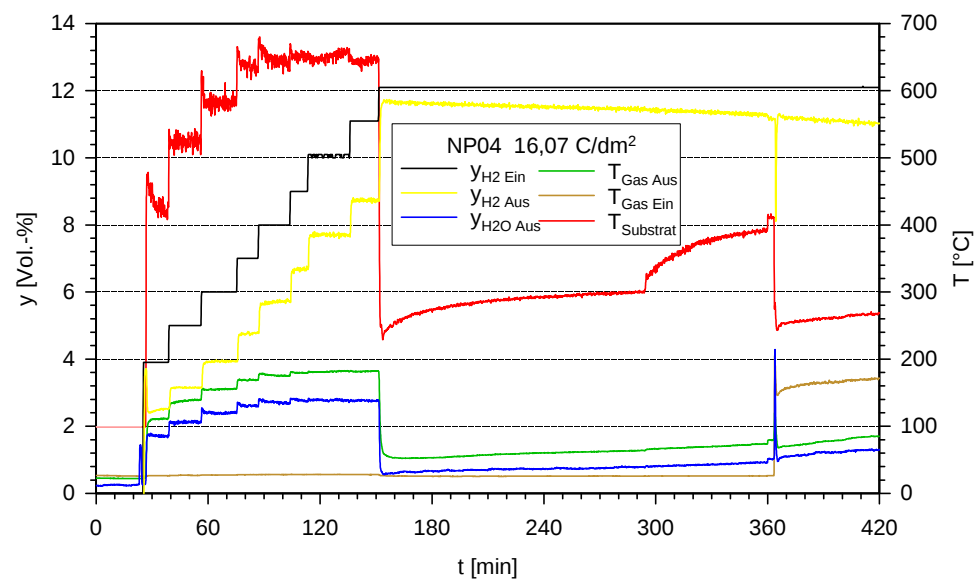


Abb. 5.44: Messprotokoll

Für die Untersuchungen stand nur eine Netzgeometrie dieses Substrats (1.4767) zur Verfügung. Daher ist eine Variation dieses Parameters mit zusätzlichen Aussagen nicht möglich.

5.5.2 Untersuchung zu Reaktionsmechanismen

Im Gegensatz zu den mit Washcoat beschichteten Proben, die einen linearen Anstieg der Umsatzrate mit der Wasserstoffkonzentration bis zur Zündung aufweisen, zeigen die elektrolytisch beschichteten Proben eine Begrenzung im Umsatz und damit in den Temperaturen (Abb. 5.7). Somit unterscheiden sich beide Probenarten in den Reaktionsmechanismen, die die Reaktion begrenzen. Da die Erhöhung der Gaseintrittstemperatur die Umsatzraten nur unwesentlich beeinflusst (Abb. 5.45), kann die Oberflächenreaktion als entscheidender Schritt ausgeschlossen werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K würde sonst die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor zwei bis drei zunehmen [LIN97]. Die Oberflächenschritte „Adsorption der Reaktanden“, „Reaktion der Reaktanden“ und „Desorption der Produkte“ ändern ihre Geschwindigkeit also nicht. Folglich wird damit die Reaktion von den Diffusionsprozessen gesteuert.

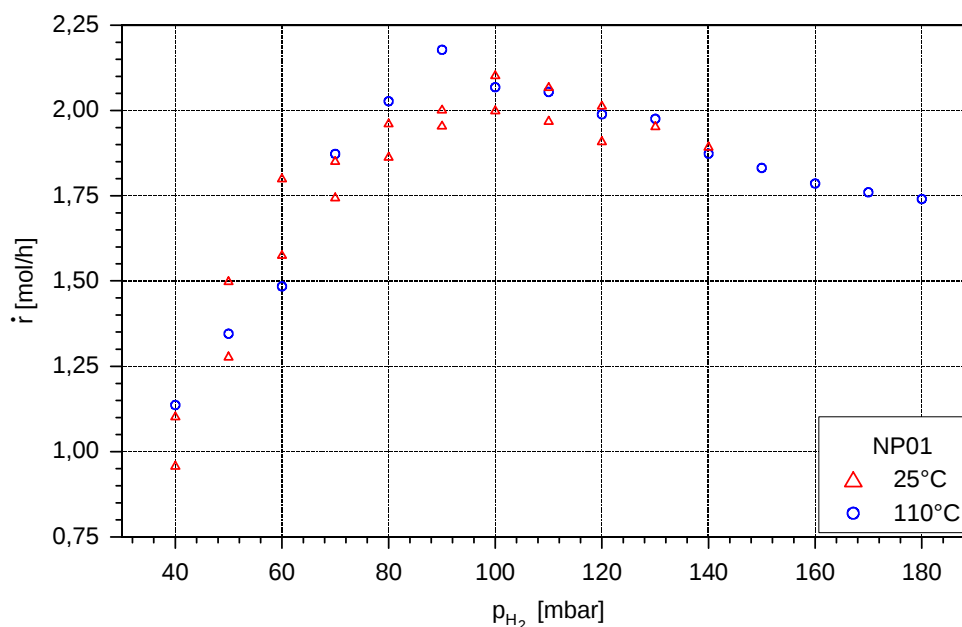


Abb. 5.45: Umsatzraten bei verschiedenen Gaseintrittstemperaturen

Für Washcoat-Netze ermittelte Reinecke [REI99] eine diffusionskontrollierte Reaktionskinetik, d. h. alle Mole der reaktionsbegrenzenden Komponente, die an die Oberfläche diffundieren, werden umgesetzt. Somit ist eine lineare Abhängigkeit der Umsatzrate vom Wasserstoffpartialdruck bzw. vom Sauerstoffpartialdruck zu erwarten. Dies trifft z. B. für Netze mit einer Washcoat-Beschichtung zu (Abb. 5.46). Bei den elektrolytisch beschichteten Netzen hingegen ist der Anstieg der Umsatzrate (bis 110 mbar H_2 -Partialdruck) nicht linear. Offenbar ist die Diffusion des Wasserstoffs nicht der einzige die Reaktion begrenzende Schritt. Als weiterer Reaktionsschritt gewinnt die Oberflächendiffusion an Bedeutung. Die Begrenzung der Reaktion wird durch die Oberflächendiffusion hervorgerufen. Es reicht für die die Reaktion begrenzende Komponente nicht mehr aus, an die Oberfläche zu diffundieren, da die aktiven Zentren nicht mehr im Übermaß vorhanden sind, wie bei einer Washcoat-Beschichtung (Abb. 5.3), sondern nur noch in einzelnen Inseln (Abb. 5.4). Da die Wandkonzentration der reaktionsbegrenzenden Komponente nicht mehr gleich Null ist, ist auch das treibende Konzentrationsgefälle für die Diffusion geringer.

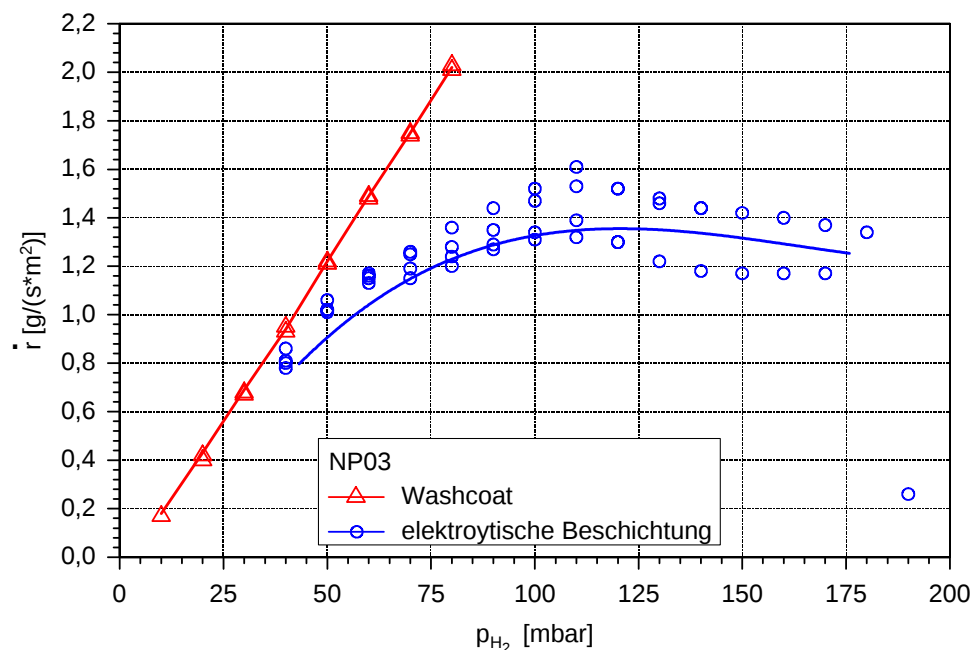


Abb. 5.46: Umsatzrate für verschiedene Beschichtungsarten

Eine Aussage über die Oberflächendiffusion ist problematisch, da die Platinabscheidungen auf der gesamten Oberfläche nicht homogen verteilt sind (Abb. 5.47 und 5.48). Diese REM-Aufnahmen zeigen zwei Ausschnitte derselben Probe bei gleichem Maßstab. Es ist zu erkennen, dass in Abbildung 5.47 die Platinpartikel

homogen verteilt sind. Im Gegensatz hierzu ist in Abbildung 5.48 die Beschichtung wesentlich dichter, aber nicht mehr so homogen.

Die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff sind für ein Mehrkomponentengemisch aus H_2 , O_2 und N_2 für verschiedene Temperaturen in Tabelle 5.5 aufgelistet. Der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs ist um den Faktor drei größer als der des Sauerstoffs. Somit liegt eine Kontrolle der Reaktion vom Sauerstoffanteil nicht erst ab einer stöchiometrischen Konzentration vor. Dies unterstützt die Vermutung, dass der Mechanismus des Sauerstofftransports ab einem Partialdruck von 60 mbar die Reaktion bestimmt.

Temperatur [°C]	D_{H_2} (1-20 Vol.-% H_2) [cm^2/s]	D_{O_2} 1-20 Vol.-% H_2) [cm^2/s]
25	0,77 – 0,95	0,26 – 0,30
50	0,89 – 1,10	0,30 – 0,35
100	1,14 – 1,41	0,39 – 0,45
150	1,42 – 1,76	0,49 – 0,56
200	1,73 – 2,14	0,59 – 0,68
250	2,06 – 2,55	0,71 – 0,81
275	2,23 – 2,76	0,77 – 0,88
300	2,42 – 2,99	0,83 – 0,95
350	2,80 – 2,46	0,96 – 1,10
400	3,20 – 3,96	1,10 – 1,26

Tab. 5.5: Diffusionskoeffizienten von H_2 und O_2 in einem Mehrkomponentengemisch aus H_2 , O_2 und N_2 , nach Kostka [KOS87]

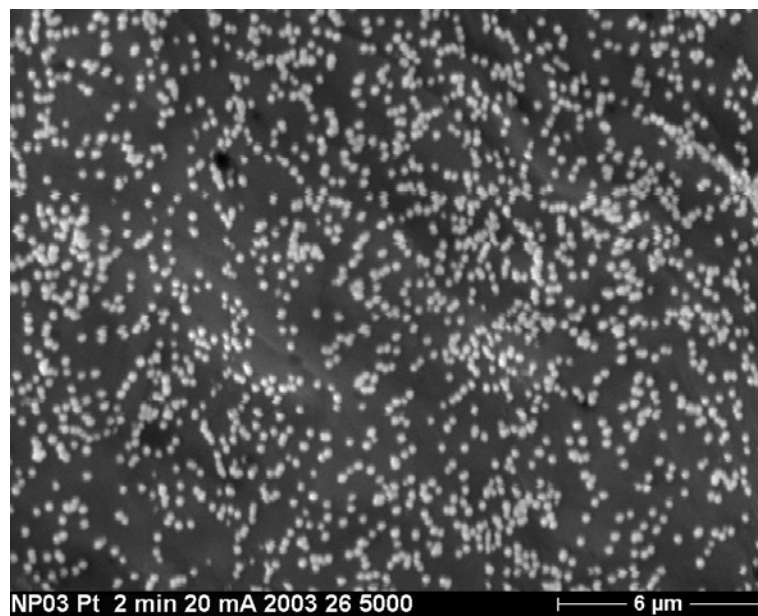


Abb. 5.47: REM-Aufnahme des Netzes NP03

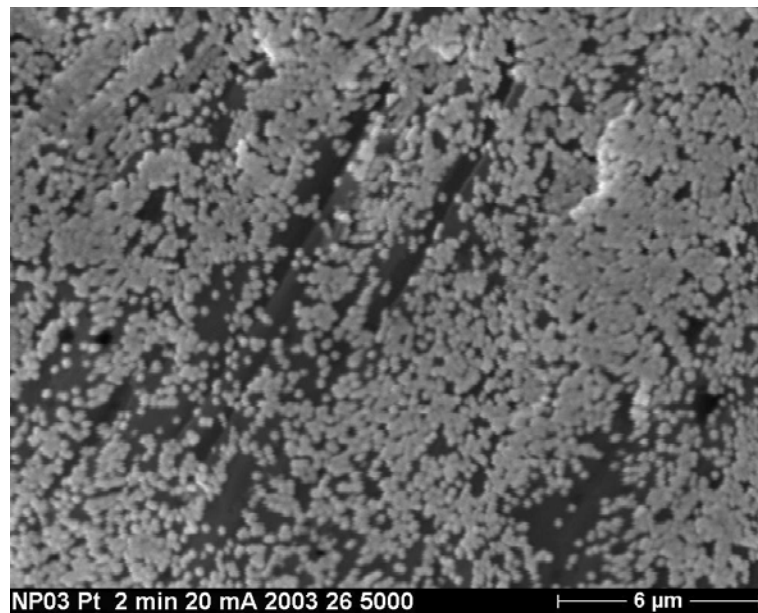


Abb. 5.48: REM-Aufnahme des Netzes NP03

Versuche mit zusätzlich eingespeistem Sauerstoff bestätigen die Vermutung, dass die Reaktion ab einer Wasserstoffkonzentration von etwa 6 Vol.-% durch die Sauerstoffdiffusion kontrolliert wird. In Abbildung 5.49 ist die Austrittskonzentration des Wasserdampfs als Maß für die Reaktionsrate über der Eintrittskonzentration des Wasserstoffs aufgetragen. Bei diesen Versuchen wurde eine Probenhalterung mit größeren Totzonen verwendet. Eine Totzone ist ein Gebiet, in dem durch un stetige Erweiterung des Strömungsquerschnitts ein Bereich entsteht, in dem das Medium (hier Gas) schlecht durchmischt und folglich kaum am Stoffaustausch oder an der Reaktion beteiligt ist [HIE95]. Die gemessenen Umsätze sind bis zu einer Wasserstoffkonzentration von etwa 7 Vol.-% gleich. Oberhalb dieser Konzentration bewirkt der erhöhte Sauerstoffanteil auch höhere Umsätze. Es ist zu erkennen, dass bei den Experimenten mit der höchsten Sauerstoffkonzentration auch die höchsten Umsätze erreicht werden. Ab einem Wasserstoffanteil von 13 Vol.-% fallen die Umsätze für das reine Wasserstoff/Luft-Gemisch deutlich ab. Bei den Versuchen mit zusätzlichem Sauerstoff ist dagegen nur ein geringer Umsatzrückgang zu beobachten. Hier erfolgt die Umsetzung bis zu einem Wasserstoffgehalt von 17 Vol.-%.

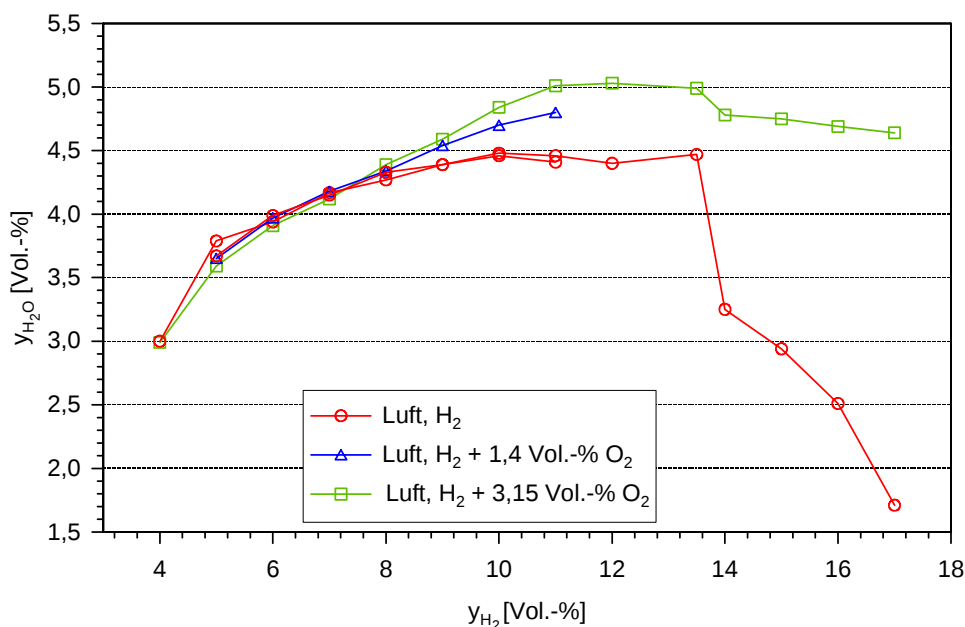


Abb. 5.49: Vergleich der Umsätze mit Luft und zusätzlichem Sauerstoff

5.5.3 Bewertung

Im Rahmen der Untersuchungen an Proben mit verschiedenen Belegungsmengen und unterschiedlichen Geometrien sowie den Netzwerkstoffen 1.4841 und 1.4867 kann zusammenfassend festgestellt werden, dass

- bei einer elektrolytischen Beschichtung die Diffusion der Reaktanden an die Oberfläche nicht der einzige die Reaktion bestimmende Reaktionsschritt ist, sondern auch die Oberflächendiffusion einen Einfluss auf die Kinetik hat,
- ab einem Wasserstoffpartialdruck von ca. 60 mbar nicht mehr die Diffusion des Wasserstoffs, sondern die des Sauerstoffs der die Reaktion begrenzende Schritt ist,
- die Belegungsmenge die Höhe der Umsatzrate beeinflusst und den Zeitpunkt der Deaktivierung verschiebt und
- eine Verringerung der Belegungsmengen und angepasste Netzgeometrien die Zündung des Gasgemischs verhindern können. Somit kann im Gegensatz zu konventionellen Rekombinatoren ein größerer Wasserstoffkonzentrationsbereich abgedeckt werden, in dem die Katalysatoren aktiv sind und in dem eine Zündung ausgeschlossen werden kann.

5.6 Weitere Ergebnisse und Beobachtungen

5.6.1 Starten der Reaktion

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die Proben beim ersten Einsatz oft erst infolge erhöhter Wasserstoffkonzentration und Gastemperatur aktiviert werden. Die Netze, die sich nach Beendigung des Versuchs nicht deaktivieren (Washcoat, NP04), entfalten beim erneuten Einsatz früher ihre katalytische Aktivität. Werden diese Proben allerdings einige Monate nicht benutzt, müssen sie für einen erneuten Einsatz wieder reaktiviert werden. Dies gilt auch für Netze mit einer Washcoat-Platin-Beschichtung.

Proben aus dem Substratwerkstoff 1.4841 (NP01, NP03 und NP06) werden bei direktem Einsatz nach der elektrolytischen Beschichtung bereits bei geringerer Wasserstoffkonzentration aktiv (ab 2 Vol.-%, ohne Vorheizen des Gasgemischs) als Netze, die nach der Beschichtung längere Zeit gelagert werden. Diese können erst bei Konzentrationen ab 4 Vol.-% aktiviert werden. Werden die Proben nach dem Beschichten in reinem Wasserstoff gelagert, können sie ebenfalls bei 2 Vol.-% Wasserstoffkonzentration aktiviert werden. Bei einer Lagerung in Stickstoffatmos-

phäre kann die Lagerzeit verlängert werden, bis die Proben eine erhöhte Wasserstoffkonzentration und Gastemperatur zum Starten benötigen. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen wird bei der Elektrolyse als Konkurrenzreaktion immer Wasserstoff mit abgeschieden, welcher in das Metallgitter des abgeschiedenen Metalls eingebaut wird. Dieser Wasserstoff diffundiert anschließend aus dem Metall heraus in die umgebende Atmosphäre und steht somit nach kurzer Zeit für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Deshalb muss erst wieder Wasserstoff an den aktiven Zentren adsorbiert werden. Zum anderen adsorbiert während der Lagerzeit Luftsauerstoff an den aktiven Zentren und macht dem Wasserstoff diese Plätze streitig, so dass beim Eley-Rideal-Mechanismus die benötigte reaktionsfähige Komponente (Wasserstoff) nicht vom Katalysator adsorbiert werden kann oder wie beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus die zweite Komponente (Wasserstoff) nicht an der Oberfläche adsorbiert werden kann.

5.6.2 Pulsieren der Reaktion

Die Versuche zeigen, dass die Proben nicht kontinuierlich die gleiche Menge Wasserstoff umsetzen und die Reaktion in gewissen Grenzen schwankt. Dies ist in den Messprotokollen deutlich zu erkennen (Wasserstoff-, Wasserdampfaustrittskonzentration und Substrattemperatur). In Abbildung 5.50 ist das Flackern der Probe bei hohen Temperaturen dargestellt. Ob es sich hierbei um Diffusionsvorgänge im Gas, z. B. Längsdiffusion, oder um Oberflächenprozesse handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

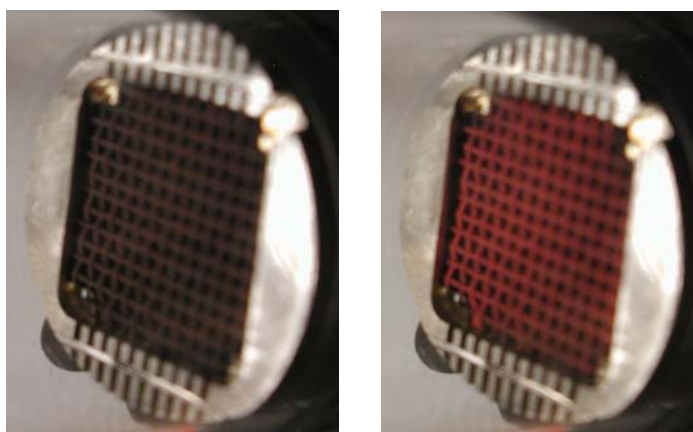


Abb. 5.50: Flackern einer Netzprobe

5.6.3 Alterung des Platinelektrolyten

Die katalytische Aktivität des Platins nimmt im Verlauf des Alterns des Platinelektrolyten zu. Die Veränderung des Elektrolyten zeigt sich besonders in einer Verfärbung von hellgelb (neuer Platinelektrolyt, Abb. 5.51 links) zu dunkelorange (gealterter Elektrolyt, Abb. 5.51 rechts). Die Verbindung $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist eine leicht alternde Substanz, die bereits an Luft und bei Erhitzen Wasser verliert. Dabei wird die Farbe kontinuierlich dunkler. Das Endprodukt ist $\text{PtO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [GME75]. Die Alterung des Elektrolyten wirkt sich auf die Aktivität des abgeschiedenen Platins aus. Bei neuen Elektrolyten stellt sich keine katalytische Aktivität ein. Erst infolge des Alterungsprozesses oder nach Zugabe einer kleinen Menge gealterten Elektrolyts wird das abgeschiedene Platin katalytisch aktiv.



Abb. 5.51: Neuer und gealterter Platinelektrolyt

5.6.4 Einfluss von Totzonen

Weiterhin wurde ein Einfluss der sich in der Probenhalterung bildenden Totzonen auf die Ergebnisse festgestellt. Zu Beginn der Arbeiten wurden die Versuche mit einer Haltevorrichtung durchgeführt, bei denen die Netze auf allen vier Seiten aufliegen (Abb. 5.52, links). Hierbei stellte sich heraus, dass die Reaktion über einen größeren Konzentrationsbereich aktiv war. Die Umsatzrate sank bei hohen Wasserstoffkonzentrationen zwar stark ab, blieb aber dann länger auf einem niedrigen Niveau erhalten. Die neue Vorrichtung hält die Netze nur noch an den Ecken. Somit wurden Randeffekte und Totzonen (Abb. 5.52, rechts) verringert. Die Umsätze waren annähernd konstant.



Abb. 5.52: Alte und neue Haltevorrichtung

6 Zusammenfassung und Ausblick

In sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird Wasserstoff mittels katalytischer Verbrennung an katalytisch aktiven Oberflächen bereits bei Raumtemperatur exotherm zu Wasserdampf umgesetzt. Dieses Prinzip wird angewandt, um den im Verlauf schwerer Unfälle in den Containments von Druckwasserreaktoren freigesetzten Wasserstoff zu beseitigen und so das Risiko einer Detonation zu mindern. Katalytische Rekombinatoren werden nach langer Entwicklungs- und Qualifizierungszeit seit 1995 in zahlreichen europäischen Ländern und seit 1998 auch in Deutschland eingebaut.

Heutige Rekombinatoren entsprechen nur bedingt den sicherheitstechnischen Erfordernissen, da sie aufgrund unzureichender Abfuhr der freiwerdenden Reaktionswärme bauartbedingt zum Überhitzen neigen, so dass eine Zündung des Wasserstoff/Luft-Gemischs möglich ist. Ein erfolgversprechender Ansatz, die Überhitzung der Katalysatorelemente zu verhindern, sieht das Konzept eines modular aufgebauten Rekombinators vor. Im Gegensatz zum heutigen Plattenrekombinator ist dabei die Reihenschaltung katalytisch beschichteter Edelstahlnetze vorgesehen, deren Aktivität durch Variation der Geometrie und der Katalysator-Belegungsdichte den Erfordernissen angepasst wird. Auf diese Weise lassen sich die Umsatzraten und folglich auch Oberflächentemperaturen der Substrate begrenzen.

Zur Herstellung begrenzt aktiver Katalysatoren sind bisher verwendete Beschichtungsverfahren ungeeignet, da einerseits die Aktivität nur in gewissem Rahmen variiert werden kann, andererseits aus Haftgründen ein keramischer Träger (z. B. Washcoat) benötigt wird. Dieser Träger ist in Verbindung mit einem Metallnetz jedoch thermisch und mechanisch instabil.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Katalysatorsystem – bestehend aus Substrat und Katalysator – entwickelt und erprobt, dessen einzelne Elemente nur einen Teil des antransportierten Wasserstoffs umsetzen. Auf diese Weise wird eine lokale Überhitzung ausgeschlossen. Eine Reihenschaltung dieser Elemente gestattet so eine gezielte Steuerung des Wasserstoffumsatzes.

Mit Elektrolytisch abgeschiedenem Platin wurde ein geeigneter Katalysator ermittelt, der die Wasserstoffoxidation begünstigt und gut auf dem Substrat haftet. Palladium erwies sich ebenfalls als effektiv, scheidet allerdings aufgrund mangelnden Haftens auf den Substraten ebenso aus wie Rhodium, dessen katalytische Wirkung sich als unzureichend herausstellte.

Als Trägermaterialien wurden verschiedene temperaturfeste Stähle (Werkstoffnummern 1.4841 und 1.4767) und eine Nickellegierung (2.4656) erprobt. Der

Werkstoff 2.4656 schied aufgrund negativer Einflüsse auf die Aktivität des Katalysators aus. Das Substrat 1.4841, in Kombination mit Platin, bewirkte eine Umsatzbegrenzung. Diese Kombination konnte jedoch nach einmaligem Gebrauch nicht mehr reaktiviert werden. Die Werkstoffpaarung 1.4767/Platin dagegen ließ eine mehrmalige Reaktivierung und reproduzierbare Umsatzzraten zu. Ab einer Wasserkonzentration von 8 Vol.-% kam es allerdings zu Gemischzündungen.

Die temperaturfesten Stähle 1.4841 und 1.4767 wurden in weiteren Versuchen näher auf ihre Eignung als Trägerwerkstoff hin untersucht. Mit der Auftragung einer Unterschicht wurden die unterschiedlichen Einflüsse einzelner Stoffe auf die katalytischen Eigenschaften des Platins getestet. Die Substrate wurden mit verschiedenen Materialien (Nickel, Aluminiumoxid, Kupfer, Silber und Rhodium) überzogen, auf die dann Platin elektrolytisch abgeschieden wurde. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass Rhodium, Kupfer und Silber in Kombination mit den verwendeten Materialien Gifte für die katalytische Wasserstoffrekombination sind. Nickel behindert die Reaktion, wie sich schon aus den Untersuchungen an den verschiedenen Substratmaterialien (1.4841 und 2.4656) erkennen ließ. Aluminiumoxid dagegen beschleunigt die katalytische Rekombinationsreaktion.

In einer weiteren Testserie wurde der Einfluss der Belegungsmenge auf verschiedenen Netzgeometrien und Substraten untersucht. Hierbei zeigte sich, dass bei den Werkstoffen 1.4841 und 1.4767 durch eine Begrenzung der Katalysatormenge eine Zündung des Gasgemischs verhindert werden konnte.

Aus den Untersuchungen an elektrolytisch beschichteten Katalysatornetzen wird gefolgert, dass derartige Beschichtungen die Zahl der aktiven Zentren und somit auch die Umsätze verringern, und folglich eine Zündung des Gasgemischs verhindern. Somit ist ein modularer Aufbau aus einzelnen Elementen möglich, bei dem jedes Element nur einen Teilumsatz bewirkt. Die elektrolytische Beschichtung mit Platin ist thermisch beständig und haftet gut auf dem Substrat. Abplatzen des Katalysators, wie es bei Beschichtungen mit Washcoat der Fall ist, wurde nicht beobachtet.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um den Katalysator – Substrat, Unterschicht und katalytisch aktive Substanz – weiter zu optimieren. Die vorliegende Arbeit bietet eine Übersicht über die verwendeten Materialien und Methoden zur Beschichtung. Vor- und Nachteile der Werkstoffe und Materialpaarungen sind im Hinblick auf Umsatzzraten, katalytische Stabilität und Substrattemperaturen ausführlich beschrieben. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich auch neue Materialien identifizieren.

Eine Möglichkeit, die Grenzfläche des abgeschiedenen Katalysators besser zu beeinflussen, besteht in der Nutzung der Pulselektrolyse. Bei diesem Verfahren ist die Abscheidung des Platins nicht mehr direkt von der Diffusion der Ionen an die Oberfläche abhängig, so dass eine gezieltere Beschichtung möglich sind. Das Verfahren der Pulselektrolyse wird derzeit im Rahmen weiterführender Untersuchungen getestet.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Konzept zur Beschichtung von Rekombinator-katalysatoren kann eine Zündung des Gasgemischs ausgeschlossen und somit die Zerstörung des Containments durch eine Detonation vermieden werden. Andere Ansätze wie beispielsweise das duale Konzept aus Rekombinatoren und Zündern wurden verworfen. Die Zündung des Gasgemischs wurde als zu gefährlich eingestuft, da die Verbrennungsvorgänge nicht kontrollierbar sind und anlagen-gefährdende Detonationen nicht ausgeschlossen werden können. Das im Rahmen dieser Dissertation erarbeitete Konzept schließt diesen Nachteil dadurch aus, dass Gemischzündungen generell ausgeschlossen werden können.

7 Literaturverzeichnis

- [ARV03] Arvin Replacement Products: www.arvinmeritor-eu.com/downloading/metalcat/llemande.pdf, 2003
- [AVA02] Avakian, G.: Hydrogen Recombiner: Theoretical Parametric Study, Proc. 10th Int. Conf. on Nuclear Engineering, ICONE 10-22043, 2002
- [BAC02] Bachellerie, E., Auglaire, B., de Boeck, B., Braillard, O., Eckardt, B., Ferroni, F., Moffett, R.: State-of-the-Art Report on Passive Autocatalytic Recombiners, Handbook Guide for Implementing Catalytic Recombiners, EU 5th EURATOM FP PARSOAR, Technicatome Company Report, TA-185706, 2002
- [BAR80] Bartknecht, W.: Explosionen, Ablauf und Schutzmaßnahmen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980
- [BAU88] Baumgärtner, M.E., Raub, C.J.: Galvanische Abscheidung von Platin und Platinlegierungen aus wässrigen Elektrolyten, Galvanotechnik 79, 1988, S. 4016 – 4027
- [BEH86] Behrens, D.: Wasserstofftechnologie: Perspektiven für Forschung und Entwicklung, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt, 1986
- [BLA74] Blair, R.R., Graham, A.K.: Copper, Copper Plating from Cyanide Baths, in: Modern Electroplating by F. A. Lowenstein, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974
- [BLA97] Blancat, T.K., Malliakos, A.: Performance Testing of Passive Autocatalytic Recombiners, Proc. Int. Cooperative Exchange Meeting on Hydrogen in Reactor Safety, Paper 4.2, 1997
- [BRA97] Braillard, O., Guieu, S., Hosler, J., Sliter, G.: Test of Passive Catalytic Recombiners (PARs) for Combustible Gas Control in Nuclear Power Plants, Proc. 2nd Int. Top. Mtg. on Advances Reactor Safety ARS'97, 1997, S. 541 – 548
- [BRE96] Breitung, W., Roysl, P., Travis, J.R., Wilkening, H.: Analysen zur Wasserstoff-Verteilung, Atomwirtschaft, Vol. 41, No. 6, 1996, S. 411 – 416
- [BRO74] Brown, H., Knapp, B.B.: Nickel, in: Modern Electroplating by F.A. Lowenstein, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974
- [BRÖ97] Bröckerhoff, P., Reinecke, E.-A.: Entwicklung und Untersuchung von Sicherheitselementen zum Abbau von Wasserstoff mittels katalytischer Verfahren, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-3353, 1997

- [CZI00] Czichos, H.: Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, Akademischer Verein Hütte e.V., Berlin, 2000
- [DOM87] Domke, W.: Werkstoffe und Werkstoffprüfung, Cornelsen Girardet, Düsseldorf, 1987
- [DWV01] Deutscher Wasserstoff Verband: www.dwv-info.de/wiss_vgl.htm, 2001
- [FIS60] Fischer, J.: Galvanische Edelmetallüberzüge, Schriftenreihe Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ., 1960
- [FRA73] Franck, U.: Grundzüge der Physikalischen Chemie Teil II, Chemische Kinetik, Elektrochemie, Photochemie, Vorlesungsskriptum, RWTH-Aachen, 1973
- [FRY65] Frytag, H.H.: Handbuch der Raumexplosionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1965
- [GAT92] Gates, B.C.: Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992
- [GFG01] Grundlagen der Gasmesstechnik: www.gfg-mbh.com/deutsch/support/buch_3.pdf, 2001
- [GIE01] Gierling, K.: Experimentelle Untersuchungen zur Optimierung eines Plattenrekombinators, Diplomarbeit RWTH Aachen, 2001
- [GME75] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Platin Teil C, Band 68, Springer Verlag, Berlin, 1975
- [GOS79] Goswami, S., Ziegler, A.: TMI-2 Störfall: Neue Daten und Erkenntnisse, Atomwirtschaft, Nr. 12, 1979, S. 578 – 582
- [GRS01] Rohde, J., Heitsch, M.: German Activities on Hydrogen Management Research and Preliminary Views on a European Strategy for Networking, Workshop „Preliminary Discussions for EURATOM Network of Excellence for Research in Hydrogen Risk Management in Nuclear Power Plants“, Eschborn, 6.-7. März 2001
- [GRS89₁] Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke, Phase B, Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1989
- [GRS89₂] Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke, Phase B – eine zusammenfassende Darstellung, GRS-72, 1989
- [HÄN66] Hänsel, G.: Die galvanische Herstellung rissfreier Rhodiumüberzüge, Metalloberflächen, 20, 1966, S. 67 – 75
- [HEC88₁] Heck R.: Catalytic and Spark Hydrogen Igniters, Kerntechnik, Vol. 53, No.1, 1988, S. 56 – 58

- [HEC88₂] Heck, R., Siegler, W.: Beseitigung von Wasserstoff aus dem Reaktorsicherheitsbehälter mit fremdenergieunabhängigen Zündern, Proc. Jahrestagung Kerntechnik, Travemünde, 17.-19. Mai 1988, S. 279 – 282
- [HEC91] Heck, R.: Concept and Qualification of a Combined System for Hydrogen Mitigation after Severe Accidents, Proc. Workshop on Hydrogen Behaviour and Mitigation in Water Cooled Nuclear Power Reactors, Brüssel, Belgien, 4.-8. März 1991, S. 240 – 246
- [HIE95] Hiersig, H.M.: Lexikon Produktionstechnik/Verfahrenstechnik, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995
- [HUS92] Husmann, G.: Untersuchung des Druckwelleneinflusses bei Explosionsvorgängen auf die Umgebung und dessen Relevanz beim hypothetischen Druckbehälterversagen des HTR-Modul, Studienarbeit RWTH-Aachen, KFA-ISR-IB-12/92, 1992
- [HYD01] HyWeb: Wissen Wasserstoff in der Energiewirtschaft: www.hydrogen.Org/Wissen/w-i-energie2.html, 2001
- [IAE01] Mitigation of Hydrogen Hazards in Water Cooled Power Reactors, IAEA-TECDOC-1196, 2001
- [IOF75] Ioffe, I.I., Pissmen, L.M.: Heterogene Katalyse – Chemie und Technik, Akademie-Verlag, Berlin, 1975
- [KAN97] Kanzleiter, T.: Multiple Hydrogen-Recombiner Experiments Performed in the BMC, Battelle Ingenieurtechnik, Eschborn, Report BF-V68.405-02, European Commission, Draft Report CONT-VOASM(97)-D005, 1997
- [KAR90] Karwat, H.: Igniters to Mitigate the Risk of Hydrogen Explosions – A Critical Review, Nuclear Engineering and Design, Vol. 118, 1990, S. 267 – 271
- [KAR91] Karwat, H.: Critical Review on Hydrogen Mitigation by Igniters for Large Dry PWR Containments, Proc. Workshop on Hydrogen Behaviour and Mitigation in Water Cooled Nuclear Power Reactors, Brüssel, Belgien, 4.-8. März 1991, S. 261 – 273
- [KAT92] Katzenmeier, G., Müller-Dietsche, W., Wenzel, H.H.: Großversuchsprogramm am HDR erfolgreich beendet, Atomwirtschaft, Nr. 4, 1992, S. 203 – 209
- [KEI53] Keitel, W., Zschiegner, H.: Electrodeposition of Platin, Palladium and Rhodium, Trans. Electrochem. Soc., Vol. 50, 1953, S. 273 – 281
- [KEI99] Keil, F.: Diffusion und chemische Reaktion in der Gas/Feststoff-Katalyse, Springer, Berlin, 1999

- [KOS87] Kostka, N., Hammeke, K.: Ermittlung von Stoffdaten der Gase O₂, N₂, CO, CO₂, He, H₂O, H₂, CH₄, CH₃OH und C₂H₅OH und der Mischung aus diesen Gasen, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich Nr. 2112, 1987
- [LIN97] Lindner, E., Hoinkis, J.: Chemie für Ingenieure, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1997
- [NAB78] Nabert, K., Schön, G.: Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe, Deutscher Eichverlag, Braunschweig, 1978
- [NOR82] Norton, P.R.: The Hydrogen-Oxygen Reaction on Metal Surfaces, In: King, D.A., Woodruff, D.P. (Hrsg.): The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Elsevier-Verlag, Amsterdam, 1982
- [PES84] Peschka, W.: Flüssiger Wasserstoff als Energieträger: Technologie und Anwendungen, Springer, Wien, 1984
- [REI99] Reinecke, E.-A.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Auslegung von katalytischen Wasserstoffrekombinatoren, Dissertation RWTH-Aachen, Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül-3703, 1999
- [RSK98] Bekanntmachung von Empfehlungen der Reaktor-Sicherheitskommission und der Strahlungsschutzkommission vom 13. Februar 1998, Bundesanzeiger, Nr.43, 04.03.1998
- [SAN95] van Santen, R.A., Niemantsverdriet, J.W.: Chemical Kinetics and Catalysis, Plenum Press, New York, 1995
- [SCH72] Schlosser, E.G.: Heterogene Katalyse, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1972
- [SCH76] Schwab, G.M.: Heterogene Katalyse, in: K. Hauße (Hrsg.): Katalyse, de Gruyter-Verlag, Berlin, 1976
- [SIE92] High-Capacity Catalytic Recombiners; Firmenbroschüre, 1992

8 Nomenklatur

Kennzahlen

Reynolds-Zahl	$Re = \frac{v \cdot l}{\psi \cdot \nu}$
Nusselt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \sim c \cdot Re^n \cdot Pr^m$
Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$
Sherwood-Zahl	$Sh = \beta \cdot \frac{d}{D} \sim c \cdot Re^n \cdot Sc^m$
Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Peclet-Zahl	$Pe = Re \cdot Pr \quad (\text{für Wärmeübertragung})$ $Pe^* = Re \cdot Sc \quad (\text{für Stoffübertragung})$

Tab. 8.1: Kennzahlen

Lateinische Formelzeichen

a	Temperaturleitzahl	[m ² /s]
A	Fläche	[m ²]
C	Konzentration	[mol/m ₃]
c	Konstante	[-]
c _p	Wärmekapazität	[J/(kg·K)]
d	Durchmesser	[m]
d	charakteristische Länge	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
G	freie Enthalpie	[J]
H	Enthalpie	[J]

l	Länge bei Netzgeometrie	[m]
m	Konstante	[-]
$\dot{n}$	Molenstrom	[mol/s], [mol/(s*m ²)]
n	Konstante	[-]
Nu	Nusselt-Zahl	[-]
Pe	Peclet-Zahl	[-]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]
Pr	Prandtl-Zahl	[-]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[J/s]
$\dot{r}$	Umsatzrate	[mol/h], [mol/(s*m ²)]
R	allgemeine Gaskonstante	[J/(mol*K)]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[min]
T	Temperatur	[°C], [K]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
w	Maschenweite	[m]
y	Molanteil	[Vol.-%]

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient	$[W/(m^2 \cdot K)]$
β	Stoffübergangskoeffizient	$[m/s],$ $[mol/(bar \cdot s)],$ $[mol/(bar \cdot s \cdot m^2)]$
Δ	Differenz	$[-]$
η	dynamische Viskosität	$[kg/(m \cdot s)]$
η	Wirkungsgrad	$[-]$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$[W/(m \cdot K)]$
λ_g	Geometriegröße	$[-]$
ρ	Dichte	$[kg/m^3]$
$\dot{\Phi}$	Reaktionswärme	$[J/s]$
ν	kinematische Viskosität	$[m^2/s]$
ψ	Netzporosität	$[-]$
σ	Flächenverhältnis	$[-]$

Indizes

λ	Leitung
α	Konvektion
ε	Strahlung
'	Eintritt
"	Austritt
D	Diffusion
Draht	Draht

el	elektrisch
g	Geometrie
G	Gas
ges	Gesamt
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasserdampf
i	Gaskomponente
K	Kondensat
K	Katalysator
L	Luft
M	Molenstrom
m	Mischung
N ₂	Stickstoff
Netz	Netz
O ₂	Sauerstoff
R	Reaktion
S	Substrat
th	thermisch
U	Unterschicht
W	Wand

Abkürzungen

AECL	Atomic Energy of Canada Limited
DWR	Druckwasserreaktor
FZJ	Forschungszentrum Jülich
ISR	Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik
LWR	Leichtwasserreaktor
NP	Netzprobe
PAR	Passive Autocatalytic Recombiner
RDB	Reaktordruckbehälter
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSK	Reaktor-Sicherheitskommission
SWR	Siedewasserreaktor
TMI	Three-Mile-Island
USA	United States of America
XPS	Photoelektronenspektroskopie

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik im Forschungszentrum Jülich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. Kurt Kugeler für die freundliche Überlassung des Promotionsthemas. Als Doktorvater begleitete er diese Arbeit durch seine wohlwollende Betreuung und Unterstützung.

Bei den Herren Prof. Dr.-Ing. Elmar Achenbach und Prof. Dr.-Ing. Heiko Barnert bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats sowie für die fruchtbaren Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit. Dieser Gedankenaustausch trug wesentlich zum Gelingen bei.

Für die fachliche Betreuung sowie für die vertrauensvolle Zusammenarbeit bedanke ich mich besonders herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Peter Bröckerhoff und Herrn Dr.-Ing. Ernst-Arndt Reinecke. Ihre zahlreichen Anregungen und Hinweise haben entscheidend zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus danke ich beiden für die geduldige Korrektur der Dissertation.

Herrn Günther Schlienkamp danke ich besonders herzlich für seine Mitarbeit beim Aufbau und Betrieb des Prüfstands. Seine tatkräftige Unterstützung, verbunden mit vielen hilfreichen Gesprächen zum experimentellen Teil der Arbeit, hat einen großen Anteil an der erfolgreichen Durchführung der Laborversuche.

Ebenso bedanke ich mich recht herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Jürgen Dornseiffer, der mir bei den Beschichtungsarbeiten und Auswertungen hilfreich zur Seite stand.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Elmar Leipertz von der Firma GKD Gebr. Kufferath GmbH & Co, KG, Düren für die Bereitstellung von Netzproben.

Meinen Eltern danke ich herzlich für ihre Liebe sowie für ihre jahrelange moralische und finanzielle Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit.

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2

7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8
8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congrescentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congrescentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1

13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4

14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2

16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3

17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1

18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congresszentrum Rolduc und im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6

19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6

20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4

21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2

22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7

24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3

25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X

26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7

27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1

28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6

29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-
Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3

30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brenn-
stoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6

31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-
haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle
(SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3

33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in
stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X

34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens
von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6

35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5

36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 36
ISBN 3-89336-384-X

Energietechnik
Energy Technology