

# Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperatur- Wasserstoffabtrennung

Christian Schäfer

Vollständiger Ausdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. G. Wachtmeister

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Spliethoff
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. M. Karl, Technische Universität Graz, Österreich

Die Dissertation wurde am 22.01.2010 bei der Technischen Universität eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 07.09.2010 angenommen.

für meine Eltern

„... dass nämlich alle Wissenschaft im eigentlichen Sinne, ..., nie ein letztes Ziel erreichen, noch eine völlig genügende Erklärung geben kann; weil sie das innerste Wesen der Welt nie trifft, nie über die Vorstellung hinaus kann, vielmehr im Grunde nichts weiter, als das Verhältnis einer Vorstellung zur andern kennen lehrt.“

*Arthur Schopenhauer*

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Energiesysteme unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff. Bei ihm bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in den Lehrstuhl und die Möglichkeit zur Promotion.

Ganz besonderen Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl, der mir bei meiner Arbeit immer wieder durch seine vielen Anregungen und Hilfestellungen große Dienste erwiesen hat.

Mein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstatt, die immer wieder spontan bei den notwendigen Auf- und Umbaumaßnahmen halfen.

Auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl möchte ich mich herzlichst bedanken. Für immer wieder anregende Diskussionen und Antworten auf meine Fragen möchte ich mich vor allem bei Nadine Frank, Mathilde Saule, Günter Zapf und Alexander Tremel bedanken.

Maßgeblich beigetragen haben auch die vielen Studenten, die bei der Durchführung der Messungen meiner Arbeit beteiligt waren. Auch Ihnen einen herzlichen Dank an dieser Stelle.

Bei meinen Eltern und Geschwistern möchte ich mich herzlich für den Rückhalt und die persönliche Unterstützung bedanken, die sie mir gegeben haben.

Für ihre Liebe und ihr Vertrauen bedanke ich mich ganz herzlich bei Anita, meiner treuen Freundin, die mir stets Halt in schwierigen Situationen gegeben hat.

München, im Oktober 2008

Christian Schäfer

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Tabellenverzeichnis .....	3
Abkürzungsverzeichnis.....	4
Notation .....	5
1 Einleitung .....	6
1.1 Motivation der Arbeit .....	7
1.2 Ziel und Vorgehensweise.....	10
2 Stand der Technik.....	12
2.1 Diffusionseigenschaften ausgewählter Metalle.....	12
2.2 Allgemeine Eigenschaften .....	26
2.3 Mechanische Eigenschaften .....	30
2.4 Thermisch-/chemische Eigenschaften .....	31
2.4.1 Grundlagen der Metall-Wasserstoff-Verbindung.....	31
2.4.2 Phasendiagramme .....	33
2.4.3 Katalytische Eigenschaften .....	39
2.5 Membranbeschichtung zur Wasserstoffabtrennung .....	40
3 Theoretischer Hintergrund der Wasserstoff-Permeation .....	43
3.1 Vorgang der Permeation.....	43
3.1.1 Wasserstoff-Diffusion in Metallen.....	45
3.1.2 Wasserstoffadsorption .....	45
3.1.3 Wasserstofflöslichkeit.....	46
3.2 Mathematischer Zusammenhang der Wasserstoff-Permeation.....	47
4 Messung von Wasserstoff-Permeationsraten .....	51
4.1 Messzelle .....	51
4.2 Metallmembrane .....	53
4.3 Messtechnik .....	53
4.4 Versuchsdurchführung.....	54
5 Ergebnisse und Diskussion .....	55
5.1 Diffusionseigenschaften.....	55

---

5.1.1	Messung der Permeation.....	55
5.1.2	Bestimmung der Messunsicherheit.....	60
5.1.3	Zusammenfassung der Permeationseigenschaften .....	63
5.1.4	Vergleich der Messungen mit Literaturwerten .....	65
5.2	Mechanische Eigenschaften und Oxidationsverhalten .....	70
5.3	Katalytische Eigenschaften von Palladium und Nickel .....	81
5.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Wasserstoffabtrennung.....	86
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	98
	Literaturverzeichnis .....	100
7	Anhang .....	106

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Palladium .....	13
Tabelle 2-2: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoff-Permeation durch Nickel, verschiedene Quellen .....	15
Tabelle 2-3: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Niob, verschiedene Quellen .....	17
Tabelle 2-4: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Tantal, verschiedene Quellen .....	18
Tabelle 2-5: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Titan, verschiedene Quellen .....	21
Tabelle 2-6: Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Vanadium, verschiedene Quellen .....	23
Tabelle 2-7: Festigkeitswerte der untersuchten Materialien .....	30
Tabelle 2-8: Beschichtungsverfahren für die untersuchten Metalle .....	40
Tabelle 3-1: Einteilung der zeitlich limitierenden Permeationsteilschritte, nach [MOR2003] .....	50
Tabelle 5-1: Ermittelte Aktivierungsenergien und Permeabilitätskonstanten .....	63
Tabelle 5-2: Feuchte Synthesegaszusammensetzung .....	82
Tabelle 5-3: Atombilanz des feuchten Synthesegases .....	82
Tabelle 5-4: Materialkosten der untersuchten reinen Metalle .....	86
Tabelle 5-5: Produktgaszusammensetzung Fichtenholzpellets .....	90
Tabelle 5-6: Optimale Membranflächen für die untersuchten Metalle bei der In-situ-Wasserstoffabtrennung in einem 500 kW BioHPR bei 750 °C .....	91
Tabelle 5-7: Beschichtungs- und Herstellungskosten der Membranbündel mit einer Schichtdicke von 20 µm bei optimaler Membranfläche für einen BioHPR mit einer Vergaserleistung von 500 kW .....	93
Tabelle 5-8: Berechnung der Reduktion der Stromproduktion anhand des Produktgas-Heizwertes .....	94
Tabelle 5-9: Kapitalgebundene, verbrauchsgebundene, betriebsgebundene Kosten sowie Erlöse, Gewinn und Umsatzrendite für ein Wirtschaftlichkeits-Szenario mit Palladium-Membranen. Die Wärmeerlöse gehen in vollem Umfang mit ein, die Stromproduktion ist aufgrund der Wasserstoffabtrennung um 20 % reduziert .....	95

**Abkürzungsverzeichnis**

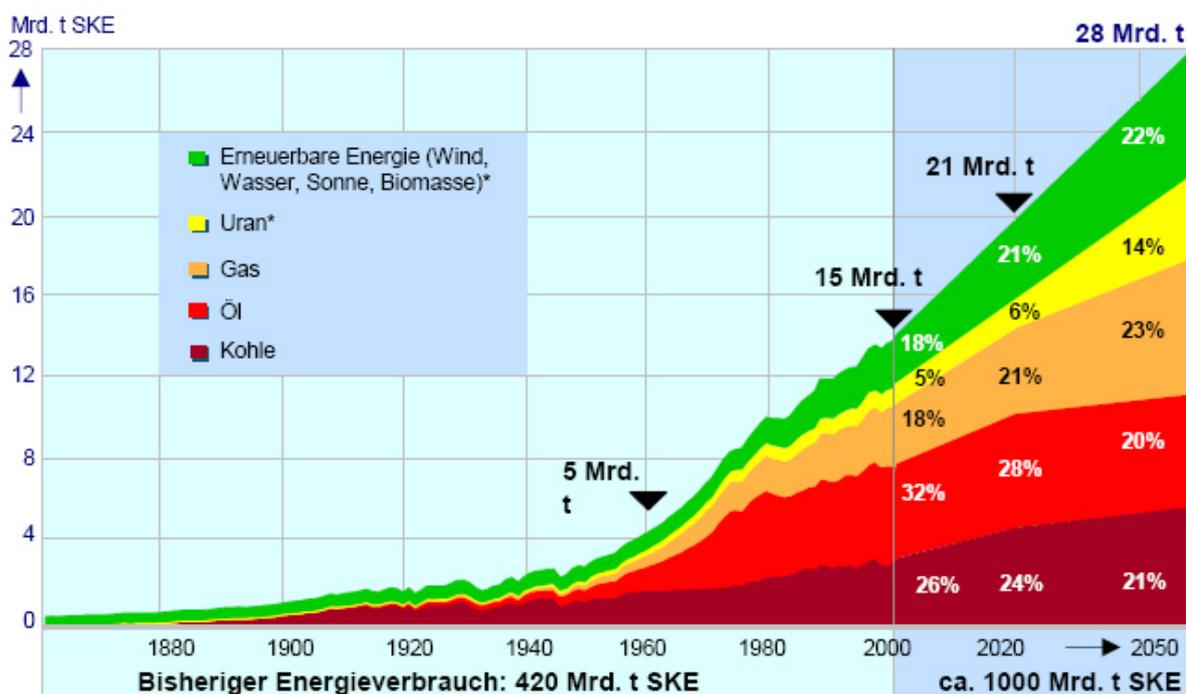
BioHPR	Biomass Heatpipe Reformer
BMWA	Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit
GC	Gaschromatograph
hdp (hcp)	hexagonal dichteste Packung
kfz (fcc)	kubisch flächenzentrierte Packung
krz (bcc)	kubisch raumzentrierte Packung

**Notation**

A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
D	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
D <sub>0</sub>	Diffusionskonstante	[m <sup>2</sup> /s]
c <sub>H<sub>2</sub></sub>	Gelöste Menge an Wasserstoff	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>i</sub>	Oberflächenkonzentration	[mol/m <sup>3</sup> ]
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie	[J/mol]
E <sub>A,D</sub>	Aktivierungsenergie der Diffusion	[J/mol]
E <sub>A,S</sub>	Aktivierungsenergie der Löslichkeit	[J/mol]
F	Freie Energie	[J /mol]
G	Freie Energie	[kg/kmol]
J	Molenstrom (Permeation)	[mol/s]
j	Molenstromdichte	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
N <sub>H<sub>2</sub></sub>	Molenstromdichte Wasserstoff	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
n <sub>H<sub>2</sub></sub>	Molenmenge Wasserstoff	[mol]
P	Permeabilität	[mol/(m·s·Pa <sup>0,5</sup> )]
P <sub>0</sub>	Permeabilitätskonstante	[mol/(m·s·Pa <sup>0,5</sup> )]
p	Druck	[Pa] o. [bar]
p <sub>per</sub>	Permeatdruck	[Pa] o. [bar]
p <sub>ret</sub>	Retentatdruck	[Pa] o. [bar]
R	Allgemeine Gaskonstante	[J/(mol·K)]
S	Löslichkeit (Sieverts-Konstante)	[mol/(m <sup>3</sup> ·Pa <sup>0,5</sup> )]
S <sub>0</sub>	Löslichkeitskonstante	[mol/(m <sup>3</sup> ·Pa <sup>0,5</sup> )]
t	Zeit	[s]
Δx	Membrandicke	[m]

## 1 Einleitung

Der weltweite Bedarf an Energie steigt in den kommenden Jahrzehnten drastisch an. Nach Angaben des Weltenergieerates rechnet man bis 2050 mit einer durchschnittlichen Wachstumsrate des weltweiten Energieverbrauchs von 1,3 % pro Jahr.



\*Stromerzeugung aus Kernenergie und Regenerativen mit Substitutionsmethode bewertet

Quellen: WEC, IIASA, IEA/OECD 2001/2002

**Abbildung 1-1:** Entwicklung des weltweiten Energieverbrauchs [BMWA2005]

Trotz steigendem Anteil erneuerbarer Energien kann ein derartiger Anstieg des Energieverbrauchs in diesem Zeitraum nur durch fossile und nukleare Energieträger gedeckt werden. Die damit einhergehende Steigerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und andere Umweltbelastungen, vor allem aber die zunehmende Verknappung der fossilen Energieträger, macht die Suche nach geeigneten Alternativen zur Energieversorgung unumgänglich.

Vor diesem Hintergrund lässt sich die Bedeutung von Wasserstoff als sekundärem Energieträger – eingebunden in eine Wasserstoff-Wirtschaft – erklären. Wasserstoff in seinen Anwendungen bei der reinen Verbrennung mit Luft oder im Einsatz mit Brennstoffzellen stellt aufgrund seiner schadstofffreien Verbrennung bzw. Umwandlung einen umweltschonenden und CO<sub>2</sub>-freien Energieträger dar. Bei seiner Herstellung entsteht jedoch abhängig vom primären Energieträger und vom verwendeten Verfahren CO<sub>2</sub>. Dazu gehört bspw. die elektrolytische Wasserspaltung zur Herstellung hochreinen Wasserstoffs mit Strom aus konventionellen Kraftwerken, die jedoch mit rund 5 % Anteil an der Gesamt-

menge des in Deutschland erzeugten Wasserstoffs gering ausfällt. Etwa die Hälfte des in Deutschland hergestellten Wasserstoffs (ca. 20 Mrd. Nm<sup>3</sup>/a) wird aus Erdgas und Rohbenzin (Naphtha) erzeugt. Die andere Hälfte fällt als Nebenprodukt in Raffinerien an und wird dort weitestgehend für die Hydrierung eingesetzt. Ein geringer Anteil (ca. 2 %) ist Nebenprodukt der Chloralkali-Elektrolyse. [BMWA2005]

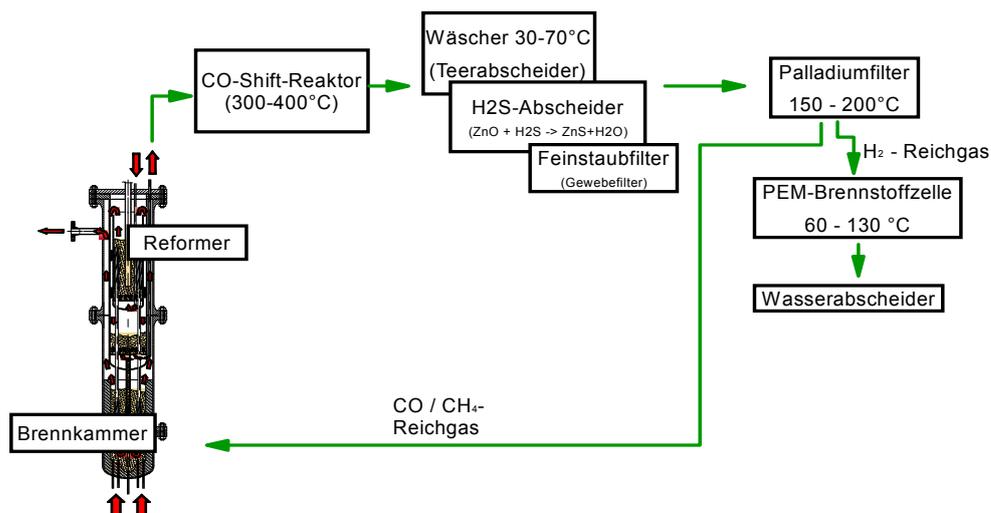
Dagegen ermöglichen Erneuerbare Energien die Wasserstoffbereitstellung praktisch emissionsfrei und nachhaltig. Biomasse ist dabei ein potentieller erneuerbarer Energieträger zur H<sub>2</sub>-Erzeugung. Biomasse kann entweder über konventionelle Kraftwerksverfahren in Strom und anschließend mittels Elektrolyse in H<sub>2</sub> gewandelt werden oder direkt über Vergasungsprozesse zur Erzeugung von H<sub>2</sub> eingesetzt werden. Gerade an der letzt genannten Möglichkeit zur emissionsfreien Wasserstoffherzeugung setzt die vorliegende Arbeit an. Bei der thermischen Vergasung entsteht ein wasserstoffreiches Synthesegas, aus dem Wasserstoff unter anderem mit Membranen abgetrennt werden kann. Es sollen im Folgenden Membran-Materialien zur Abtrennung von reinem Wasserstoff aus Synthesegasen, welche bspw. bei der Vergasung von Biomasse entstehen, auf ihr Diffusionsverhalten und auf ihre technische Eignung bei hohen Temperaturen untersucht werden.

## 1.1 Motivation der Arbeit

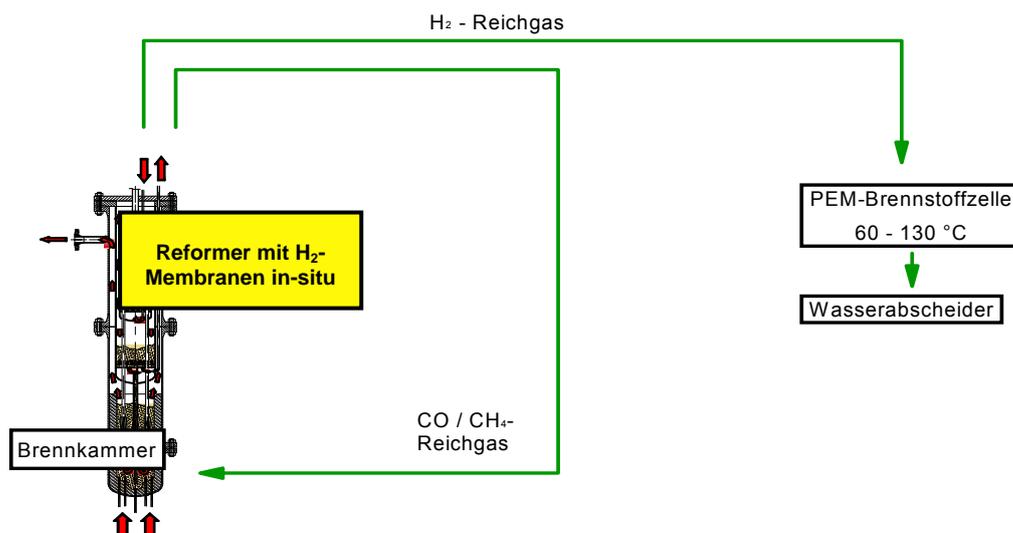
Die Arbeit wird in zweierlei Hinsicht motiviert. Einerseits durch das am Lehrstuhl für Energiesysteme durchgeführte Projekt „In-situ Abtrennung von hochreinem Wasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung“, andererseits von dem am Lehrstuhl für Energiesysteme entwickelten Biomasse Heatpipe Reformer (BioHPR) und einer speziellen Eigenschaft der bei diesem Verfahren eingesetzten Heatpipes.

Beim Projekt „In-situ Abtrennung von hochreinem Wasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung“ soll mit Palladium-Membranen im Reformer des BioHPR Wasserstoff bei 700 °C bis 800 °C abgetrennt werden. Dieses Verfahren ist deswegen so effizient, weil sich durch die Integration des Palladium-Membranfilters in den Vergaser das Gesamtverfahren der Wasserstoffabtrennung stark vereinfacht (siehe Abbildungen 1-2 und 1-3).

Da die Abtrennleistung von Palladium-Membranfiltern bekanntlich sehr hoch ist, die Kosten für Palladium jedoch ebenfalls, entsteht hier der Bedarf an einem Alternativmaterial, das immer noch gute Abtrennleistungen für Wasserstoff aufzeigt, jedoch aufgrund geringerer Kosten effizienter als Palladium ist.



**Abbildung 1-2:** System für Nutzung von ‚Wasserstoff aus Biomasse‘ in PEM-Brennstoffzellen mit externer Brenngasaufbereitung [KAR2004]



**Abbildung 1-3:** System für Nutzung von ‚Wasserstoff aus Biomasse‘ in PEM-Brennstoffzellen mit in-situ Wasserstoffabtrennung [KAR2004]

Bei der speziellen Eigenschaft der Heatpipes handelt es sich um die Diffusion<sup>1</sup> von Wasserstoff aus dem Produktgas der Vergasung in die Heatpipe. Dabei entsteht ein Wasserstoffpolster im oberen Bereich der Heatpipe, welches die aktive Länge der Heatpipe ver-

<sup>1</sup> Der Begriff Diffusion steht in seiner allgemeinen Anwendung für die Permeation eines Gases durch einen Feststoff und wird in dieser Arbeit einleitend als solcher verwendet. Später folgt in Kapitel 3 eine speziellere Definition dieses Begriffes, dort wird die Diffusion als Teilschritt der Permeation erklärt.

kürzt. Um die Zusammenhänge darzustellen, soll im Folgenden kurz zunächst das Prinzip einer Heatpipe sowie der Aufbau des BioHPR näher erläutert werden.

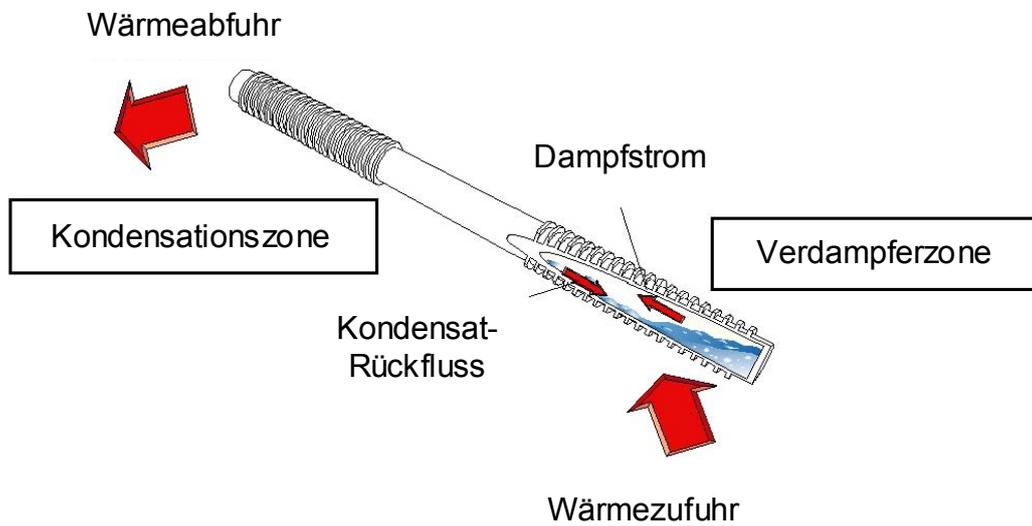


Abbildung 1-4: Funktionsweise einer Heatpipe [METZ2005]

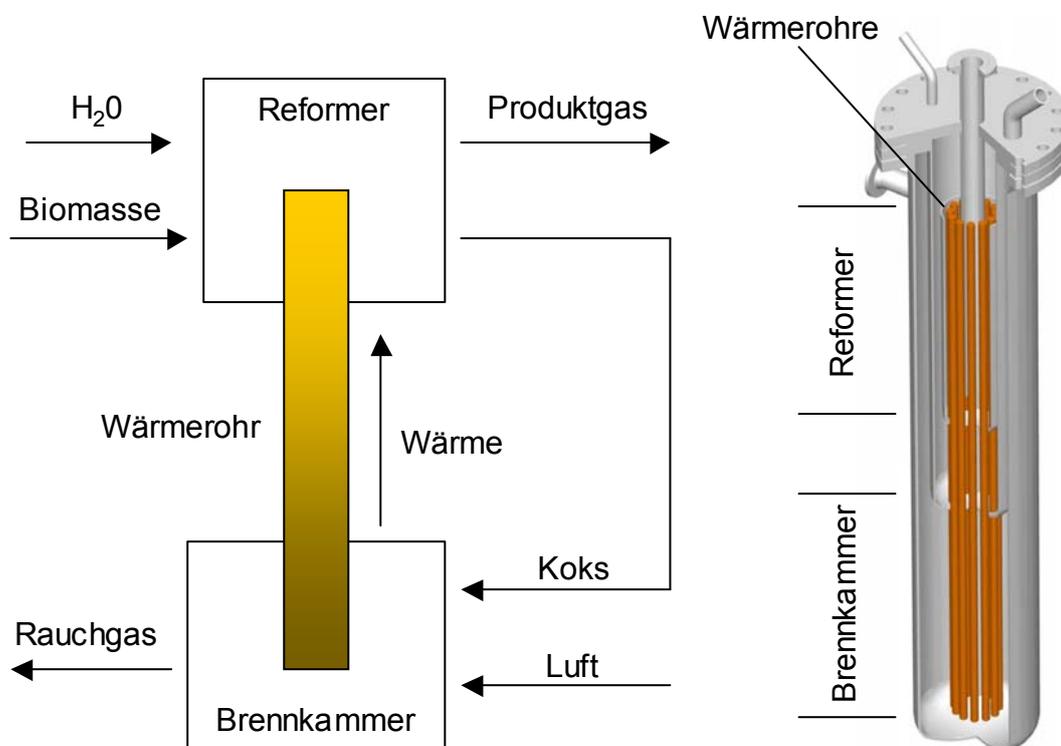


Abbildung 1-5: Funktionsweise des BioHPR [METZ2005]

Die Heatpipe ist ein geschlossenes Rohr (siehe Abbildung 1-4), in dem sich ausschließlich ein Arbeitsmedium – bspw. Natrium – befindet. Das Natrium wird in der Verdampfungszone aufgrund einer Wärmezufuhr verdampft und strömt in die Kondensationszone der Heatpipe. Dort wird die Wärme mittels Kondensation abgegeben. Über ein Kapillarnetz an der Heatpipe-Innenwandung fließt das Kondensat zurück in den Bereich der Wärmezufuhr und verdampft erneut.

Da die Verdampfungs- und Siedetemperatur gleich sind, arbeiten Heatpipes über ihre gesamte Länge isotherm. Bei der Anwendung von Heatpipes im BioHPR beträgt die Arbeitstemperatur ca. 800 °C bis 900 °C. [METZ2005]

Abbildung 1-5 zeigt die Funktionsweise des BioHPR. Sowohl die Brennkammer als auch der Reformer sind als stationäre Wirbelschichten ausgeführt. Über die Heatpipes (Wärmehohlröhre) wird die in der Brennkammer erzeugte Wärme (bei ca. 900 °C) in den Reformer transportiert. Dort findet der allotherme Vergasungsprozess mit zugeführter Biomasse und Wasserdampf statt. Der bei der Vergasung nicht umgesetzte Kohlenstoff aus der Biomasse wird als Koks über ein Siffonsystem wieder in die Brennkammer geleitet und dort verbrannt. [METZ2005]

Ein Teil des bei der allothermen Vergasung entstehenden Wasserstoffs im Reformer (bis zu ca. 50 Vol.-% im trockenen Produktgas) diffundiert nun bei ca. 800 °C in die Heatpipes und es bildet sich ein Wasserstoffpolster im oberen Ende der Heatpipes. Wenn das Polster zu groß wird, also die aktive Länge der Heatpipe sehr verkürzt wird, kann der Wärmetransport in der Reformer-Wirbelschicht und somit der gesamte Vergasungsprozess zum Erliegen kommen. Um dem entgegen zu wirken, ist es denkbar, die Heatpipes an ihrem oberen Ende aus einem anderen, Wasserstoff leicht durchlässigem Material zu fertigen, so dass der Wasserstoff am oberen Heatpipe-Ende bei 700 °C bis 800 °C leichter wieder ausdiffundieren kann. Ein bereits eingesetztes Material ist Nickel, da seine Permeabilität von Wasserstoff höher ist, als die des restlichen Heatpipematerials (Stahl der Werkstoffnummer 1.4841). Andere – hier in der Arbeit untersuchte – Materialien könnten ebenfalls eine sinnvolle Lösung für das „Wasserstoffproblem“ bei der Verwendung von Heatpipes bei der allothermen Wasserdampfvergasung darstellen.

## 1.2 Ziel und Vorgehensweise

In der Literatur sind bereits zahlreiche Wasserstoffdiffusionsmessungen von verschiedensten Metallen bekannt. Diese wurden jedoch vorwiegend nur bis zu einer Temperatur von ca. 650 °C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen liegen wenige Messergebnisse vor, die Extrapolation der Messergebnisse bei niedrigen Temperaturen führt teilweise zu stark divergierenden Ergebnissen im höheren Temperaturbereich. Ziel der Arbeit ist es daher, alternative Materialien auf ihre Eignung zur Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C zu untersuchen. Die untersuchten Alternativmaterialien sind Nickel, Niob, Tantal, Titan und Vanadium, da die-

se bereits bei Temperaturen bis 650 °C signifikante Permeabilitäten<sup>2</sup> aufweisen [STE1983]. Weil diese Metalle noch nicht in einem gemeinsamen Versuchsaufbau, sondern nur von verschiedenen Autoren in unterschiedlicher Weise und meist bei Temperaturen unter 700 °C untersucht wurden, wird in dieser Arbeit ein zumindest qualitativer direkter Vergleich der Messergebnisse erstmals möglich.

Im Abschnitt Stand der Technik werden die bekannten Diffusionseigenschaften der untersuchten Alternativmaterialien sowie von Palladium beschrieben. Eine Zusammenfassung der bisher in der Literatur ermittelten Diffusionseigenschaften macht deutlich, dass ein direkter qualitativer Vergleich der untersuchten Metalle im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C nicht möglich ist. Weiterhin wird auf die bekannten mechanischen sowie thermochemischen Eigenschaften der Metalle eingegangen. Für die Materialien Palladium und Nickel werden die katalytischen Eigenschaften erklärt. Schließlich werden die Membran-Beschichtungsverfahren für die einzelnen Metalle kurz erläutert.

Nach einer Übersicht über den Versuchsaufbau, die die verwendete Messzelle sowie die Messtechnik darstellt, folgen die Ergebnisse der Wasserstoff-Permeabilitäts-Messungen.

Hierbei werden zuerst die experimentell ermittelten Permeationseigenschaften der einzelnen Metalle bei den hohen Temperaturen vorgestellt und diskutiert sowie zusammenfassend gegenübergestellt. Weiterhin wird auf die mechanischen Eigenschaften und das Oxidationsverhalten der Metalle sowie im speziellen auf die katalytische Eigenschaften hinsichtlich Kohlenstoffablagerung von Palladium und Nickel eingegangen.

Abschließend soll eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Ergebnisse die Effizienz und Rentabilität der einzelnen Metalle für die Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung zeigen. Dabei wird allgemein auf die Wasserstoffabtrennung bei hohen Temperaturen eingegangen.

---

<sup>2</sup> Die Permeabilität beschreibt den Wasserstoffstrom durch ein Metall hindurch (Siehe hierzu Anfang von Kapitel 2 und Kapitel 3).

## 2 Stand der Technik

In Kapitel 2.1 werden die in der Literatur bekannten Diffusionseigenschaften der Metalle vorgestellt. Abschnitt 2.2 soll einen Überblick über allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Materialien geben. Anschließend wird im Abschnitt 2.3 auf die mechanische Festigkeit der untersuchten Materialien im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C eingegangen. Abschließend werden in Kapitel 2.4 thermochemische Zusammenhänge wie Phasendiagramme und das Auftreten von Wasserstoffversprödung behandelt.

### 2.1 Diffusionseigenschaften ausgewählter Metalle

In diesem Abschnitt werden die bekannten Diffusionseigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien beschrieben. Die in der Literatur angegebenen Messungen sind meist auf Permeabilitätsmessungen bis ca. 650 °C zurückzuführen. Daneben beruhen einige Angaben der Permeabilität nicht direkt auf ihrer Messung, sondern auf ihrer Berechnung aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Löslichkeit  $S$  nach Gleichung 3.13. Der Diffusionskoeffizient beschreibt den Wasserstoffstrom innerhalb des Metalls, er kann beispielsweise über elektrische Leitfähigkeitsmessungen experimentell bestimmt werden [POK94]. Die Löslichkeit beschreibt, wie viel Wasserstoff in einem Metall in Lösung gehen bzw. eingelagert werden kann. Die Messung der Löslichkeit wird meist über Gleichgewichtsmessungen durchgeführt [VEL69]. Die daraus resultierenden Werte für die Permeabilität stimmen nur teilweise mit den direkt gemessenen Werten überein, da eine kontinuierliche Permeabilitätsmessung den gesamten Permeationsvorgang – also auch Dissoziations-, Rekombinations- sowie Diffusionsvorgänge in und durch die Metallmembran<sup>3</sup> – berücksichtigt.

Zur Darstellung der Diffusionseigenschaften dient im Folgenden die Permeabilität  $P$ . Mit ihr lässt sich darstellen, wie groß die Wasserstoffdurchlässigkeit einer Membran ist. Je höher die Permeabilität ist, desto höher ist auch der Wasserstoffstrom durch die Membran hindurch. Die Permeabilität berechnet sich über die Arrhenius-Gleichung. Diese Gleichung berücksichtigt die Aktivierungsenergie  $E_A$ , die Temperatur  $T$ , die allgemeine Gaskonstante  $R$  sowie die Permeabilitätskonstante  $P_0$  (siehe Abschnitt 3.2, Gleichung 3.13).

Für die jeweiligen Metalle werden im Folgenden die in der Literatur bekannten Untersuchungen kurz erläutert, hierbei wird – soweit bekannt – auf den Temperaturbereich, die verwendeten Membranstärken und auf die Motivation der Messung näher eingegangen. Die bekannten Werte für  $P_0$  und  $E_A$  werden tabellarisch angegeben. Mit Hilfe dieser Daten wird jeweils die Permeabilität berechnet und grafisch dargestellt. Dabei bedeutet eine durchgezogene Linie, dass die Permeabilität bei diesen Temperaturen direkt gemessen

---

<sup>3</sup> Siehe hierzu Abbildung 3.1: Teilschritte der Permeation, nach [EDL2004].

wurde. Eine gestrichelte Linie bedeutet hingegen, dass die angegebenen Werte hier extrapoliert bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnet sind.

Abschließend werden alle in der Literatur bekannten Permeabilitäten der verschiedenen Metalle in einem Diagramm über den Temperaturbereich von 300 °C bis 800 °C zusammenfassend gegenübergestellt.

## Palladium

Das Palladium-Wasserstoff-System ist sicherlich das am meisten untersuchte System jeglicher Metall-Wasserstoff-Systeme. Das Phasendiagramm sowie andere thermodynamische Eigenschaften sind weitgehend geklärt und die Studien zu diesem System stimmen gut überein. Bezüglich der Wasserstoff-Permeabilität von Palladium sind jedoch wenige Untersuchungen bekannt. In der Tabelle 2-1 sowie der Grafik 2-1 sind einige Ergebnisse dargestellt.

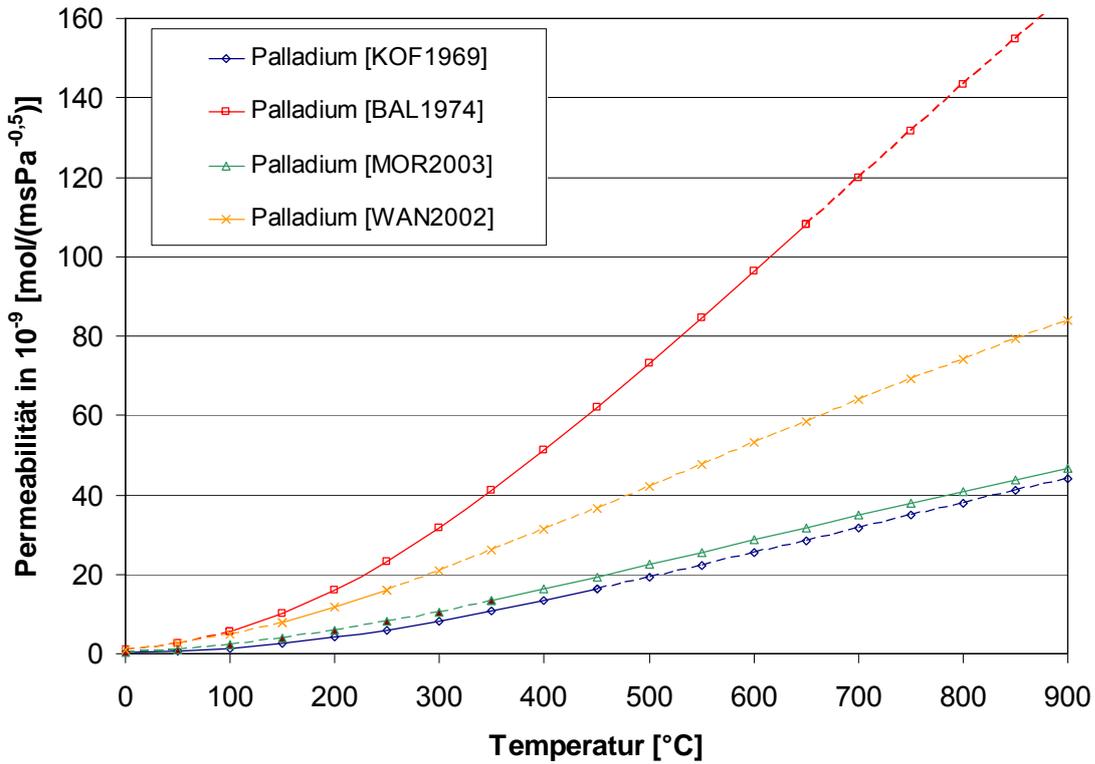
**Tabelle 2-1:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Palladium

Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
2,20E-07	15672	27-436	KOF1969
8,11E-07	15464	97-627	BAL1974
1,92E-07	13810	350-900	MOR2003
3,18E-07	12980	150-230	WAN2002

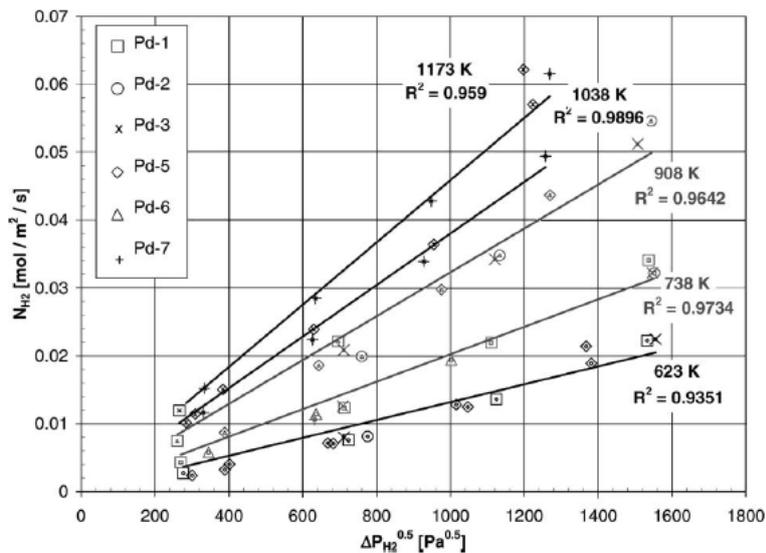
Abbildung 2-1 zeigt deutlich, dass bei hohen Temperaturen eine Spreizung der ermittelten Permeabilitäten auftritt. Mit den von Balovnev [BAL1974] angegebenen Größen (Tabelle 2-1) berechnet sich aus Gleichung 3.13 eine wesentlich höhere Permeabilität bei 650 °C als mit den anderen Werten.

Alle Messungen wurden mit planaren Palladiummembranen unterschiedlicher Dicke durchgeführt. Die Werte von Koffler et al [KOF1969] wurden in einem Temperaturbereich von 27 °C bis 436 °C und Membrandicken von 486 µm bis 762 µm gemessen. Balovnev misst in einem Bereich von 97 °C bis 627 °C bei Dicken von 100 µm bis 1000 µm. Bei Wang [WAN2002] werden Messungen von 150 °C bis 230 °C und Dicken von 95 µm bis 138 µm zu Grunde gelegt.

Die einzige Messung über 650 °C, die im Temperaturbereich von 350 °C bis 900 °C aufgenommen wurde, stammt von Morreale et al [MOR2003]. Er benutzte sieben planare Palladiummembranen mit einer Dicke von ca. 1000 µm für seine Untersuchungen. Abbildung 2-2 zeigt die Ergebnisse seiner Messung. Dabei ist die Molenstromdichte von Wasserstoff  $N_{H_2}$  über dem Wasserstoffpartialdruckunterschied auf Vor- und Rückseite der untersuchten Membran für die verschiedenen Temperaturen angegeben.



**Abbildung 2-1:** Permeabilität von Wasserstoff durch Palladium von 0 °C bis 900 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte Werte.



**Abbildung 2-2:** Molenstromdichte von Palladium über der Wasserstoffpartialdruckdifferenz, gemessen bei Temperaturen bis 900 °C, aus [MOR2003].

In der Grafik wird augenscheinlich, dass die Messpunkte bei höheren Temperaturen weniger werden. Die Bezeichnungen Pd-1 bis Pd-7 aus der Legende beziehen sich auf die verschiedenen Palladiummembrane, die bei den Messungen verwendet wurden. Aufgrund von Verformungen der verwendeten planaren Palladiummembrane durch den hohen Temperatureinfluss – was wiederum die Undichtigkeit der Membrane zur Folge hatte – konnten über 908 K nur noch mit den Palladiummembranen Pd-5 und Pd-7 (siehe Abbildung 2-2) Messwerte aufgenommen werden. Morreale et al. stellt fest, dass seine Messung aus dem Jahr 2003 die erste Permeabilitätsmessung für Palladium bei Temperaturen bis 900 °C ist.

## Nickel

Für das Metall Nickel gibt es viele Untersuchungen der Wasserstoff-Permeabilität. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar. Den meisten Untersuchungen liegt eine Temperaturskala von 300 °C bis 650 °C zugrunde. Tabelle 2-2 gibt eine Übersicht der Literatur-Werte, die anschließende Grafik 2-3 zeigt die daraus berechneten Permeabilitäten.

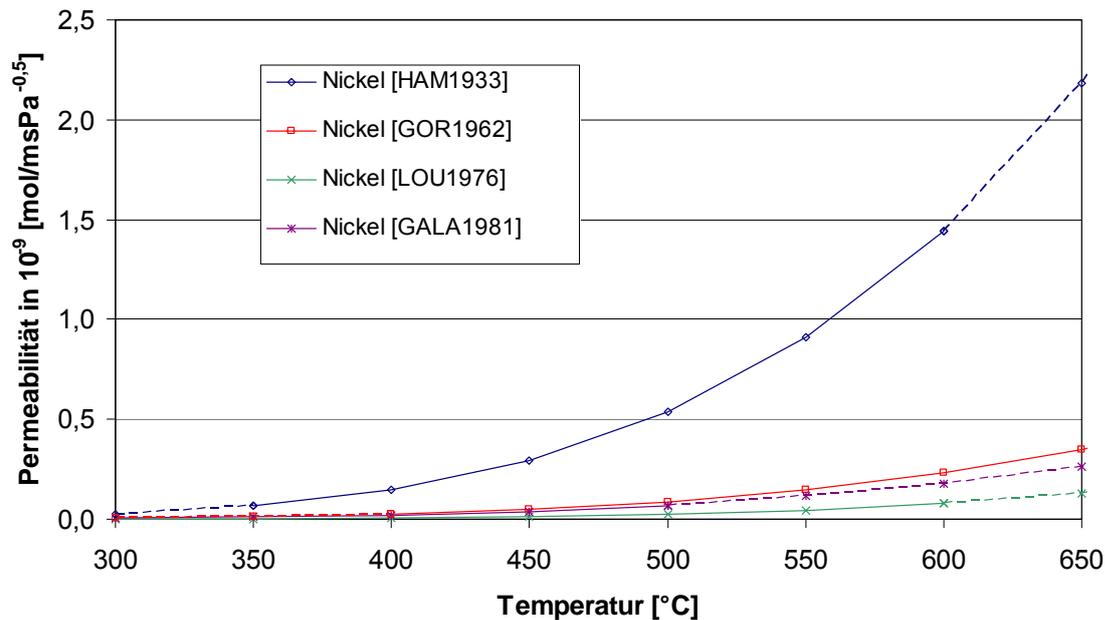
**Tabelle 2-2:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoff-Permeation durch Nickel, verschiedene Quellen

Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/msPa <sup>0,5</sup> ]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
3,00E-06	55454	376-600	HAM1933
4,65E-07	55205	402-627	GOR1962
1,04E-06	69006	327-627	LOU1976
2,38E-07	52295	327-527	GALA1981

Auffällig in Tabelle 2-2 ist die frühe Messung von Ham [HAM1933] im Jahre 1933. Er untersuchte planare Membrane mit einer Dicke von ca. 127 µm bei Temperaturen von 376 °C bis 600 °C. In seinen Versuchen vergleicht er die Permeation von Wasserstoff in reinem Nickel mit der in einer Nickel-Platin-Legierung sowie in reinem Platin. Qualitativ gesehen – für diesen Vergleich – waren seine Ergebnisse maßgebend für seine Zeit. Spätere Wasserstoffpermeationsmessungen zeigen jedoch, dass seine ermittelten Permeabilitäten sowohl für Nickel als auch für Platin um bis zu einer Größenordnung zu hoch liegen.<sup>4</sup>

Die gemessene Permeabilität von Gorman [GOR1962] in Abbildung 2-3 liegt nahe den Werten von Louthan [LOU1976] und Gala [GALA1981]. Gormans Membrane waren tubular und hatten eine Dicke von ca. 400 µm. Er maß in einem Temperaturbereich von 402 °C bis 647 °C. Seine Untersuchung hatte zum Ziel, die Permeation von Nickel mit der von nickellegierten Stählen wie Monel und Inconel zu vergleichen. Dabei zeigte sich, dass die Permeation von Wasserstoff in Nickel ca. doppelt so hoch liegt als in Monel und Inconel.

<sup>4</sup> Vergleiche hierzu *Table 5* and *Table 6* in [STE1983].



**Abbildung 2-3:** Permeabilität von Wasserstoff durch Nickel von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte Werte.

Auch Louthan untersuchte die Permeabilität von Nickel im Vergleich zu den eben genannten Nickellegierungen und aber auch anderen Metallen wie Platin, Titan, Gold und Aluminium. Er verwendete tubulare Membrane mit einer Wandstärke von ca. 600 µm. Der Temperaturbereich seiner Messungen ging von 327 °C bis 627 °C.

Galas Untersuchungen der Permeabilität von Nickel begründeten sich in einer Anwendung, mit Hilfe eines Wasserstoffstroms in einem Nickelrohr den Wasserstoffpartialdruck eines Gasgemisches in-situ zu bestimmen. Seine Messungen sind sozusagen Kalibrierungsmessungen für eine solche Anwendung. Er maß im Temperaturbereich von 327 °C bis 527 °C, seine Membrane hatten eine Dicke von 60 µm bis 130 µm.

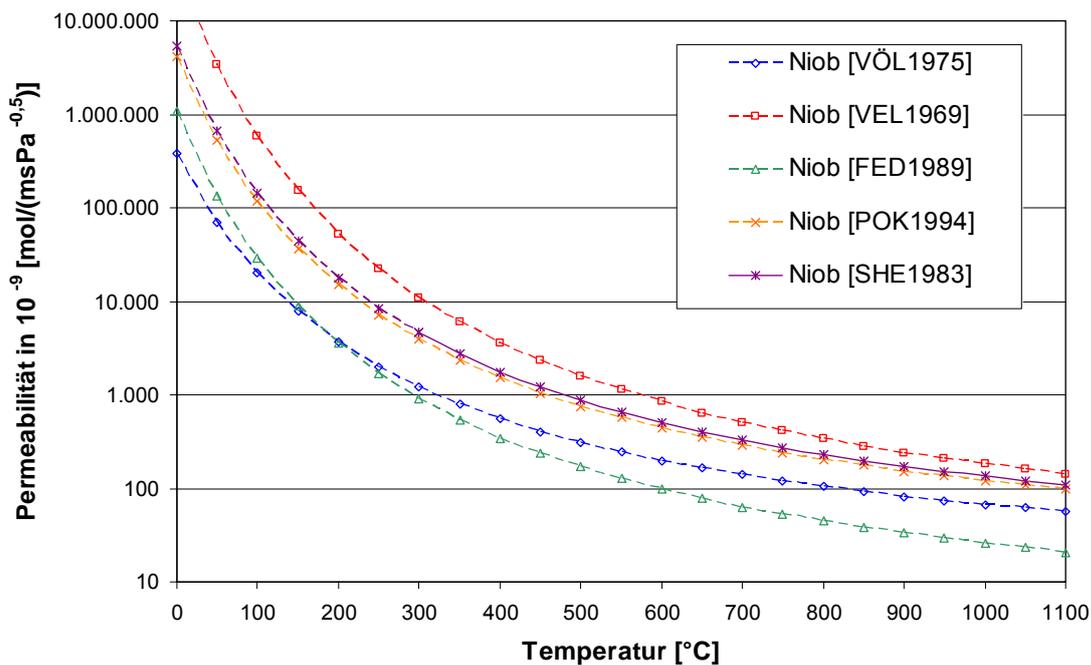
## Niob

Reines Niob reagiert schnell und exotherm mit Wasserstoff. Es hat eine negative Lösungsenthalpie, deswegen sinkt die Wasserstoff-Löslichkeit mit steigender Temperatur. Für Niob sind wie für Palladium Messungen bei höheren Temperaturen bekannt. Jedoch unterscheiden sich die bei hohen Temperaturen gemessenen Größen um bis zu eine Größenordnung voneinander. Die im folgenden angegebenen Werte für die Aktivierungsenergie und die Permeabilitätskonstante stammen fast alle nicht direkt aus Permeabilitätsmessungen, sondern sind mit Hilfe experimentell ermittelter Diffusions- und Löslichkeits-

werte berechnet<sup>5</sup>. Die negativen Werte für die Aktivierungsenergie begründen sich in der negativen Lösungsenthalpie und bedeuten eine Abnahme der Permeabilität bei steigender Temperatur. Dieses Verhalten zeigt sich bei Niob aufgrund der hohen Affinität zu Wasserstoff, der interstitiell – als Zwischengitteratom – im Metallgitter eingelagert wird. Dabei werden bei steigender Temperatur die Zwischengitterplätze blockiert, die für eine Permeation nötig sind.

**Tabelle 2-3:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Niob, verschiedene Quellen

Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
6,30E-09	-25025	0-600	VÖL1975
6,30E-09	-35501	-	VEL1969
1,40E-09	-30820	400-927	FED1989
6,90E-09	-30200	200-1100	POK1994
7,46E-09	-30600	300-1100	SHE1983



**Abbildung 2-4:** Permeabilität von Wasserstoff durch Niob von 0 °C bis 1100 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen.

<sup>5</sup> Siehe zur Berechnung der Aktivierungsenergie und der Permeabilitätskonstante Kapitel 3.2 – Mathematischer Zusammenhang der Wasserstoff-Permeation.

Völkl [VÖL1975] bestimmte in sechs Messungen in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 600 °C den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Niob. Die Berechnung der Permeabilitätskonstanten und Aktivierungsenergien wird mit Hilfe den von Steward [STE1975] und Veleckis [VEL1969] ermittelten Löslichkeitswerten für Niob durchgeführt. So ergeben sich nach Gleichung 3.13 die in Tabelle 2-3 angegebenen Größen für Völkl und Veleckis.

Die angegebenen Werte von Fedorov [FED1989] und Pokhmurs'kyi [POK1994] sind ebenfalls aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen. Beide maßen den Diffusionskoeffizienten mittels Leitfähigkeitsmessungen über einen großen Temperaturbereich. Die herangezogenen Löslichkeitswerte sind nicht gemessen, sondern stammen aus der Literatur. Fedorov maß den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Niob in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 927 °C, Pokhmurs'kyi maß von 200 °C bis 1100 °C. Vergleicht man jedoch die jeweils berechneten Permeabilitäten miteinander (siehe Abbildung 2-4), so kann ein Unterschied um fast eine Größenordnung festgestellt werden.

Die einzige direkte messtechnische Bestimmung der Permeabilitätskonstante und der Aktivierungsenergie von Niob wurde von Sherman [SHE1983] durchgeführt. Er misst die Permeabilität in einem Temperaturfenster von ca. 300 °C bis 1100 °C mit zwei Probenröhrchen aus reinem Niob mit einem Durchmesser von 318 µm und 483 µm. Bemerkenswert ist der Umstand, dass der für die Messung verwendete Wasserstoff mittels einer Palladiummembran vorgereinigt wird. So können die anderen Gasbestandteile auf unter 0,003 Massenprozent reduziert werden. Shermans Ergebnisse stimmen sehr gut mit den rechnerisch ermittelten Permeabilitätswerten von Pokhmurs'kyi überein.

## Tantal

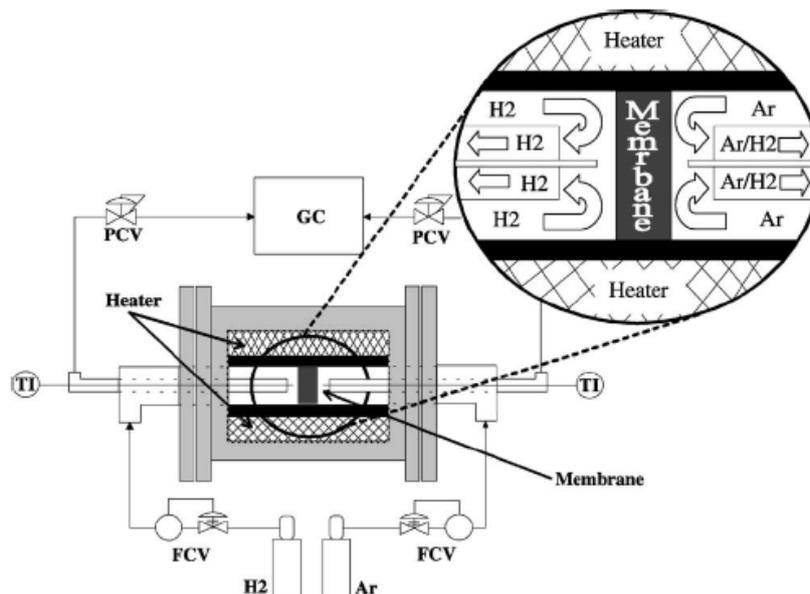
Wie bei Niob sind die im Folgenden angegebenen Größen für die Permeabilität zum Teil aus Diffusions- und Löslichkeitsmessungen berechnet. Die Aktivierungsenergie wird nach Veleckis [VEL1969] und Rothenberger [ROT2003] negativ, nach Makrides [MAK1965] jedoch positiv angegeben.

Veleckis ermittelte die Löslichkeit von Wasserstoff in Tantal bei Temperaturen von ca. 250 °C bis 630 °C mittels Gleichgewichtsmessungen. Zusammen mit den von Völkl [VÖL1975] ermittelten Diffusionswerten ergibt sich die in Tabelle 2-4 angegebene Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie. Makrides dagegen maß den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoff-Tantalsystems im Temperaturbereich von ca. 200 °C bis 527 °C und berechnete mit Hilfe von Löslichkeitswerten aus der Literatur die angegebenen Werte nach Gleichung 3.13.

**Tabelle 2-4:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Tantal, verschiedene Quellen

Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
1,00E-06	26940	200-527	MAK1965
5,80E-09	-20203	250-630	VEL1969
4,16E-09	-14717	300-900	ROT2003

Rothenberger arbeitete bei seinen Permeabilitätsmessungen mit planaren, Palladium beschichteten Tantalmembranen. Auf 1 mm dicken, runden ( $d = 16 \text{ mm}$ ) Tantalplättchen wurden mittels dem Beschichtungsverfahren *Electroless Plating*<sup>6</sup> ca.  $1 \mu\text{m}$  bis  $2 \mu\text{m}$  dicke Palladiumschichten aufgebracht. Durch die Beschichtung mit Palladium könnte eine Oxidschichtbildung des Tantals vermieden werden, jedoch sollte hier vor allem der positive Effekt einer besseren Dissoziation des Wasserstoffs untersucht werden. Der Temperaturbereich seiner Messungen reichte von ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gerade bei den hohen Temperaturen kam es jedoch zum Ablättern bzw. Zerbröckeln der Palladiumschicht. Nach einem 49-Stunden-Test bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  hatte sich die Palladiumbeschichtung der Membrane nahezu restlos abgelöst.



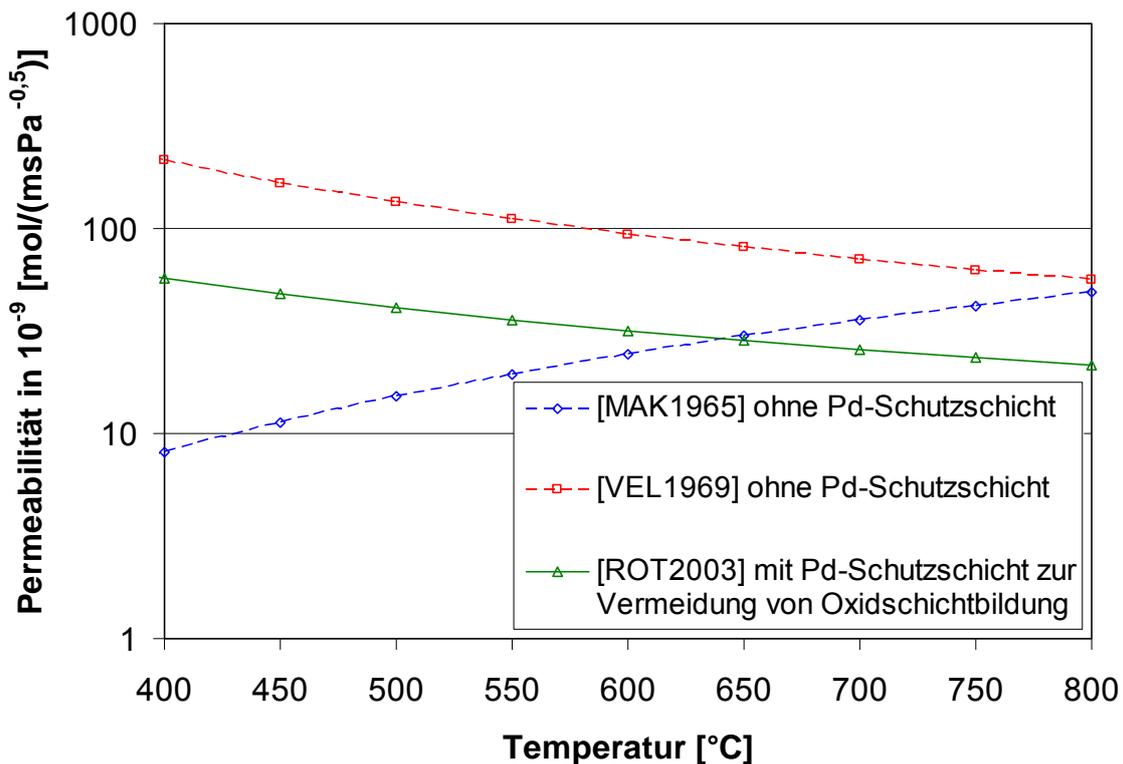
**Abbildung 2-5:** Messaufbau zur Permeabilitätsmessung bei hohen Temperaturen: Die Membran wird auf der einen Seite mit Wasserstoff gespült. Auf der anderen Seite transportiert ein Argonstrom den durch die Membran diffundierten Wasserstoff ab [ROT2003].

Besonders interessant ist der Messaufbau, den Rothenberger für seine Messungen verwendet. Er entspricht im Prinzip dem in dieser Arbeit zur Permeabilitätsmessung verwendeten Messaufbau (siehe Abbildung 2-5). Auf der einen Seite wird die Membran mit reinem Wasserstoff gespült, auf der anderen Seite wird der durch die Membran diffundierte Wasserstoff durch ein inertes Spülgas (Argon) abtransportiert, so dass der Wasserstoffpartialdruck auf dieser Seite nahe null ist und die Permeation weiter von statten geht. Im nachgeschalteten Gaschromatographen (GC) wird der Anteil Wasserstoff im Argon ge-

<sup>6</sup> Siehe Abschnitt 2.5.

messen und so über den Gesamtstrom Argon-Wasserstoff der Wasserstoffstrom, der durch die Membran diffundiert, bestimmt.

Abschließend sind die in der Literatur angegebenen Permeabilitäten für Tantal in Abbildung 2-6 dargestellt. Die Ergebnisse von Rothenberger liegen zwischen denen von Veleckis und Makrides.



**Abbildung 2-6:** Permeabilität von Wasserstoff durch Tantal von 400 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen.

## Titan

Die Angaben für Titan beruhen nur auf wenigen Quellen. Die Aktivierungsenergie wird positiv angegeben. Wegen der hohen Wasserstoffdiffusions-Geschwindigkeit scheint Titan ein sehr geeignetes Metall zur Wasserstoffabtrennung bei hohen Temperaturen zu sein.

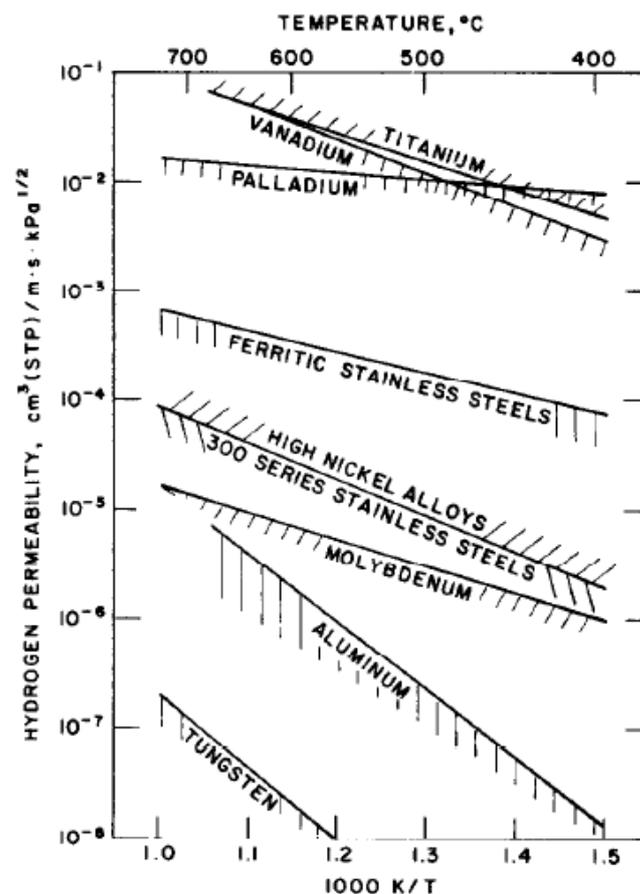
Maroni [MAR1979] berechnet in seiner Arbeit über das Diffusionsverhalten von Tritium – einem natürlichen Isotop des Wasserstoffs – in verschiedenen Metallen auch die Permeabilität von Wasserstoff aus bekannten Diffusions- und Löslichkeitswerten. Neben anderen Metallen ist auch die Permeabilität von Palladium, Vanadium und Titan angegeben. In Abbildung 2-7 sind die Ergebnisse seiner Berechnungen dargestellt. Die Permeabilitäten der drei Metalle liegen im Temperaturbereich von 400 °C bis 700 °C sehr nahe zusammen.

Auch Millenbach [MIL1983] misst nicht direkt die Permeabilität von Wasserstoff in Titan, sondern ermittelt lediglich den Diffusionskoeffizient und rechnet mit bekannten Löslichkeitswerten. Seine so berechnete Permeabilität liegt über eine Größenordnung unter der von Maroni angegebenen.<sup>7</sup>

In folgender Tabelle 2-5 sind die Permeabilitätskonstanten sowie die Aktivierungsenergien für Titan angegeben. Die grafische Darstellung (Abb. 2-8) zeigt die rechnerisch ermittelten Permeabilitäten.

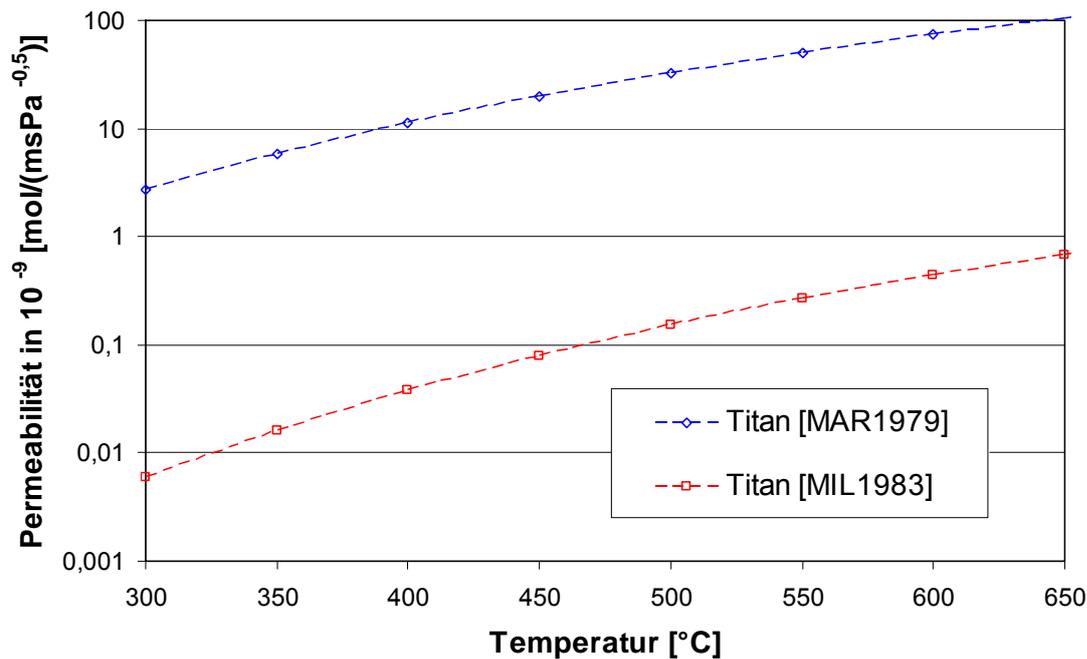
**Tabelle 2-5:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Titan, verschiedene Quellen

Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
4,08E-05	45840	-	MAR1979
1,57E-06	59450	-	MIL1983



**Abbildung 2-7:** Aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Permeabilitäten von Wasserstoff in verschiedenen Metallen, nach [MAR1979].

<sup>7</sup> Sein Artikel erschien im *Journal of Less Common Materials*.



**Abbildung 2-8:** Permeabilität von Wasserstoff durch Titan von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen.

## Vanadium

Wie bei Niob, Tantal und Titan gibt es für Vanadium wenige direkte Permeabilitätsmessungen. Die hier angegebenen Werte sind teilweise aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnet. Auch für Vanadium sind positive und negative Aktivierungsenergien angegeben.

Hwangs [HWA1991] Untersuchungen der Permeabilität von Wasserstoff in Vanadium waren durch die Verwendung von Vanadium in strukturellen Komponenten von nuklearen Reaktorsystemen motiviert. Er maß bei Temperaturen bis 700 °C den Diffusionskoeffizienten sowie die Permeabilität von Vanadium, um daraus nach Gleichung 3.13 die Löslichkeit des Metalls zu bestimmen. Seine tubularen Membranen hatten eine Dicke von 1 mm bis 2 mm.

Pokhmurs'kyi [POK1994] berechnete die Permeabilität von Vanadium aus Diffusions- und Löslichkeitswerten, wobei er die Diffusionskoeffizienten mittels Leitfähigkeitsmessungen selber experimentell ermittelte. Die zur Berechnung herangezogenen Löslichkeitswerte stammten aus der Literatur. Der Temperaturbereich seiner Diffusionsmessungen ging von 200 °C bis 1100 °C.

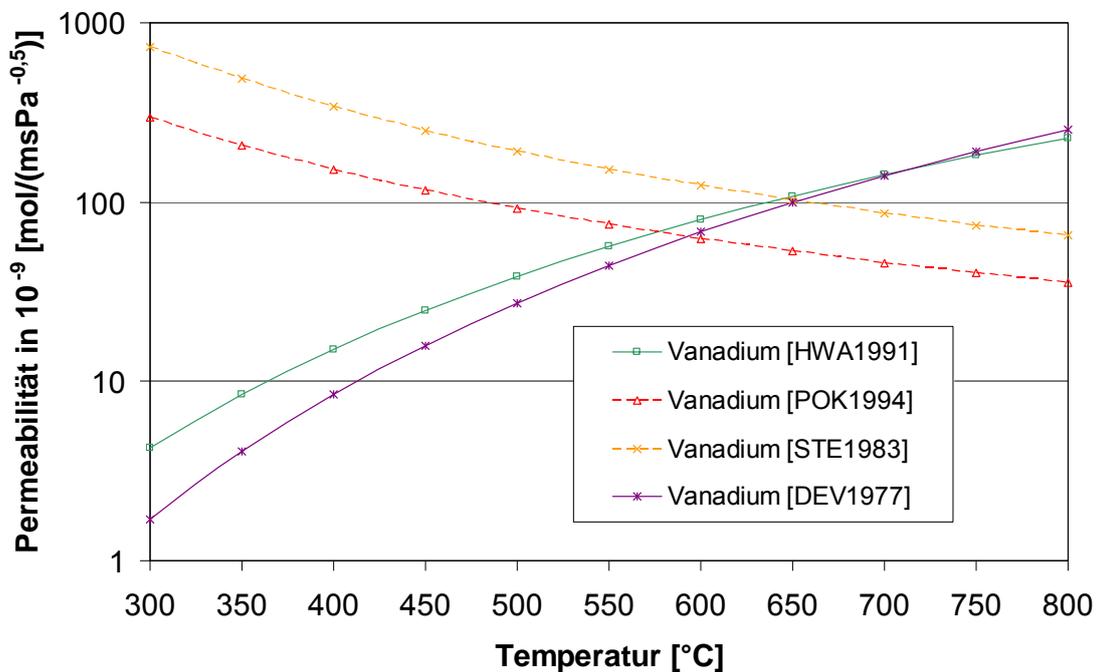
Die Ergebnisse in Steward [STE1983] sind aus Diffusions- und Löslichkeitsmessungen von Völkl [VÖL1975] und Veleckis [VEL1969] berechnete Größen.

Deventer [DEV1977] untersuchte die Bildung von Verunreinigungen auf Vanadiummembranen in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 850 °C. Nach seinen Ergebnissen sank die Permeabilität durch Kohlenstoffablagerungen bzw. Oxidschichtbildung an der Memb-

ranoberfläche um mehrere Größenordnungen. Seine Werte für die Permeabilität von Wasserstoff durch nicht verunreinigtes Vanadium sind im Folgenden angegeben.

**Tabelle 2-6:** Permeabilitätskonstante und Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation durch Vanadium, verschiedene Quellen

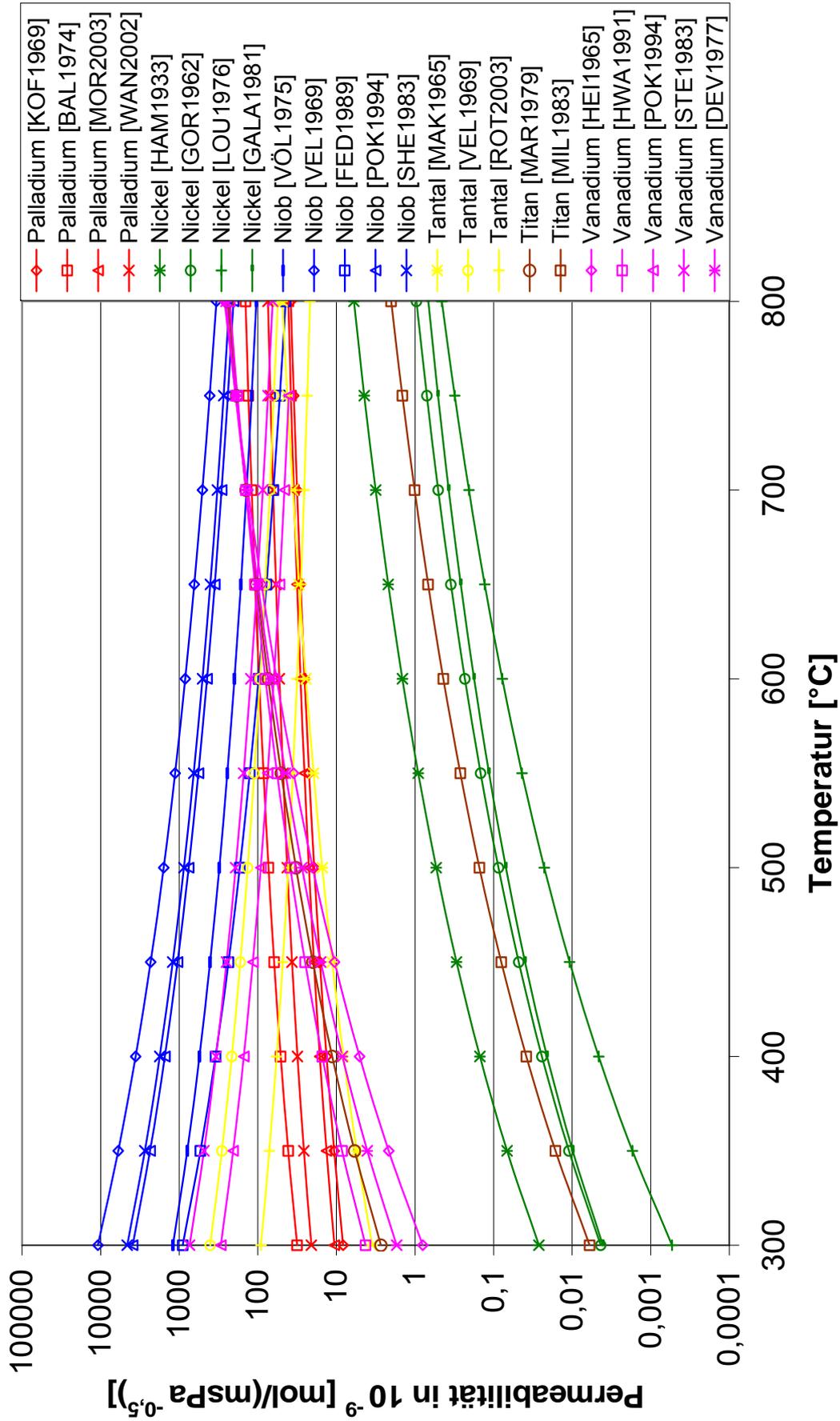
Permeationskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Temperaturbereich [°C]	Quelle
2,16E-05	40650	300-700	HWA1991
3,18E-09	-21600	200-1100	POK1994
4,00E-09	-24860	-	STE1983
7,77E-05	51100	200-850	DEV1977



**Abbildung 2-9:** Permeabilität von Wasserstoff durch Vanadium von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen.

## Zusammenfassung

Abschließend sollen die eben angeführten, in der Literatur bekannten Permeabilitäten der verschiedenen Metalle einander gegenüber gestellt werden. In folgenden zwei Diagrammen sind jeweils alle diese Permeabilitätswerte über einem Temperaturbereich von 300 °C bis 800 °C und von 700 °C bis 800 °C dargestellt. Die Permeabilitäten sind nach den einzelnen Metallen farblich unterschieden.



**Abbildung 2-10:** Zusammenfassung der in der Literatur bekannten Permeabilitätswerte über einen Temperaturbereich von 300 °C bis 800 °C. Farblich gleiche Linien bedeuten jeweils Permeabilitäten vom gleichen Metall.

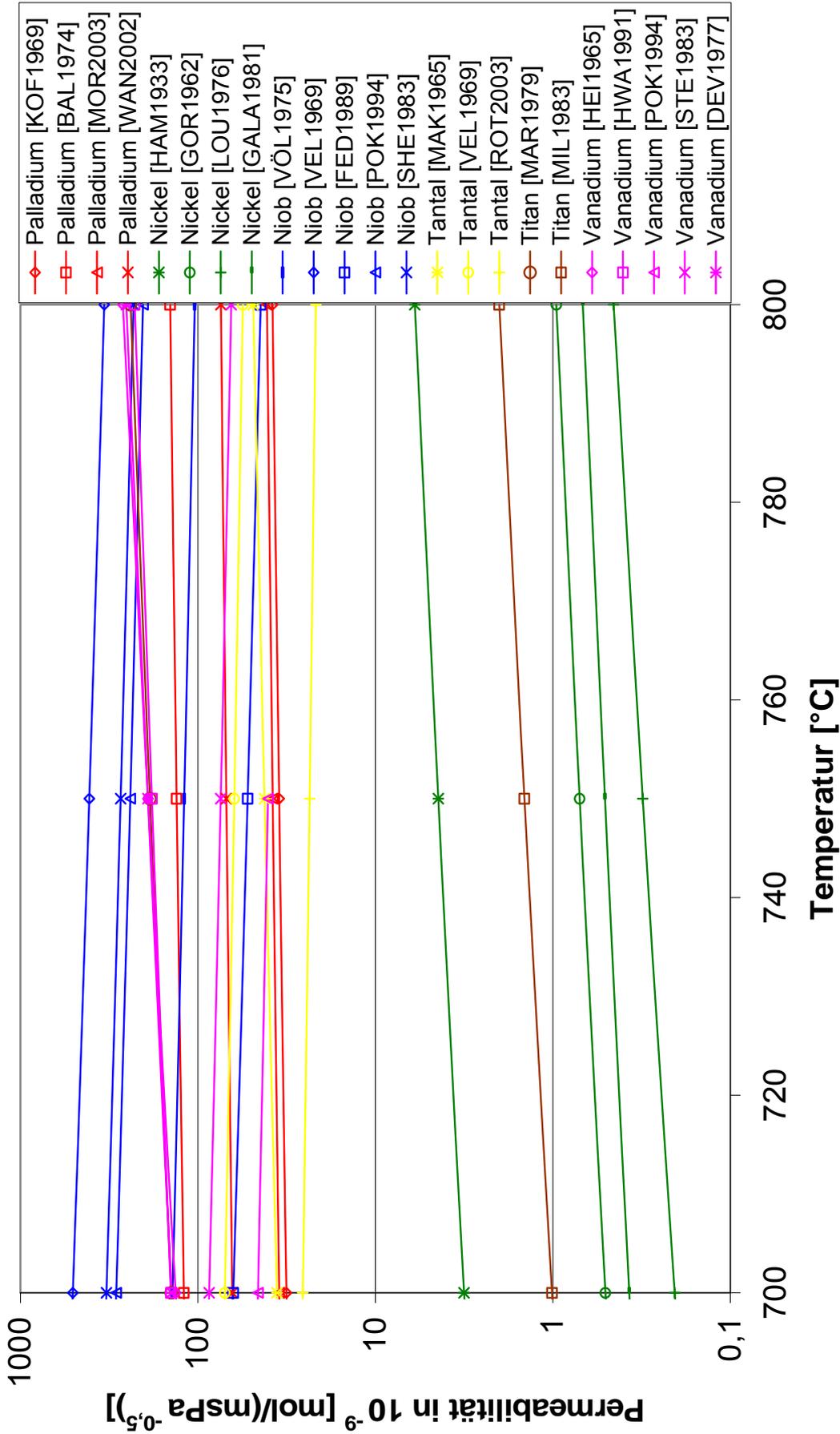


Abbildung 2-11: Zusammenfassung der Einzelmessungen der bekannten Permeabilitäten im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C.

Gerade im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C (Abbildung 2-11) wird deutlich, dass auf Grund der Streuung kein direkter qualitativer Vergleich der Permeabilitäten der unterschiedlichen Metalle möglich ist. Beispielsweise liegen die verschiedenen bekannten Permeabilitäten von Palladium teilweise über denen von Niob, teilweise liegen sie darunter. Das gilt auch für die Messwerte der anderen Metalle. Lediglich die Permeabilität von Nickel setzt sich deutlich von den anderen Permeabilitäten ab.

## 2.2 Allgemeine Eigenschaften

Im Folgenden sollen allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der Metalle kurz erläutert werden.

Auf die Korrosionseigenschaften der Metalle – gerade unter Einfluss von biogenem Gas, wie es im BioHPR vorliegt – wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, da zu diesen Eigenschaften in der Literatur nur wenig bekannt ist und eine direkte Bestimmung der Korrosionseigenschaften der Metalle nicht Gegenstand der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist.

### Palladium

Palladium ist ein Metall und gehört zur Gruppe der Platinmetalle, die relativ selten sind. Große Vorkommen befinden sich in Ontario (Kanada), Bushveld (Südafrika) und im Ural (Sibirien). William Hyde Wollaston entdeckte Palladium 1803 und benannte es 1804 nach dem zwei Jahre vorher entdeckten Asteroiden Pallas.

Palladium ist in seiner reinen Form sehr kompliziert und teuer herzustellen. Dabei wird erst Rohplatin erzeugt, welches dann durch Komplexbildungs- und Redoxprozesse weiter in Palladium und die restlichen Platinelemente aufgetrennt wird [HOL1995] [RIE2002].

Palladium ist dehnbar und silberweiß, seine Dichte  $\rho$  beträgt 12.02 g/cm<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt liegt bei 1554 °C, bei 2930 °C siedet es. Des Weiteren ist es duktil und kristallisiert mit einer kubisch dichtesten Packung.

Von den Platinmetallen ist Palladium das chemisch aktivste Element und reagiert mit Salpetersäure, Königswasser sowie mit Salzsäure in Gegenwart von Luft. Wegen der hohen Affinität zur Komplexbildung lösen auch geschmolzene Hydroxide, Cyanide und Sulfide der Alkalimetalle Palladium auf.

Weiterhin besitzt Palladium die höchste Absorptionsfähigkeit aller Elemente für Wasserstoff. Bei Raumtemperatur kann es das 600-fache des eigenen Volumens binden [QUI2000]. Nur heißes Platin kann ähnlich viel Wasserstoff adsorbieren. Die wichtigsten Oxidationsstufen des Palladiums sind (+II) (bevorzugt) und (+IV). Daneben existieren auch Verbindungen mit der Oxidationsstufe (+0).

Schließlich sind die sehr guten katalytischen Eigenschaften zu erwähnen, weswegen Palladium neben Platin bei großtechnischen Synthesen häufig (bspw. bei Hydrierungsreaktionen) als Katalysator eingesetzt wird [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

## Nickel

Nickel kommt relativ häufig vor und gehört zur Gruppe der Eisenmetalle. Axel Frederic Cronstedt stellte Nickel 1751 erstmals in seiner Reinform her. Er gab 1754 Nickel seinen Namen – abgeleitet von schwedischem Wort Kopparnickel (Kupfernichel). Die wichtigsten Lagerstätten sind in Kanada, dort tritt es legiert mit Eisen und gebunden in Nickelerzen sowie nickelhaltigen Erzen auf. Die Gewinnung von Nickel ist eher kompliziert und muss den jeweiligen Erzen angepasst werden. Üblicherweise wird Nickel aus sulfidischen Nickel-Eisen-Kupfer-Erzen gewonnen, diese werden dann durch zahlreiche Verfahren in Nickel-Feinstein ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) überführt. Reinstnickel wird mit Hilfe des Mondverfahrens hergestellt, bei dem feinverteiltes Nickel mit Kohlenmonoxid zu einer Carbonylverbindung umgesetzt wird, die sich dann bei höheren Temperaturen wieder zersetzt. Das fein verteilte Nickel wird durch Rösten des Feinsteines mit anschließender Reduktion des entstandenen Nickeloxides mit Wasserstoff hergestellt [Rie2002].

Nickel ist silberweiß, zäh sowie dehnbar und kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung. Nickel schmilzt bei  $1453\text{ °C}$ , seine Siedetemperatur ist  $2730\text{ °C}$ . Es ist schwach ferromagnetisch und ein passivierendes Metall, welches deswegen relativ beständig gegenüber Luft und Wasser ist. Nickel hat eine Dichte von  $8,91\text{ g/cm}^3$ .

Beim Erhitzen an Luft wird Nickel matt, bei erhöhter Temperatur verbrennt es in Sauerstoff und reagiert mit anderen Nichtmetallen. Neben den eher selteneren Oxidationsstufen (+III), (+IV), (+I), (0) und (-I) ist die wichtigste Oxidationsstufen (+II). Die bekanntesten Oxide sind das grüne Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) sowie die schwarzen Oxide Dinickeltrioxid ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) und Nickeldioxid ( $\text{NiO}_2$ ). Eine weitere Eigenschaft ist, dass Nickel bei hohen Drücken Wasserstoff bis zu einer Grenz-Stöchiometrie eines Nickelhydrides  $\text{NiH}$  einlagern kann. Im Allgemeinen sind die Anwendungsgebiete des Nickelmetalls sehr vielfältig. Beispielsweise ist Nickel oft Bestandteil von Legierungen für Hochtemperaturstähle, wird als Hydrierungskatalysator eingesetzt oder dient zur Vernickelung von anderen Metallen [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

## Niob

Niob kommt in der Natur relativ selten vor, tritt in der Regel zusammen mit Tantal auf und wird heutzutage überwiegend aluminothermisch aus Diniobtrioxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) gewonnen. Charles Hatchett entdeckte 1801 das Element Niob, seinen Namen jedoch hat es fast ein halbes Jahrhundert später (1844) durch Heinrich Rose erhalten, der nachweisen konnte, dass Niob und Tantal zwei unterschiedliche Elemente sind.

Niob ist ein silberweißes, weiches und duktiles Metall. Seine Dichte  $\rho$  beträgt  $8,58\text{ g/cm}^3$  und es weist eine dem Schmiedeeisen ähnliche Festigkeit auf. Der Schmelzpunkt liegt bei  $2468\text{ °C}$ , der Siedepunkt bei  $4930\text{ °C}$ . Niob kristallisiert kubisch-raumzentriert.

Niob ist in Mineralsäuren bis auf Flußsäure unlöslich und wird von Luft bei Raumtemperatur aufgrund Passivierung nicht angegriffen. Bei  $300\text{ °C}$  reagiert es mit Sauerstoff zu Pentoxid. Bei hohen Temperaturen wirken andere Nichtmetalle wie zum Beispiel Stickstoff oxidierend. Die wichtigsten Oxidationsstufen sind (+V), (+IV) und (+II), wobei die fünfwer-

tige Stufe die beständigste ist. Das weiße Diniobpentaoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), das blauschwarze Niobdioxid ( $\text{NbO}_2$ ) und das graue Nioboxid ( $\text{NbO}$ ) sind bekannte Oxide des Niobs.

Niob lagert bei einer Temperatur von 300 - 400 °C bis zu einer Grenz-Stöchiometrie Wasserstoff ein, der bei sehr hohen Temperaturen wieder abgegeben wird. Niob wird hauptsächlich als Legierungsbestandteil für Stähle verwendet oder kommt auch in der Kerntechnik zum Einsatz [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

### Tantal

Tantal kommt wie Niob in der Natur recht selten vor. Der Schwede Anders Gustav Ekeberg entdeckte 1802 das Element Tantal in Form seines Oxides. Aufgrund fast identischer Atom- und Ionenradien konnten Niob und Tantal lange Zeit nicht exakt unterschieden werden (bis 1844, Heinrich Rose). Das wichtigste Vorkommen ist ein Eisenerz  $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ , welches je nach dem überwiegenden Metall als Columbit oder Tantalit bezeichnet wird (aus diesem Erz wird auch Niob gewonnen). Die Gewinnung des reinen Metalls erfolgt durch Aufschluss mit konzentrierter Fluss- und Schwefelsäure. Die entstehenden komplexen Fluoride werden mittels Schmelzelektrolyse unter Zusatz von flüssigem Natrium dargestellt.

Tantal ist dehnbar, blaugrau und hat eine stahlähnliche Festigkeit. Es schmilzt bei 2996 °C und siedet bei 5425 °C. Seine Dichte  $\rho$  beträgt 16,68 g/cm<sup>3</sup> und es kristallisiert kubisch-raumzentriert.

Die chemischen Eigenschaften von Tantal sind die von Niob sehr ähnlich (s. o.). Das Ditantalpentaoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), das dunkelgraue Tantal-dioxid ( $\text{TaO}_2$ ) und das dunkle Tantaloxid ( $\text{TaO}$ ) sind die wichtigsten Oxide des Tantals. Wie Niob und Vanadium (s. u.) lagert Tantal bei einer Temperatur von 300 °C bis 400 °C bis zu einer Grenz-Stöchiometrie Wasserstoff ein. Dieser kann ebenfalls bei sehr hohen Temperaturen wieder abgegeben werden. Tantal wird vor allem aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit im chemischen Apparatebau eingesetzt [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

### Titan

Titan ist eines der auf der Erde am häufigsten auftretenden Elemente, kommt aber in der Natur nur sehr verteilt und in geringen Konzentrationen als Oxid vor. In England entdeckte William Gregor 1791 das Element Titan im Titaneisen. Benannt wurde es jedoch erst 1795 vom deutschen Chemiker Heinrich Klaproth. Der Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), der Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), der Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) und der Titanit ( $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ ) sind die wichtigsten Titanminerale. Technisch wird Titan durch die Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Magnesium (Kroll-Verfahren) oder Natrium (Hunter-Verfahren) gewonnen. Das Titan-tetrachlorid wird vorher durch die Reaktion von Titandioxid mit Chlor und Kohle hergestellt. Reinsttitan wird nach der von van Arkel-de-Boer entwickelten Transportreaktion zum Reinigen von Metallen erzeugt [HOL1995] [RIE2002].

Reines Titan ist silberweiß, gut leitend und zählt mit seiner geringen Dichte ( $\rho = 4,51$  g/cm<sup>3</sup>) zu den Leichtmetallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1667 °C, der Siedepunkt bei

3285 °C. Unter Normalbedingungen kristallisiert Titan mit einer hexagonal-dichtesten Packung ( $\alpha$ -Ti), oberhalb von 883 °C jedoch kubisch-raumzentriert ( $\beta$ -Ti).

Neben den stabilen binären Verbindungen mit den Oxidationsstufen (+II) und (+III) ist die wichtigste Oxidationsstufe die vierte Stufe (+IV). In dieser Stufe haben die Titanverbindungen kovalenten Bindungscharakter. Das weiße Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), das schwarze Diti-tantrioxid ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) und das bronzefarbene Titanoxid ( $\text{TiO}$ ) sind die bekanntesten Oxide.

Auf Grund von Passivierung weist Titan eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Atmosphäre auf. Weiterhin wird es in Kälte von den meisten Mineralsäuren außer Flusssäure nicht gelöst. Bei Erwärmung reagiert Titan mit Sauerstoff zu Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) und vereinigt sich auch mit den meisten anderen Nichtmetallen. Titan reagiert auf kleinste Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff mit relativ starker Versprödung.

Aufgrund seiner Eigenschaften – leicht, fest und korrosionsbeständig – hat Titan eine große Bedeutung in der Luft- und Raumfahrtindustrie [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

## Vanadium

Vanadium tritt in der Erdkruste nur in Spuren und ausschließlich in gebundener Form in zahlreichen Eisenerzen auf. In Südafrika, China, Russland und USA sind die bedeutendsten Vorkommen. Entdeckt wurde Vanadium von Andrés Manuel del Río 1801 in Mexiko-Stadt. Benannt wurde es jedoch dreißig Jahre später durch den Schweden Nils Gabriel Sefström, der das bis dahin in Vergessenheit geratene Vanadium beim Experimentieren mit Eisenerzen wiederentdeckte.

Vanadium ist stahlgrau, sehr weich und in reinem Zustand duktil. Seine Dichte  $\rho$  beträgt  $6,09 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzpunkt liegt bei 1919 °C, der Siedepunkt ist bei 3400 °C. Vanadium kristallisiert kubisch-raumzentriert.

Die wichtigsten Minerale des Vanadiums sind Patronit ( $\text{VS}_4$ ), Vanadinit ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ) und Carnotit ( $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4) \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ). Technisch hergestellt wird Vanadium durch die Reduktion des Vanadiumpentoxides ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) mit Kalzium (Ca). Wie bei Titan erfolgt die Reinstdarstellung nach dem van Arkel-de-Boer Verfahren – hier durch die thermische Zersetzung von Vanadiumjodid ( $\text{VI}_3$ ). [HOL1995] [RIE2002].

Vanadium bildet bei Normalbedingungen eine dünne Oxidschicht (Passivierung), was dazu führt, dass Vanadium weder von Luft noch von nichtoxidierenden Säuren außer der Flusssäure angegriffen wird. Bei Temperaturerhöhung können jedoch verschiedene Nichtmetalle mit Vanadium reagieren, beispielsweise greift Sauerstoff unter Hitzeeinfluss das Metall unter Bildung des Pentoxides an. Die häufigsten Oxidationsstufen sind die zweite bis zur fünften, dabei sind die vier- und fünfwertige Stufe die beiden Beständigsten. Das orangerote Divanadiumpentaoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), das blauschwarze Vanadiumdioxid ( $\text{VO}_2$ ), das schwarze Divanadiumtrioxid ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) und das grauschwarze Vanadiumoxid ( $\text{VO}$ ) sind die bekanntesten Oxidverbindungen von Vanadium. Vanadium nimmt wie Niob und Tantal bei

300 °C - 400 °C bis zur Grenz-Stöchiometrie Wasserstoff auf. Der auch hier bei sehr hohen Temperaturen wieder vollständig abgeben wird.

In allgemeinen Anwendungen kommt Vanadium z. B. als Legierungsbestandteil bei Stählen oder als Katalysator bei der Schwefelsäureherstellung zum Einsatz [HOL1995] [RIE2002] [GRE1988] [WIK2008].

### 2.3 Mechanische Eigenschaften

In diesem Kapitel wird auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Metalle eingegangen. Sie sind die Grundvoraussetzung für eine Verwendung der Materialien bei der Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung. Die mechanischen Anforderungen an die Materialien ergeben sich aus den auftretenden Druckdifferenzen (Innen und Außen an der Membran) im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C. Bei der Verwendung der Materialien für die In-situ-Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung wird von mit diesen Materialien beschichteten Sintermetallmembranen ausgegangen. Somit ist die Festigkeit des jeweiligen Materials weniger von Bedeutung als die Haftung der Beschichtung auf der Sintermetallmembran.

Für die untersuchten Materialien können nur die Festigkeitswerte bei Raumtemperatur angegeben werden, da in der Literatur für die höheren Temperaturen keine Festigkeitswerte vorhanden sind. Die hier vorgestellten Werte können nur Anhaltspunkt für die mechanischen Materialeigenschaften bei Temperaturen um 750 °C sein. Insbesondere sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.4.2 hingewiesen, dort werden anhand der Phasendiagramme die chemisch/thermischen Eigenschaften der untersuchten Materialien erläutert und auch auf evtl. auftretenden Wasserstoffversprödung eingegangen. Diese kann die mechanische Festigkeit der Materialien stark beeinflussen.

In Tabelle 2-7 sind die Härte nach Vickers, das E-Modul, die Streckgrenze und die Zugfestigkeit für die verschiedenen Materialien bei Raumtemperatur angegeben. Auffallend sind die niedrigen Festigkeiten von Palladium und Titan.

**Tabelle 2-7:** Festigkeitswerte der untersuchten Materialien<sup>8</sup>

	<b>Palladium</b>	<b>Nickel</b>	<b>Niob</b>	<b>Tantal</b>	<b>Titan</b>	<b>Vanadium</b>
<b>Härte - Vickers</b>	100	-	160	200	60	150
<b>E-Modul im Zugversuch [GPa]</b>	121	199,5	105	185,7	120	127,6
<b>Streckgrenze [MPa]</b>	205	480	550	705	250	690
<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	325	660	585	760	460	730

<sup>8</sup> Angaben der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Ruppurrer Straße 92, D – 76137 Karlsruhe.

## 2.4 Thermisch-/chemische Eigenschaften

In diesem Kapitel sollen nach einer Einführung in die Grundlagen der Metall-Wasserstoff-Verbindung für jedes der untersuchten Materialien anhand seines Phasendiagramms die thermisch/chemischen Eigenschaften beschrieben werden. Abschließend werden auftretende katalytische Eigenschaften für die Metalle Palladium und Nickel dargelegt.

### 2.4.1 Grundlagen der Metall-Wasserstoff-Verbindung

Wasserstoff kann mit nahezu jedem Metall des Periodensystems eine Wasserstoffverbindung eingehen. Die Bindungsart wird dabei in salzartige, metallische und kovalente Hydridbildung unterschieden [RIE2002]. Abbildung 2-12 gibt eine Übersicht.

Aus dem Periodensystem der Elementwasserstoffe geht hervor, dass die in der Arbeit zu untersuchenden Metalle Palladium, Nickel, Niob, Tantal, Titan und Vanadium nur metallische Hydride bilden. Diese metallische Hydridbildung beschreibt [FUK1993] mit folgender Reaktion:



Die Einlagerung von atomarem Wasserstoff in ein Metall wird auch als interstitielle Verbindung bezeichnet, da bei der Einlagerung die typische Metallstruktur nicht verloren geht [HOL1995]. Dabei basiert das Strukturprinzip auf der dichtesten Kugelpackung von Metallatomen, deren Lücken vom Wasserstoff besetzt werden [RIE2003].

Wie aus Abbildung 2-13 ersichtlich wird, besetzt der Wasserstoff Tetraeder- (T) und Oktaederlücken (O) einer kubisch bzw. hexagonal dichtesten Metallpackung. Dadurch kann eine Vergrößerung des Metall-Metall-Abstandes und in den meisten Fällen ein Strukturwandel des Metallgitters eintreten [RIE2002].

Weiterhin kann hier nach dem Wasserstoffgehalt  $MH_z$  unterschieden werden. Bei sehr geringem Wasserstoffgehalt  $MH_z$  mit  $z < 1$  bleibt die Metallstruktur unverändert. Hier bildet sich die so genannte  $\alpha$ -Phase aus. Bei eher hohem Wasserstoffgehalt durch hohe Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck bildet sich die  $\beta$ -Phase, wobei vor allem Tetraederlücken besetzt werden. Da eine hexagonal dichteste Packung nur die Hälfte ihrer tetraedrischen Lücken belegen kann – im Gegensatz zu einer kubisch dichtesten Packung, die alle tetraedrischen Lücken belegt – kommt es bei zunehmendem Wasserstoffeinbau zu einem Übergang von der hexagonal dichtesten zur kubisch dichtesten Packung [RIE2003].

Nach [HOL1995] kann der Wasserstoffeinbau in drei Grenzzusammensetzungen unterschieden werden. Bei einer Grenzzusammensetzung von  $MH_1$  sind gerade alle oktaedrischen Lücken besetzt. Bei Besetzung aller tetraedrischen Lücken ist die Grenzzusammensetzung  $MH_2$ . Die Grenzzusammensetzung  $MH_3$  beschreibt, dass alle oktaedrischen und alle tetraedrischen Lücken besetzt sind.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a bzw. 0 b			I b	II b	III b	IV b	V b	V lb	V IIb	
<b>LiH</b> -91 (238) 972°	<b>BeH<sub>2</sub></b> um 0 (<370) c.190°	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;"> <b>Hydride</b>                      Bildungsenthalpien kJ                      (Bindungsenergien) kJ                      Zersetzungstemperatur °C                 </div>											<b>BH<sub>3</sub></b> +18 (372) ab 100°	<b>CH<sub>4</sub></b> -75 (416)	<b>NH<sub>3</sub></b> -46 (391)	<b>H<sub>2</sub>O</b> -286 (463)	<b>HF</b> -300 (565)
<b>NaH</b> -57 (201) 425°	<b>MgH<sub>2</sub></b> -74 -											<b>AlH<sub>3</sub></b> -11 (272) 150°	<b>SiH<sub>4</sub></b> +34 (323) 450°	<b>PH<sub>3</sub></b> -5 (227) 300°	<b>H<sub>2</sub>S</b> -21 (361)	<b>HCl</b> -92 (429)	
<b>KH</b> -56 (183) 420°	<b>CaH<sub>2</sub></b> -184 -	<b>ScH<sub>2</sub></b> -135 -	<b>TiH<sub>2</sub></b> -124 -	<b>VH<sub>2</sub></b> -124 -	<b>CrH<sub>2</sub></b> -124 -	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>NiH<sub>2</sub></b> -2 (255)	<b>CuH</b> +21 (281) <20°	<b>ZnH<sub>2</sub></b> >0 -	<b>GaH<sub>3</sub></b> >0 (-270) -15	<b>GeH<sub>4</sub></b> +91 (289) 280°	<b>AsH<sub>3</sub></b> +66 (297) 300°	<b>H<sub>2</sub>Se</b> +73 (316) 300°	<b>HBr</b> -36 (365)	
<b>RbH</b> -55 (176) 364°	<b>SrH<sub>2</sub></b> -177 -	<b>YH<sub>2</sub></b> -186 -	<b>ZrH<sub>2</sub></b> -163 -	<b>NbH<sub>2</sub></b> -163 -	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>PdH<sub>2</sub></b> -10 -	<b>(AgH)</b> -	<b>CdH<sub>2</sub></b> >0 -	<b>(InH<sub>3</sub>)</b> >0 (-250) <0°	<b>SnH<sub>4</sub></b> +163 (253) -50°	<b>SbH<sub>3</sub></b> +145 (257) 150°	<b>H<sub>2</sub>Te</b> +100 (266) <300°	<b>HI</b> +26 (297) 300°	
<b>CsH</b> -50 (195) 389°	<b>BaH<sub>2</sub></b> -172 -	<b>LaH<sub>2</sub></b> -208 -	<b>HfH<sub>2</sub></b> -113 -	<b>TaH<sub>2</sub></b> -	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>(AuH)</b> -	<b>(HgH<sub>2</sub>)</b> >0 -	<b>(TlH<sub>3</sub>)</b> >0 -	<b>(PbH<sub>4</sub>)</b> >+278 -	<b>BiH<sub>3</sub></b> +278 (194) 20°	<b>(H<sub>2</sub>Po)</b> <+278 -	<b>(HA<sub>2</sub>)</b> >0 -	

salzartig

**Metallisch**  
(2Indizes = 2 Hydridphasen)

Kovalent

Abbildung 2-12: Periodensystem der Elementwasserstoffe [HOL1995]

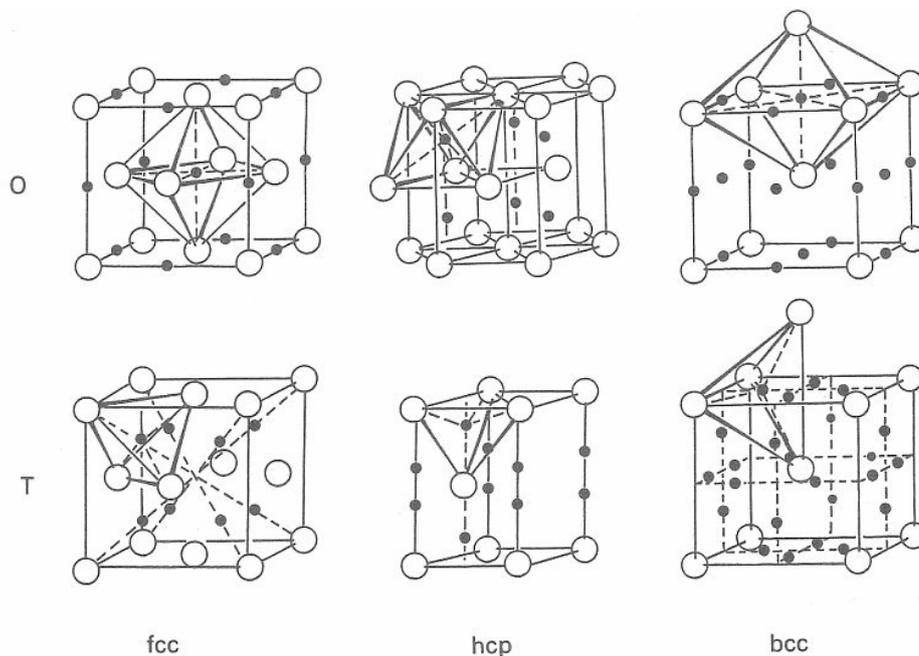


Abbildung 2-13: Wasserstoffeinlagerung (schwarze Punkte) im kubisch flächenzentrierten (fcc), hexagonal dichtesten (hcp) und kubisch raumzentrierten (bcc) Gitter [FUK1993]

### 2.4.2 Phasendiagramme

Je nach Konzentration des Wasserstoffs und abhängig von der Temperatur können sich in Metallen unterschiedliche Phasen ausbilden. Phasendiagramme stellen diese dar und geben damit unter anderem Aufschluss auf das Materialverhalten der Metalle. Im Folgenden sind die Phasendiagramme<sup>9</sup> für Palladium und die untersuchten Alternativmaterialien angegeben und jeweils kurz erläutert. In den Phasendiagrammen sind die Phasen im Metall-Wasserstoff-System angegeben. Es ist jeweils dargestellt, bei welcher Temperatur und welcher Wasserstoffkonzentration welche Phase vorliegt. Nicht jede der vorliegenden Phasen soll im Einzelnen beschrieben werden. Vielmehr wird auf auftretende Mischungslücken, die eine Wasserstoffversprödung der Metalle zur Folge haben können, besonders eingegangen. Die Wasserstoffversprödung eines Metalls wird durch den häufigen Wechsel zweier Phasen in einer Mischungslücke verursacht. Das Metallgitter wird durch diesen Phasenwechsel immer wieder gedehnt und entlastet. Damit ist eine ständige Änderung der Gitterkonstanten verbunden, die schließlich zu einer Versprödung des Metalls führen kann [QUI2000].

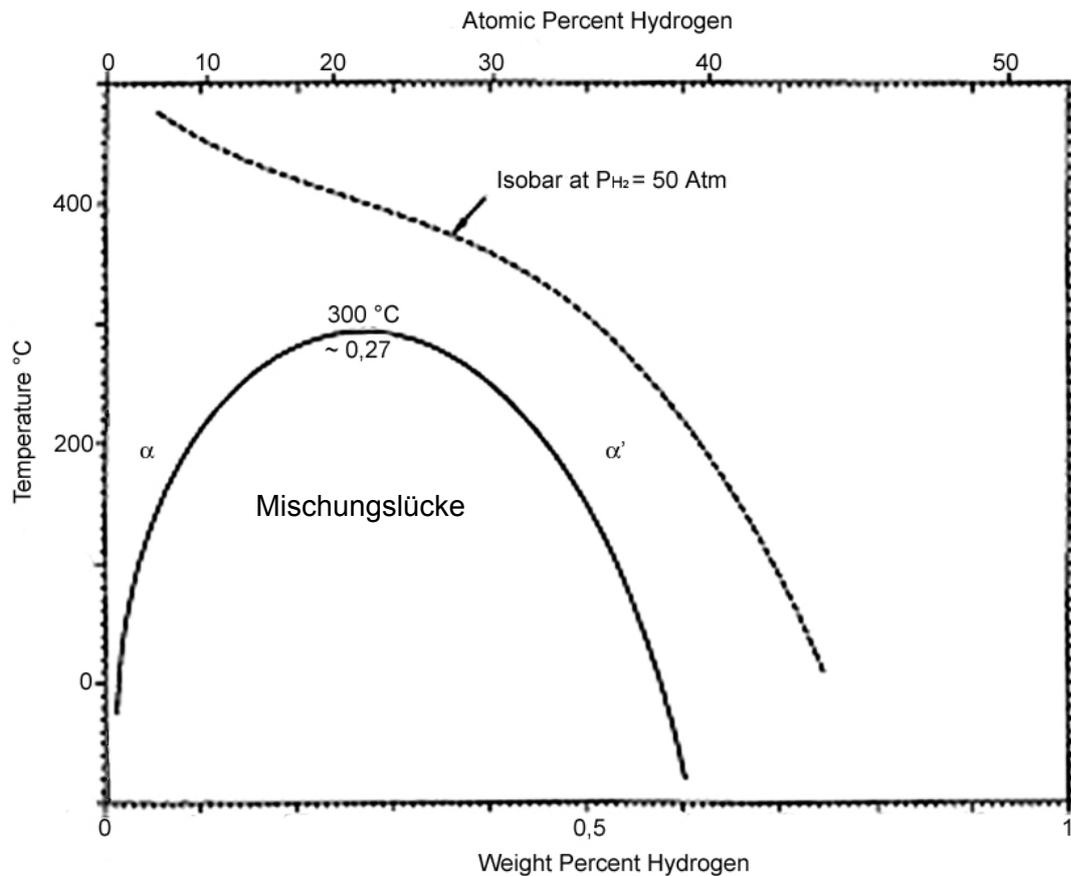
#### Palladium

Wie im Phasendiagramm (siehe Abbildung 2-14) ersichtlich, existiert unter 300 °C zwischen 0 % bis 0,6 % Gewichtsprozent Wasserstoff ein Zweiphasengebiet, in dem sowohl die wasserstoffarme  $\alpha$ -Phase als auch die wasserstoffreiche  $\alpha'$ -Phase nebeneinander bestehen. Hier liegt eine Mischungslücke vor. Erst ab Temperaturen über 300 °C sind die beiden Phasen vollständig vermischt und es existiert nur eine homogene Phase [QUI2000].

Durch häufige Wechsel von der  $\alpha$ -Phase in die  $\alpha'$ -Phase und umgekehrt kann es aufgrund von Wasserstoffversprödung zu einer Materialermüdung kommen. Nach [QUI2000] kommt es wegen der Wasserstoff-Besetzung der Oktaederlücken in der kubisch flächenzentrierten Packung zu einer Änderung der Gitterkonstanten. Diese beträgt für reines Palladium 0,388 nm, für die  $\alpha$ -Phase 0,389 nm und für die  $\alpha'$ -Phase 0,405 nm. Zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung darf die Palladium-Membran nur in den Bereichen des Phasendiagramms betrieben werden, in dem nur eine Phase existiert. Dies trifft für Temperaturen über 300 °C in jedem Fall zu [QUI2000].

---

<sup>9</sup> Phasendiagramme veranschaulichen Zustände in Mehrstoffsystemen und deren zugehörige Phasen.

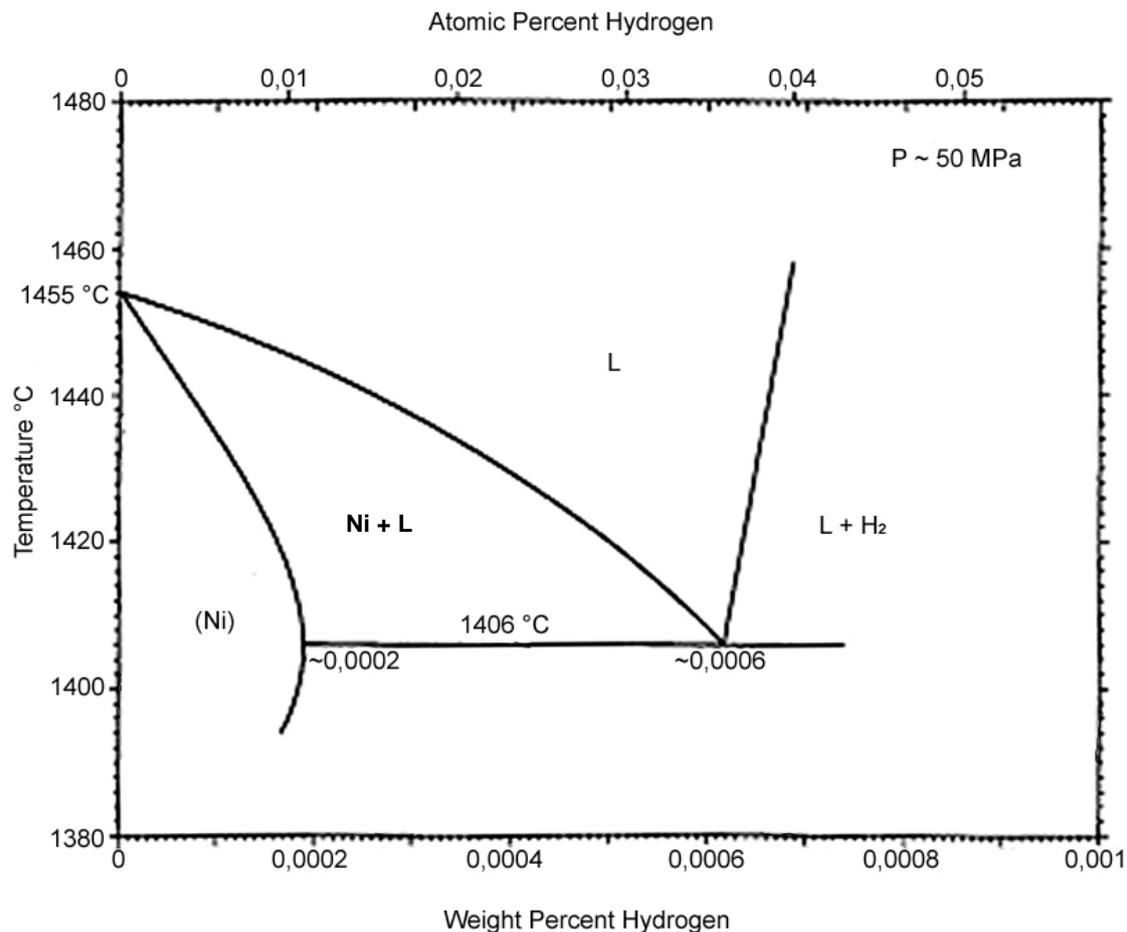


**Abbildung 2-14:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Palladium-Systems mit einer Mischungslücke der  $\alpha$ -Phase und  $\alpha'$ -Phase unter 300 °C [DAV1992]

## Nickel

Das Wasserstoff-Nickel-System (siehe Abbildung 2-15) zeigt im flüssigen Zustand eine vollständige, im festen Zustand dagegen nur eine begrenzte Mischbarkeit. Bei der eutektischen Temperatur von 1406 °C ist die maximale Löslichkeit von Wasserstoff in Nickel erreicht. Das Eutektikum liegt bei einer Wasserstoffkonzentration von ca. 0,035 At%. Oberhalb der Eutektikalen (bzw. Soliduslinie) und rechts der Liquiduslinie ab der Wasserstoffkonzentration 0,035 At% existiert eine Mischphase aus einer Nickel-Wasserstoff-Schmelze L und aus Wasserstoffgas ( $L+H_2$ ) [WER2006].

Nickel bildet erst ab Drücken über 3000 bar Hydride aus. Daher existiert in Nickel unter normalen Druckbelastungen und Temperaturen (10 bar und 1000 °C) nur die  $\alpha$ -Phase und es finden keine Phasenwechsel statt, die eine Wasserstoffversprödung verursachen könnten [RIE2002].

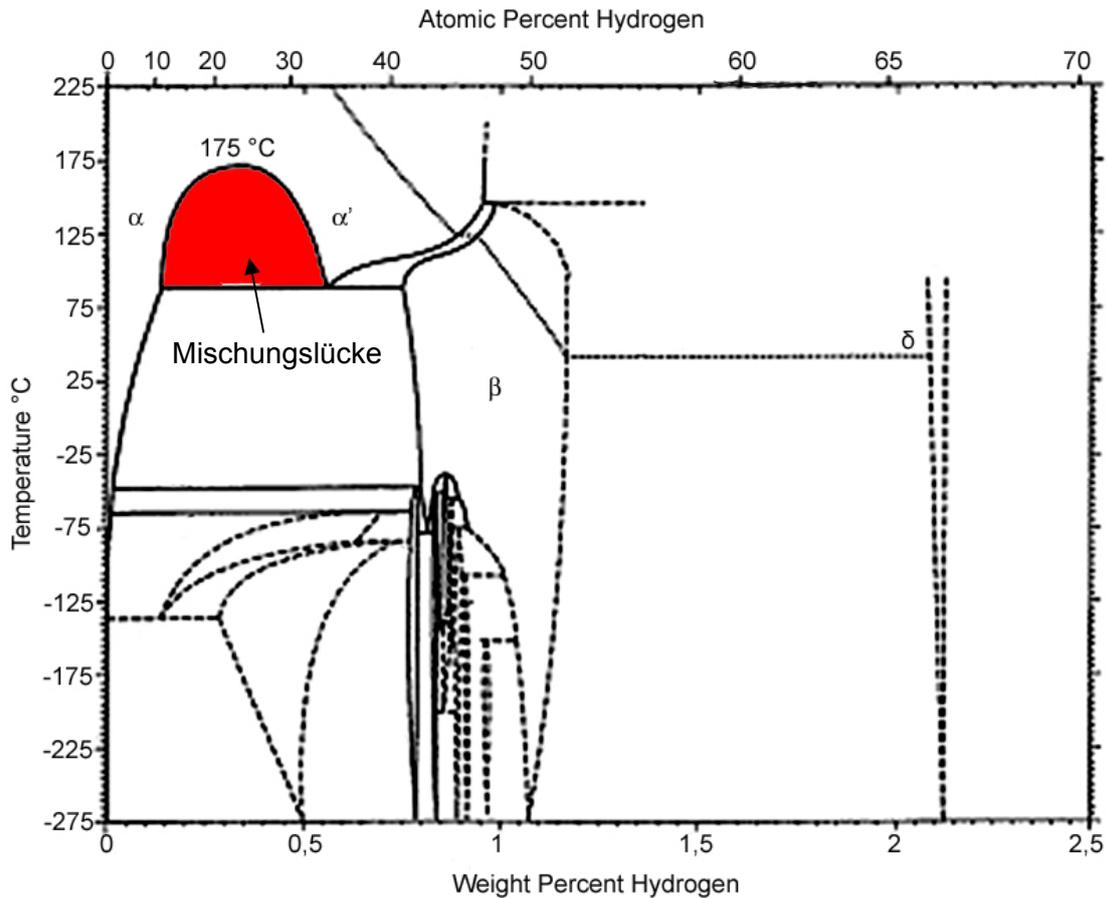


**Abbildung 2-15:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Nickel-Systems [DAV1992]

## Niob

Wie das Wasserstoff-Palladium-System besitzt das Wasserstoff-Niob-System (siehe Abbildung 2-16) zwischen der wasserstoffarmen  $\alpha$ -Phase und der wasserstoffreichen  $\alpha'$ -Phase eine Mischungslücke, die auch hier aufgrund von Phasenwechsel zu Wasserstoffversprödung führen kann. Oberhalb der Temperatur  $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt jedoch eine homogene, vollständig gemischte Phase vor. In dieser Phase besitzt das System ein kubisch raumzentriertes Gitter [LIB1972].

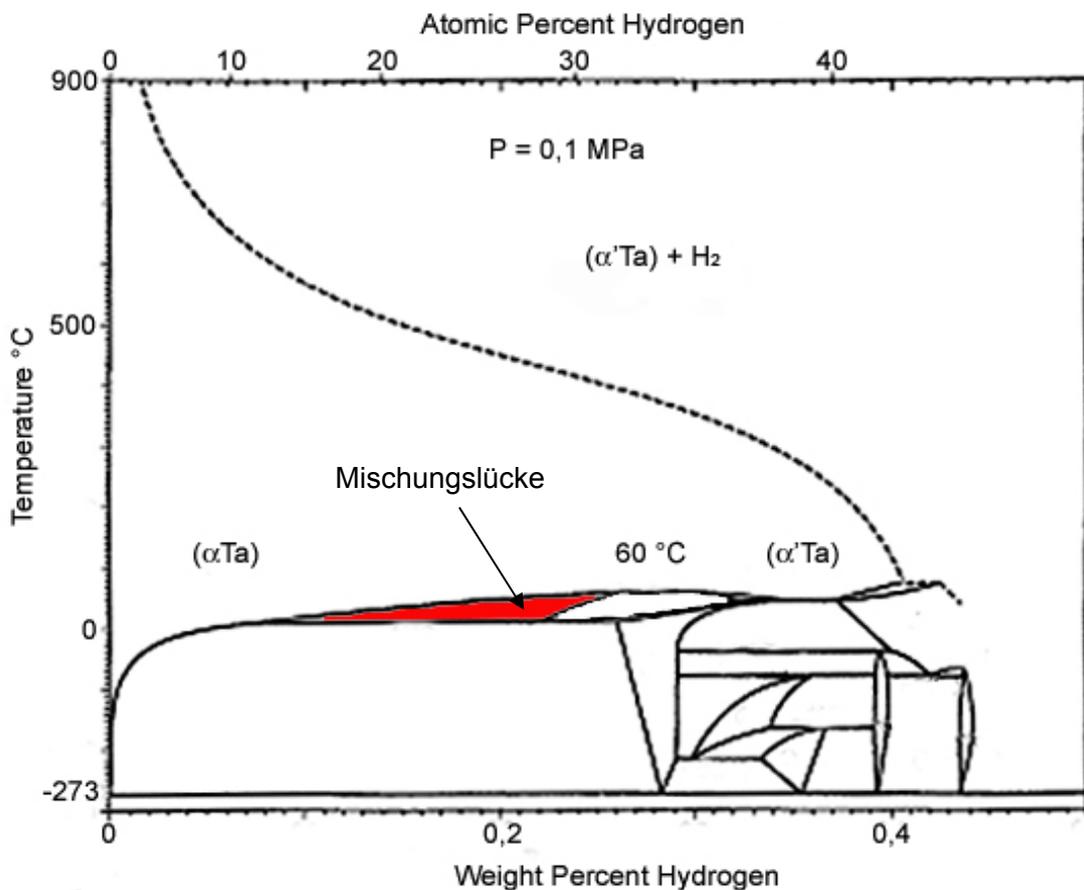
Die  $\delta$ -Phase spielt bei dem System nur eine untergeordnete Rolle, da sie erst ab Wasserstoffkonzentrationen über 50 At% auftritt. Deswegen soll hier nicht weiter auf sie eingegangen werden. Dagegen ist die  $\beta$ -Phase unter  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  insoweit von Bedeutung, da hier Monohydride auftreten. Sie besitzt eine orthorhombische Struktur, in der die Wasserstoffatome Tetraederlücken einnehmen [PUN2005]. Auf die weiteren Ordnungsphasen bei niedrigen Temperaturen soll nicht näher eingegangen werden.



**Abbildung 2-16:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Niob-Systems mit einer Mischungslücke unter 175 °C [DAV1992]

## Tantal

Aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2-17 wird ersichtlich, dass beim Wasserstoff-Tantal-System über 60 °C keine Phasenwechsel stattfinden. Das System besitzt zwar wie bei Palladium und Niob eine Mischungslücke der  $\alpha$ -Phase und  $\alpha'$ -Phase. Da diese aber nur bei sehr niedriger Temperatur auftritt und somit kaum Phasenwechsel stattfinden, kann sie vernachlässigt werden. Auch auf die weiteren Phasen bei höheren Wasserstoffkonzentrationen soll deswegen nicht eingegangen werden.



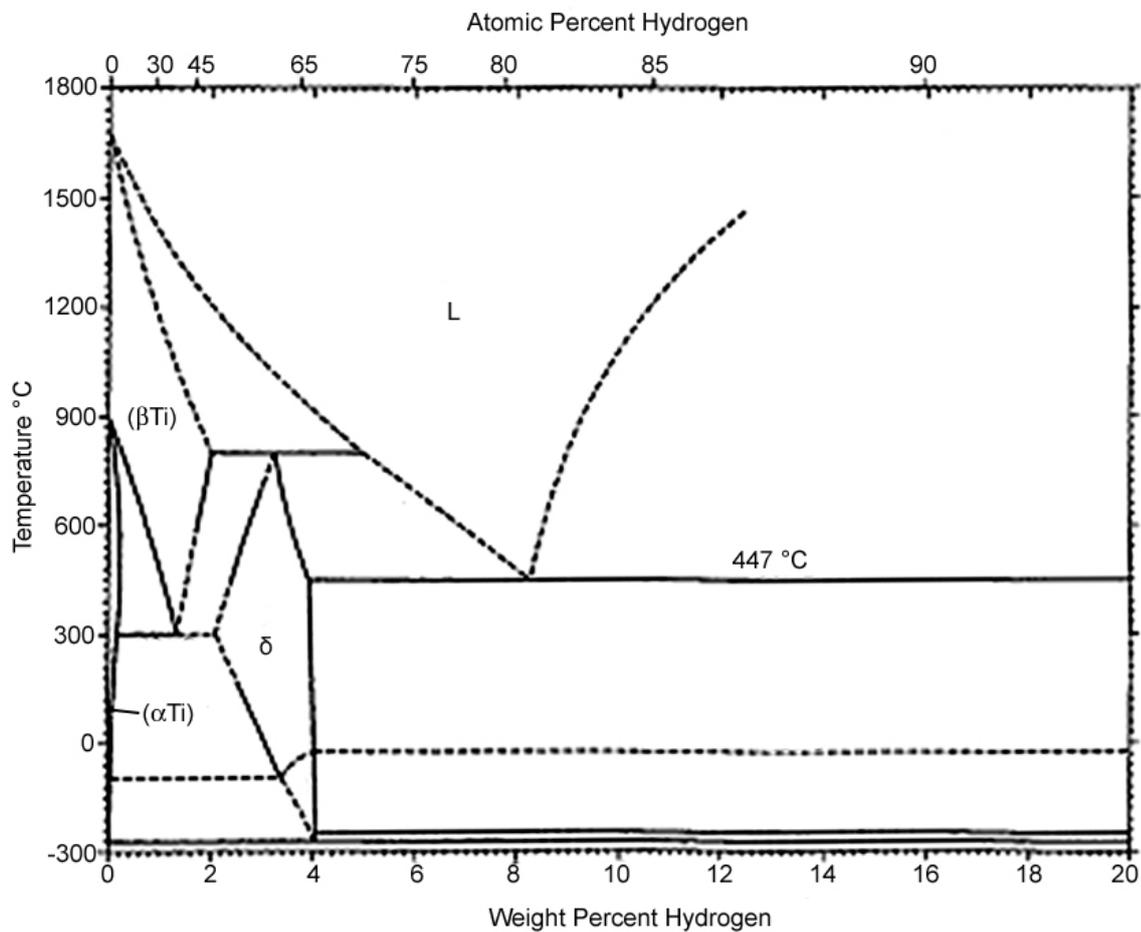
**Abbildung 2-17:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Tantal-Systems mit einer Mischungslücke der  $\alpha$ -Phase und  $\alpha'$ -Phase unter 60 °C [DAV1992]

## Titan

Reines Titan kristallisiert bis 882 °C in einer hexagonal dichtesten ( $\alpha$ -Phase), über dieser Temperatur in einer kubisch raumzentrierten Packung ( $\beta$ -Phase). Die Eigenschaften von Wasserstoff in diesen beiden Phasen sind sehr unterschiedlich. Bei der  $\alpha$ -Phase kommt es bereits bei sehr niedrigen Wasserstoffkonzentrationen zur Hydridbildung ( $\delta$ -Phase). [KEL2005]

Von großer Bedeutung für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente könnte beim Wasserstoff-Titan-System das Eutektikum bei 447 °C und der Wasserstoffkonzentration von 80 At% sein. In diesem Bereich könnte sich die zu untersuchende Titanmembran verflüssigen und dadurch keine Trennwirkung mehr haben.

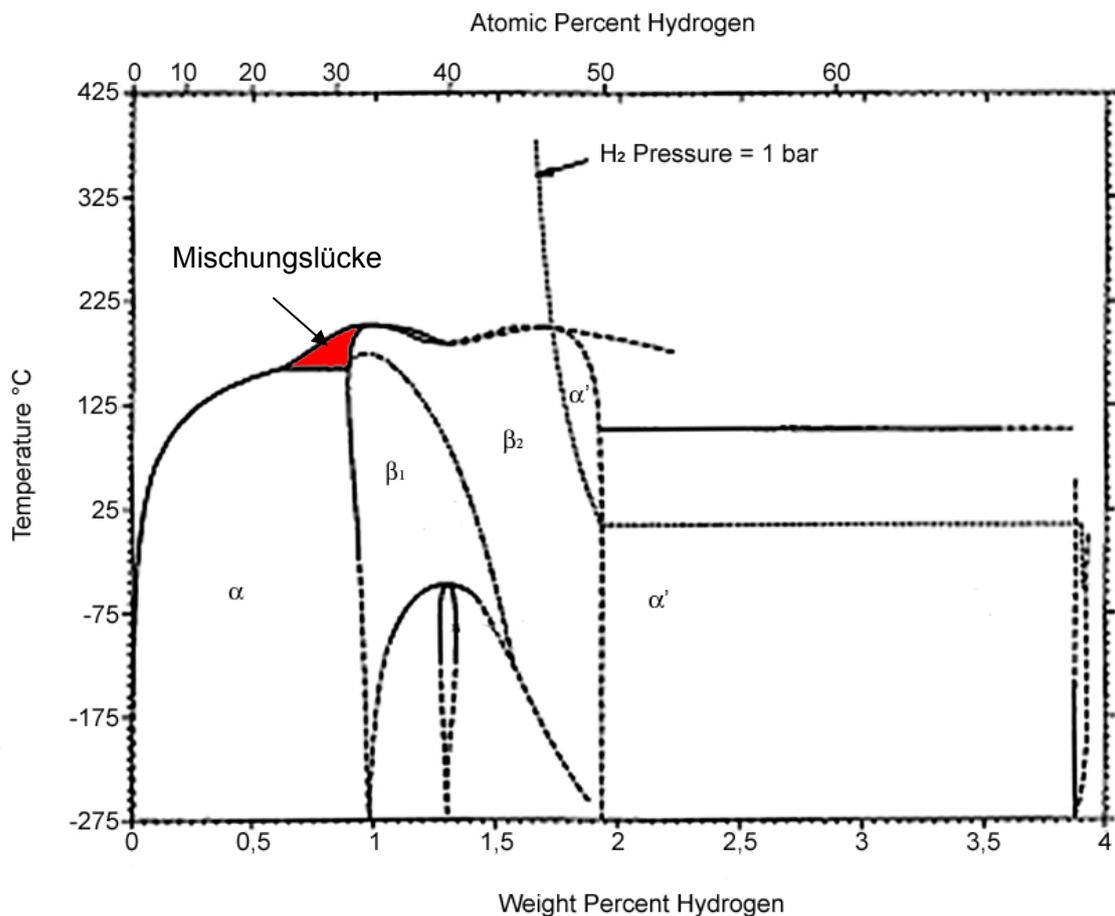
Grundsätzlich kann man an dem Phasendiagramm ablesen (siehe Abbildung 2-18), dass beim Wasserstoff-Titan-System im geplanten Temperaturbereich relativ viele Phasenwechsel stattfinden können und dies zu einer starken Belastung des Materials führen kann.



**Abbildung 2-18:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Titan-Systems [DAV1992]

## Vanadium

Aus dem Phasendiagramm des Wasserstoff-Vanadium-Systems (siehe Abbildung 2-19) wird ersichtlich, dass sich über einer Temperatur von 220 °C eine homogene Phase ausbildet. Deswegen sind in diesem Temperaturbereich keine Phasenwechsel und die damit verbundene Materialbelastung vorhanden. Hier sei nur noch kurz darauf eingegangen, dass auch beim Wasserstoff-Vanadium-System (wie bei Palladium und Niob) unter 220 °C eine Mischungslücke zwischen der wasserstoffarmen  $\alpha$ -Phase und der wasserstoffreichen  $\alpha'$ -Phase existiert. Auf die anderen existenten Phasen sei hier nicht näher eingegangen.



**Abbildung 2-19:** Phasendiagramm des Wasserstoff-Vanadium-Systems mit Mischungslücke unter 220 °C bei ca. 30 At% Wasserstoff [DAV1992]

### 2.4.3 Katalytische Eigenschaften

Da die Metalle Palladium und Nickel katalytische Eigenschaften aufweisen und diese bei der Wasserstoffabtrennung aus einem Synthesegas relevant sein können, soll im Folgenden kurz darauf eingegangen werden.

Sowohl Nickel als auch Palladium werden häufig als Katalysatoren eingesetzt. In feinstverteilter Form dienen sie in Laboratorien zu Hydrierungsreaktionen (z. B. der Fetthärtung) [HOL1995]. Unter Hydrierung versteht man in der Chemie die Addition von Wasserstoff an andere chemische Elemente oder Verbindungen. Eine in der organischen Chemie sehr häufig durchgeführte chemische Reaktion ist die addierende Hydrierung von C=C-Doppelbindungen.

Da in der vorliegenden Arbeit Versuche an dichten Metallmembranen durchgeführt werden und somit das Palladium bzw. Nickel nicht feinstverteilt vorliegt, sind die zu erwartenden katalytischen Reaktionen sehr gering. Dennoch werden Versuche mit einem feuchten

Synthesegas – wie es bei der allothermen Wasserdampfvergasung auftritt – durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3 dargestellt.

## 2.5 Membranbeschichtung zur Wasserstoffabtrennung

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, werden die Permeabilitätsmessungen mit dichten Metallmembranen mit einer Wandstärke von ca. 250 µm durchgeführt. Im industriellen Einsatz zur Wasserstoffabtrennung ist dagegen die Verwendung von Kompositmembranen von Vorteil. Diese bestehen beispielsweise aus einem porösen Sintermetallrohr aus hochtemperaturfesten Stahl (Werkstoff 1.4841), das mit dem jeweiligen diffusiven Metall beschichtet wird. Diese Kombination aus Sintermetallrohr und Deckschicht weist sehr hohe Festigkeiten auf und ist in der Wasserstoffabtrennung erprobt [HÖLL2004], [SCH2007]. Dabei können je nach Beschichtungsverfahren Schichtdicken von 10 µm bis mehreren hundert µm erreicht werden. Abbildungen 2-20 und 2-21 zeigen eine Palladium-Sintermetallmembran vor und nach der Beschichtung mittels des Electroless-Plating-Verfahrens.

Im Folgenden werden die verschiedenen Beschichtungsverfahren für die untersuchten Metalle vorgestellt. Tabelle 2-8 gibt eine Übersicht über die verwendeten Verfahren.

**Tabelle 2-8:** Beschichtungsverfahren für die untersuchten Metalle

Material	Beschichtungsverfahren <sup>10</sup>
Palladium	Electroless plating
Nickel	Electroless plating
Niob	Salzschmelzelektrolyse
Tantal	Salzschmelzelektrolyse
Titan	Physical vapour deposition
Vanadium	Physical vapour deposition

Das Beschichtungsverfahren *electroless plating* oder *stromlose Abscheidung aus der Flüssigphase* wird in vielen Industriezweigen erfolgreich eingesetzt. Vor allem die Beschichtung von Nickel auf elektrisch nicht leitenden Materialien wird häufig genutzt. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist, dass die Metallschicht auf fast jede mögliche Werkstückgeometrie aufgebracht werden kann. Im Labormaßstab ist die stromlose Abscheidung mit sehr geringem apparativem Aufwand relativ einfach und kostengünstig im Tauchbad möglich. Dabei wird ein Metall durch die autokatalytische chemische Reduktion eines metastabilen Metallsalzkomplexes aus einer wässrigen Beschichtungslösung ohne Anlegen einer äußeren Spannungsquelle (*electroless plating*) auf das Substrat aufgebracht [HÖL2004].

<sup>10</sup> Recherche in Zusammenarbeit mit dem ATZ Entwicklungszentrum, An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg.



**Abbildung 2-20:** Sintermetallmembran vor der Palladium-Beschichtung [SCH2006]



**Abbildung 2-21:** Sintermetallmembran, Palladium beschichtet [SCH2006]

Mit dem Verfahren der *Salzschmelzelektrolyse* lassen sich metallische Oberflächen in wasserfreien Salzschmelzesystemen bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C galvanisch beschichten. Die Abscheidung von Metallen auf galvanischem Wege beruht darauf, dass ein von außen angelegter Strom im Elektrolyten chemische Reaktionen einleitet und unterhält. Als Elektrolyte dienen dabei wässrige Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, die Ionen enthalten. Die chemischen Reaktionen werden durch einen Ladungsaustausch an Anode und Kathode hervorgerufen, wodurch entweder Elektronen aufgenommen (Reduktion) oder abgegeben werden (Oxidation). Die Abscheidung aus der Salzschmelze erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Die Funktion des Elektrolyten übernimmt hier ein Gemisch aus NaCN und KCN, das bei eutektischer Zusammensetzung oberhalb von 500 °C schmelzflüssig ist. Neben der Beschichtung von beispielsweise Stahl- und Eisenwerkstoffen ist dieses Verfahren besonders für die Beschichtung von refraktären Metallen wie Tantal, Niob, Molybdän und Wolfram interessant, da die Beschichtung ohne die sonst üblichen aufwendigen Vorbehandlungsstufen zur Aktivierung der Oberfläche erfolgt.<sup>11</sup>

*Physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)* bezeichnet eine Gruppe von vakuumbasierten Beschichtungsverfahren, bei denen die Beschichtung direkt durch die Kondensation eines Materialdampfes des Ausgangsmaterials erfolgt. Dabei liegt das abzuscheidende Material im Vakuum in fester Form vor. Mit Hilfe von Laserstrahlen, magnetisch abgelenkter Ionen oder Elektronen wird das Material verdampft. Meist durch elektrische Felder geführt, bewegt sich das verdampfte Beschichtungsmaterial durch die evakuierte Kammer und kondensiert am zu beschichtenden Werkstück. Die physikalische Gasphasenabscheidung findet in vielen Bereichen der Industrie Verwendung. Vor allem im Bereich der spanenden Bearbeitung werden größtenteils Werkzeuge aus beschichte-

---

<sup>11</sup> Angaben der Firma Umicore Galvanotechnik GmbH, Klarenbergstrasse 53-79, 73525 Schwäbisch Gmünd.

ten Schneidstoffen eingesetzt. Als Beschichtungen kommen heute vor allem Hartstoffschichten auf Basis von Titannitrid, Titancarbonitrid oder Titanaluminiumnitrid zum Einsatz [GUE1998], [HOR2002].

### 3 Theoretischer Hintergrund der Wasserstoff-Permeation

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Wasserstoff-Permeation erläutert werden. Erst wird allgemein der Begriff Permeation geklärt. Anschließend wird in Kapitel 3.1 der Vorgang der Permeation beschrieben und dann in Abschnitt 3.2 eine mathematische Beschreibung der Permeation eingeführt.

Permeation (lat.: permeare; durchdringen) beschreibt in dieser Anwendung den Stofftransport von Wasserstoff durch feste Materialien wie z. B. durch Metalle auf molekularer Ebene. Dieser Stofftransport kommt aufgrund eines Wasserstoffpartialdruckgradienten zwischen Retentat- (Außen-) und Permeatseite (innen) einer Membran zustande [GOR1962].

Der Transport eines idealen Gases von der Membranaußen- zur Membraninnenseite führt nach [GOR1962] zu einer Änderung der freien Energie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -RT \ln \frac{p_{\text{retentat}}}{p_{\text{permeat}}}, \quad (3.1)$$

wobei R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p den Retentat- bzw. Permeatdruck darstellen. Falls der Retentatdruck größer als der Permeatdruck ist, erfolgt der Wasserstofftransport zur Innenseite der Membran spontan [GOR1962]. Die eben angegebene Gleichung gilt sowohl für die Permeation aufgrund von dissoziierten Gasmolekülen als auch für die Permeation durch eine undichte Stelle, wo auch ein nicht dissoziiertes Gasmolekül transportiert wird [GOR1962].

#### 3.1 Vorgang der Permeation

Bei der Permeation von Wasserstoff durch Metalle finden folgende Vorgänge nacheinander statt. Der Wasserstoff wird adsorbiert und gelöst, dann findet die Diffusion durch das Metall statt, anschließend rekombiniert der Wasserstoff wieder. Die dabei treibende Kraft ist der Druckgradient zwischen Retentat- und Permeatseite der Membran. Auf die Vorgänge Diffusion, Adsorption und Wasserstofflöslichkeit wird in Abschnitt 3.1.1 bis 3.1.3 näher eingegangen.

Allgemein kann der Vorgang der Permeation eines zweiatomigen Gases – wie Wasserstoff – durch eine metallische Membran in fünf bis sieben Teilschritte zerlegt werden [GOR1962], [WEI1990]. In [ROB1973], [GALA1981], [WAR1999] wird dieser Zusammenhang für Wasserstoff im Speziellen betrachtet:

1. Antransport zur Membranoberfläche und Adsorption des Wasserstoffs (Ausbildung von van-der-Waals-Kräften).

2. Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in atomaren Wasserstoff (Chemisorption)  
 $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot}$ .
3. Diffusion des atomaren Wasserstoffs von der Membranaußenseite in die Membran.
4. Diffusion des atomaren Wasserstoffs durch das Metallgitter.
5. Diffusion des atomaren Wasserstoffs aus der Membran auf die Membraninnenseite.
6. Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff,  
 $2H^{\cdot} \rightarrow H_2$ .
7. Desorption des Wasserstoffmoleküls.

Die Schritte 1. bis 3. können auch zusammengefasst als die Lösung von Wasserstoff in einem Metall betrachtet werden [GOR1962]. Anhand folgender Abbildung werden die sieben Teilschritte grafisch veranschaulicht.

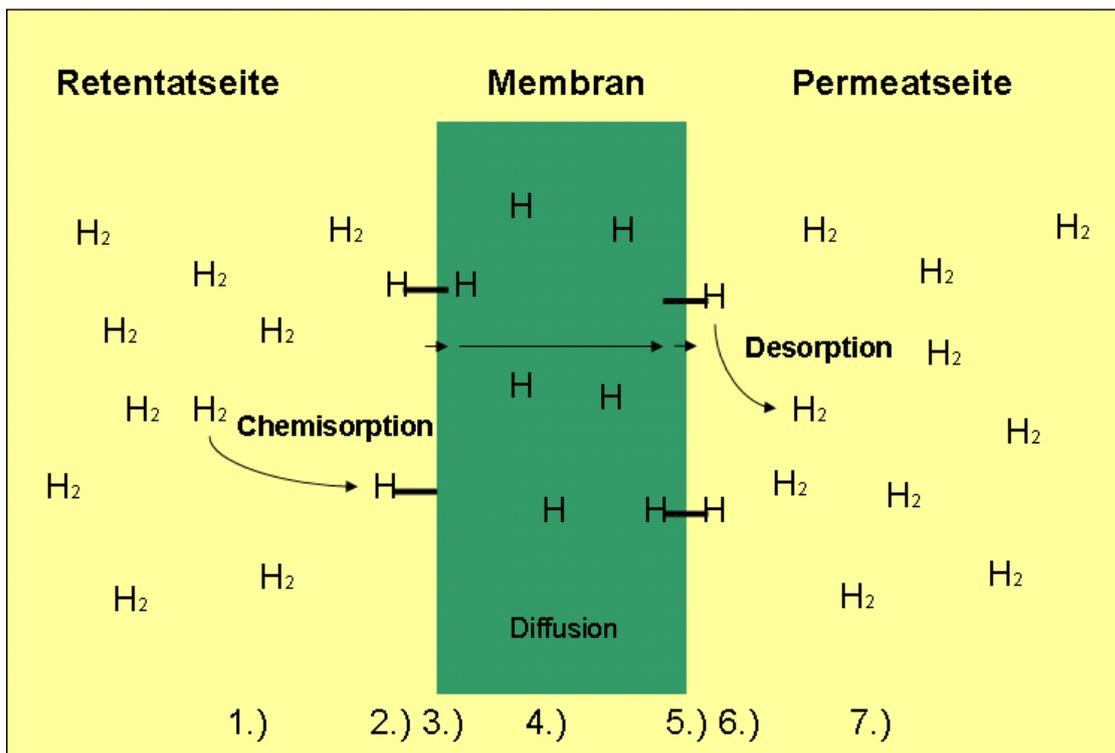


Abbildung 3-1: Teilschritte der Permeation, nach [EDL2004]

Interessant ist noch, dass für die Geschwindigkeit des Ablaufs der Permeation jeder einzelne Teilschritt bestimmend sein kann. Jedoch wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass die Diffusion (Teilschritt 4) – zumindest bei nicht zu dünnen Membranen – der dabei geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [GALA1981].

### 3.1.1 Wasserstoff-Diffusion in Metallen

Allgemein bezeichnet der Begriff Diffusion Stofftransportvorgänge in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen, bei denen aufgrund von Zufuhr thermischer Energie eine Wanderung von Molekülen, Atomen, Ionen oder anderen Partikeln stattfindet [GAL1980]. Bei der Diffusion von Gasen in Metallen kommen aufgrund einer thermischen Energiezufuhr die Atome des Metallgitters zum Schwingen. Bei Überschreiten einer gewissen Energie – der Aktivierungsenergie – befähigt das Metallgitter die Atome in ihm zu wandern [WER2006]. Je höher diese Aktivierungsenergie ist, desto langsamer ist die Diffusion. Eingelagerter Wasserstoff diffundiert aufgrund seiner geringen Größe am schnellsten in einem Festkörper [FUK1985].

Die Diffusion durch einen idealen Festkörper wird in drei verschiedene Mechanismen eingeteilt [WER2006]. Folgende Abbildung stellt diese dar.

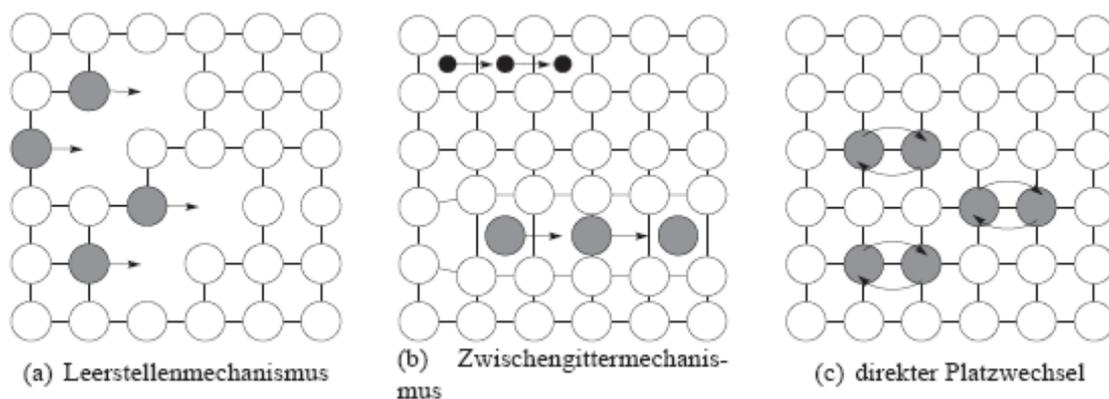


Abbildung 3-2: Diffusionsmechanismen [WER2006]

Beim Leerstellenmechanismus nimmt das diffundierende Atom vorhandene Gitterleerstellen ein. Dagegen nimmt beim Zwischengittermechanismus das Atom im raschen Wechsel Zwischengitterplätze ein. Dieser Vorgang ist thermisch aktiviert und vor allem bei interstitiell gelösten Fremdatomen wie Wasserstoff von Bedeutung. Die mögliche Diffusionsgeschwindigkeit ist hier am höchsten. Als dritter Mechanismus wird der direkte Platzwechsel oder auch Austauschmechanismus beschrieben. Dabei wechseln zwei benachbarte Atome im direkten Austausch ihren Platz [WER2006].

### 3.1.2 Wasserstoffadsorption

Die Wasserstoffadsorption ist ein Oberflächenprozess, der einerseits für die katalytischen Prozesse von großer Bedeutung ist und andererseits das Verhalten des Wasserstoff-Metall-Systems beeinflusst. Die Adsorptionsrate ist eine temperaturabhängige Variable, die meist mit steigender Temperatur zunimmt. Bestimmend für die Menge an Wasserstoff, die ein Metall adsorbieren kann, sind der Zustand und die Orientierung der Oberfläche des Metalls [GAL1980].

Nach [GAL1980] kann die Oberflächenadsorption in die Physisorption und die Chemisorption unterschieden werden.

Die Physisorption findet vor allem bei niedrigen Temperaturen statt. Sie beruht auf der Ausbildung von schwachen van-der-Waals-Kräften an der Metalloberfläche und ist ein sehr schneller Prozess, da in der Regel keine Aktivierungsenergien überwunden werden müssen [KOL1968].

Die Chemisorption findet beim Metall-Wasserstoffsystem fast ausschließlich bei hohen Temperaturen statt. Bei diesem Vorgang wird der Wasserstoff im Gegensatz zur Physisorption chemisch an der Oberfläche gebunden und es dissoziieren Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche. Durch die recht starke chemische Bindung des Wasserstoffs an der Oberfläche nimmt die Adsorptionswärme deutlich zu. Der so gebundene Wasserstoff ist deutlich schwerer als bei der Bindung durch Physisorption zu desorbieren [ROB1935], [DEV1962].

Bei der Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung ist aufgrund der hohen Temperaturen der Vorgang der Chemisorption von größerer Bedeutung.

### 3.1.3 Wasserstofflöslichkeit

Unter Lösung wird das Eindringen von Wasserstoff von der Metalloberfläche in das Metallgitter verstanden, ohne die metallischen Eigenschaften zu ändern. Kommt es dabei zur Ausbildung von chemischen Verbindungen, wird eher der Begriff Absorption verwendet [KOL1968], [LEW1967], [LEW1990].

Die Absorption von Wasserstoff in einem Metall erfolgt stets atomar. Die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls beginnt bereits bei der Adsorption (siehe Chemisorption), dabei stellt sich an der Metalloberfläche ein Gleichgewicht zwischen den freien Gasmolekülen und den im Metall bereits gelösten Atomen ein [GAL1980].

Die Absorption wird mit Hilfe des Sievert'schen Gesetzes beschrieben [MAR1979], [OR1993]:

$$c_{H_2} = S \cdot \sqrt{p_{H_2}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]. \quad (3.2)$$

Die gelöste Menge an Wasserstoff  $c_{H_2}$  ist also direkt proportional zur Wurzel des angelegten Wasserstoffdrucks  $p_{H_2}$ . Der Proportionalitätsfaktor  $S$  in der angegebenen Gleichung ist die Sievert-Konstante. Sie wird zur Beschreibung des Grades der Aufnahme von Wasserstoff im Metall herangezogen und auch als Löslichkeit bezeichnet (siehe Gleichung 3.8). Zur Übersicht einiger Wasserstofflöslichkeiten in Metallen dient Abbildung 3.3.

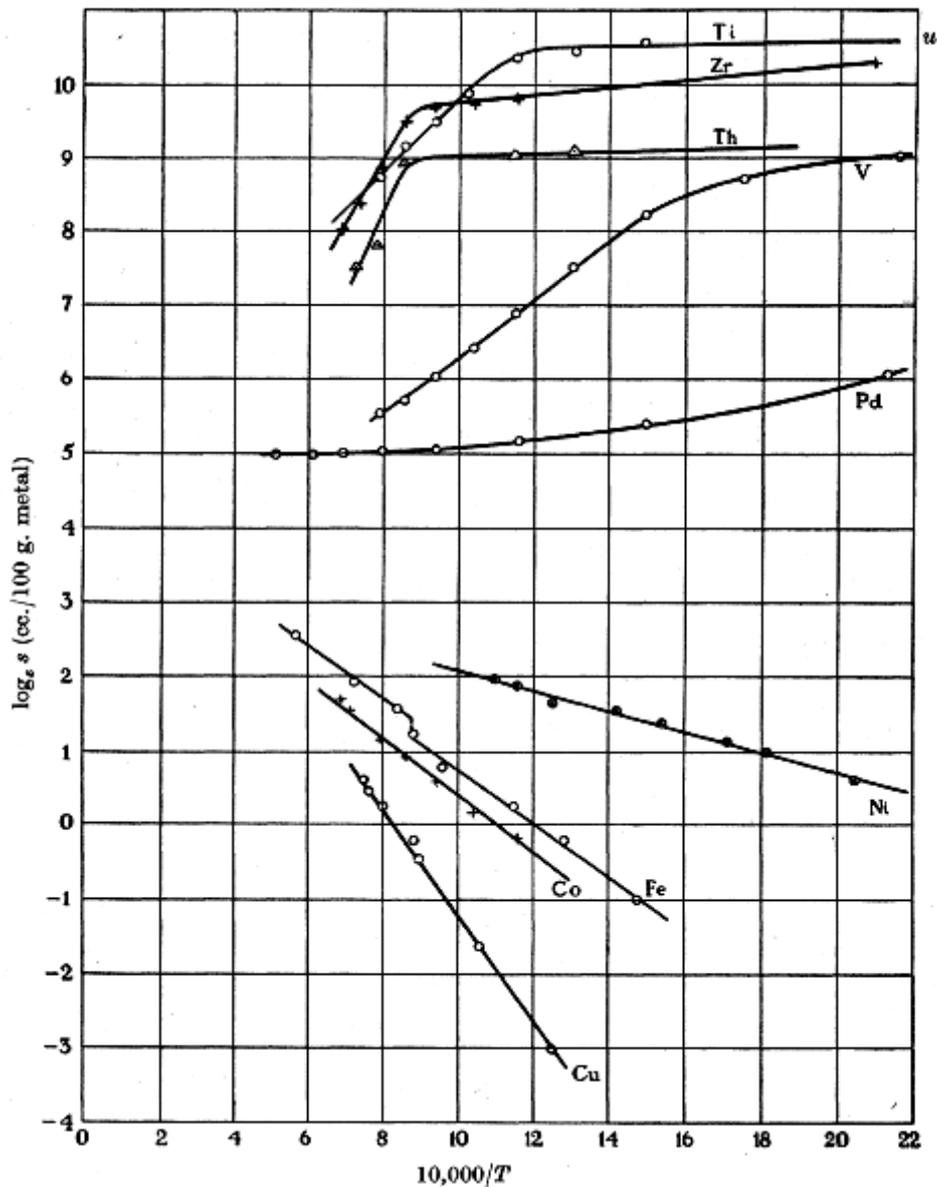


Abbildung 3-3: Wasserstofflöslichkeiten in Metallen [FOW1937]

### 3.2 Mathematischer Zusammenhang der Wasserstoff-Permeation

Nach [MOR2003] kann der Wasserstofftransport durch eine Metallmembran mit der Permeabilität, der Permeation, der Stoffstrom- oder der Molenstromdichte beschrieben werden. Folgende Gleichungen 3.3 und 3.4 geben den absoluten  $J_{H_2}$  und den flächenbezogenen Molenstrom  $j_{H_2}$  (die Molenstromdichte) an:

$$J_{H_2} = \frac{dn_{H_2}}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (3.3)$$

$$j_{H_2} = \frac{J_{H_2}}{A} = \frac{dn_{H_2}}{A \cdot dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (3.4)$$

Den Stofftransport von Wasserstoff durch eine Membran beschreibt im stationären Zustand das erste Fick'sche Gesetz:

$$j_{H_2} = -D \frac{\partial c_{H_2}}{\partial x}, \quad (3.5)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $\frac{\partial c_{H_2}}{\partial x}$  der Konzentrationsgradient des Wasserstoffs ist [MOR2003].

Nach [WER2006] kann bei linearem Verlauf der Konzentration über den Weg  $x$  der Differentialquotient aus Gleichung (3.5) durch den Differenzenquotienten ersetzt werden. Aus Gleichung (3.5) wird somit:

$$j_{H_2} = -D \frac{\Delta c_{H_2}}{\Delta x}. \quad (3.6)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Löslichkeit  $S$  sind mit den folgenden Gleichungen definiert. Weil beide Kenngrößen exponentiell von der Temperatur abhängig sind, werden sie unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergien  $E_{A,D}$  und  $E_{A,S}$  mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,D}}{R \cdot T}\right) \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right], \quad (3.7)$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,S}}{R \cdot T}\right) \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{0,5}} \right]. \quad (3.8)$$

Dabei sind  $D_0$  und  $S_0$  die Diffusions- und Löslichkeitskonstanten. Sie beschreiben zusammen mit der jeweiligen Aktivierungsenergie die Abhängigkeit von dem zu lösenden Gas und vom Feststoff.  $R$  ist hier die allgemeine Gaskonstante.

Nach dem Gesetz von Henry kann die Oberflächenkonzentration  $c_i$  im Festkörper bestimmt und mit dem anliegenden Partialdruck des diffundierenden Stoffes  $p_i$  über den Proportionalitätsfaktor  $S_H$  in Beziehung gebracht werden:

$$c_i = S_H \cdot p_i \quad (3.9)$$

$S_H$  steht hier für die Löslichkeit, die die Konzentration pro Druckeinheit beschreibt. Die Beziehung gilt nur für einatomige bzw. nicht dissoziierbare Gase. Für zweiatomige Gase wie Wasserstoff, die in atomaren Zustand in Lösung gehen, gilt – wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben – das Sievert'sche Gesetz:

$$c_{H_2} = S \cdot p_{H_2}^{0,5} \quad (3.10)$$

Die Löslichkeit  $S$  ist die in Gleichung (3.8) beschriebene Größe, sie ist auch als Sieverts Konstante bekannt [STE1983]. Die Wurzelabhängigkeit im Wasserstoffpartialdruck  $p_{H_2}$  bei zweiatomaren Gasen wird mit dem Prozess der Dissoziation erklärt. Dieser findet vor der Lösung des Wasserstoffs statt.

Setzt man nun unter der Voraussetzung eines linearen Konzentrationsverlaufs in einer Membran der Stärke  $\Delta x$  Gleichung (3.10) in Gleichung (3.6) ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$j_{H_2} = -D \cdot S \cdot \frac{(p_{H_2,per}^{0,5} - p_{H_2,ret}^{0,5})}{\Delta x} \quad (3.11)$$

Die angegebenen Drücke sind der Permeatdruck  $p_{H_2,per}$  und der Retentatdruck  $p_{H_2,ret}$ ,  $\Delta x$  beschreibt die Wanddicke der Membran. Das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Sieverts Konstante  $S$  ist die Permeabilität  $P$ . Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.4) ergibt sich somit für den absoluten Molenstrom durch Permeation von Wasserstoff:

$$J_{H_2} = \frac{P}{\Delta x} \cdot A \cdot (p_{H_2,ret}^{0,5} - p_{H_2,per}^{0,5}) \quad (3.12)$$

In folgender Gleichung wird die Permeabilität als Produkt aus Diffusionskoeffizient (Gl. 3.7) und Löslichkeit bzw. Sieverts Konstante (Gl. 3.8) dargestellt [MAR1979]. Die Permeabilitätskonstante  $P_0$  ergibt sich dabei aus den Konstanten der Diffusion  $D_0$  und der Löslichkeit  $S_0$ . Die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Permeation besteht aus den Aktivierungsenergien der konsekutiv ablaufenden Löslichkeit  $E_{A,S}$  und der Diffusion  $E_{A,D}$  [STE1983].

$$P = D \cdot S = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,D}}{R \cdot T}\right) \cdot S_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,S}}{R \cdot T}\right) =$$

$$P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,5}} \right], \text{ mit } E_A = E_{A,D} + E_{A,S}. \quad (3.13)$$

Abschließend soll hier noch auf die Wurzelabhängigkeit der Permeation aus Gleichung (3.11) und (3.12) eingegangen werden, da diese nach [MOR2003] nur bei einer idealen Lösung im Metall sowie unter der Voraussetzung, dass die Einstellung des Lösungsgleichgewichts schneller erfolgt als die Diffusion durchs Metall, vorliegt. Dagegen kann das Auftreten von Oberflächeneffekten dazu führen, dass die Konzentration der dissoziierten Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche sich nicht mehr im Gleichgewicht mit der Gasphase befindet und somit direkt Einfluss auf die Geschwindigkeit der Permeation nimmt [ROT2003]. So würde die Oberflächenkonzentration direkt proportional zum herrschenden Partialdruck sein und der Exponent  $n$  (siehe folgende Gleichung) den Wert 1 annehmen. Nach [QUI2000] und [MOR2003] wird aufgrund des gerade beschriebenen Zusammenhangs eine allgemeine Form der Gleichung (3.12) eingeführt:

$$J_{H_2} = \frac{P}{\Delta x} \cdot A \cdot (p_{H_2,ret}^n - p_{H_2,per}^n) \quad (3.14)$$

Der Exponent  $n$  nimmt jedoch fast nur bei sehr dünnwandigen Membranen Werte größer 0,5 an. Schließlich lässt sich nach diesem Exponenten beurteilen, welcher Diffusionsschritt der zeitlich limitierende Schritt ist. [MOR2003] gibt folgende drei Unterteilungen an:

**Tabelle 3-1:** Einteilung der zeitlich limitierenden Permeationsteilschritte, nach [MOR2003]

<b>n = 0,5</b>	<b>n = 1</b>	<b>0,5 &lt; n &lt; 1</b>
Die Wasserstoffatome bilden eine ideale Lösung. Die Diffusion durch das Metall ist der limitierende Mechanismus.	Die Oberflächenadsorption, die Dissoziation oder der Wasserstofftransport aus der Gasphase zur Oberfläche des Metalls sind limitierend (beispielsweise bei porösen oder sehr dünnen Membranen).	Dies deutet auf einen komplexeren Mechanismus hin. Sowohl Oberflächeneffekte als auch die Diffusion können als limitierenden Faktor angesehen werden.

## 4 Messung von Wasserstoff-Permeationsraten

Im folgenden werden die Messzelle, die verwendeten Metallmembrane sowie die verwendete Messtechnik beschrieben, mit denen die Permeation an den in Kap. 2 beschriebenen Metallen bestimmt wurde. Die Anforderungen an den Versuchsstand sind, bei bis zu 800 °C und Drücken bis zu 5 bar die Wasserstoffpermeation durch die zu untersuchenden Metalle zu messen. Abschließend wird in Abschnitt 4.4 auf die Versuchsdurchführung eingegangen.

### 4.1 Messzelle

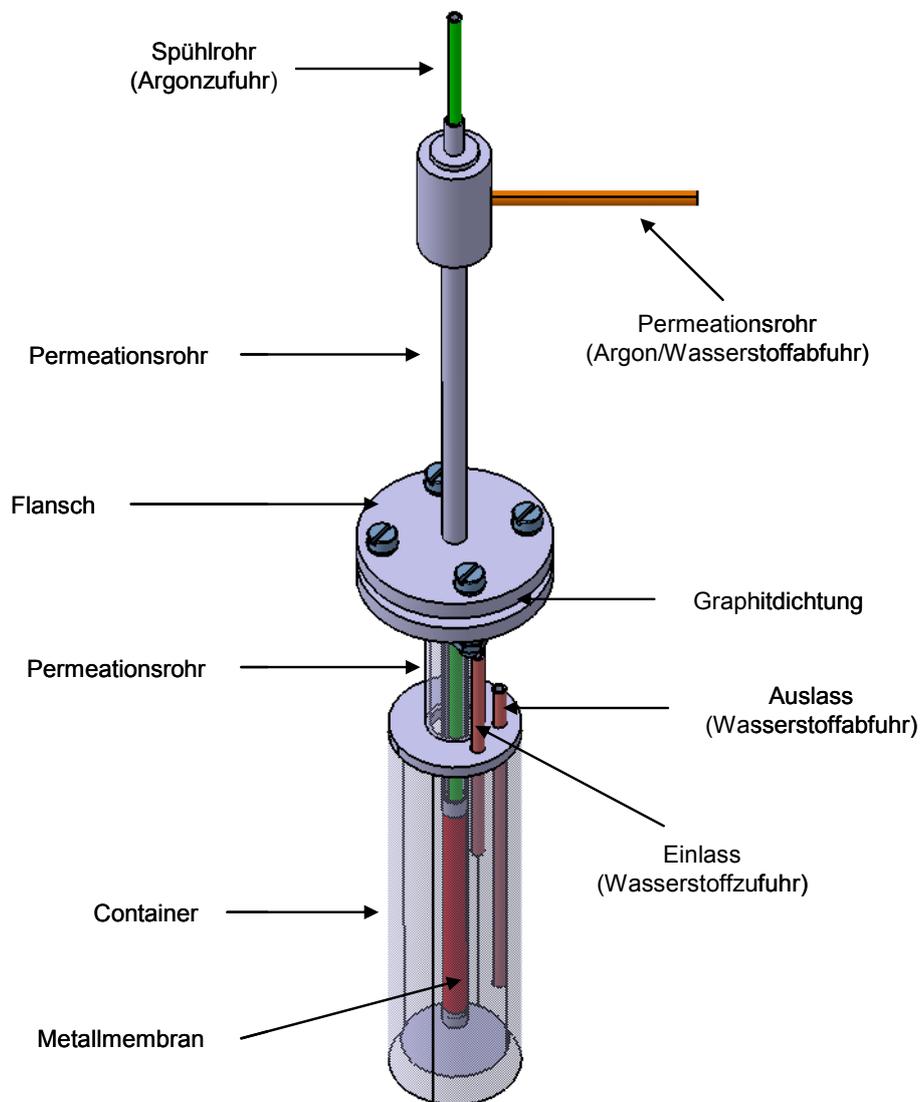
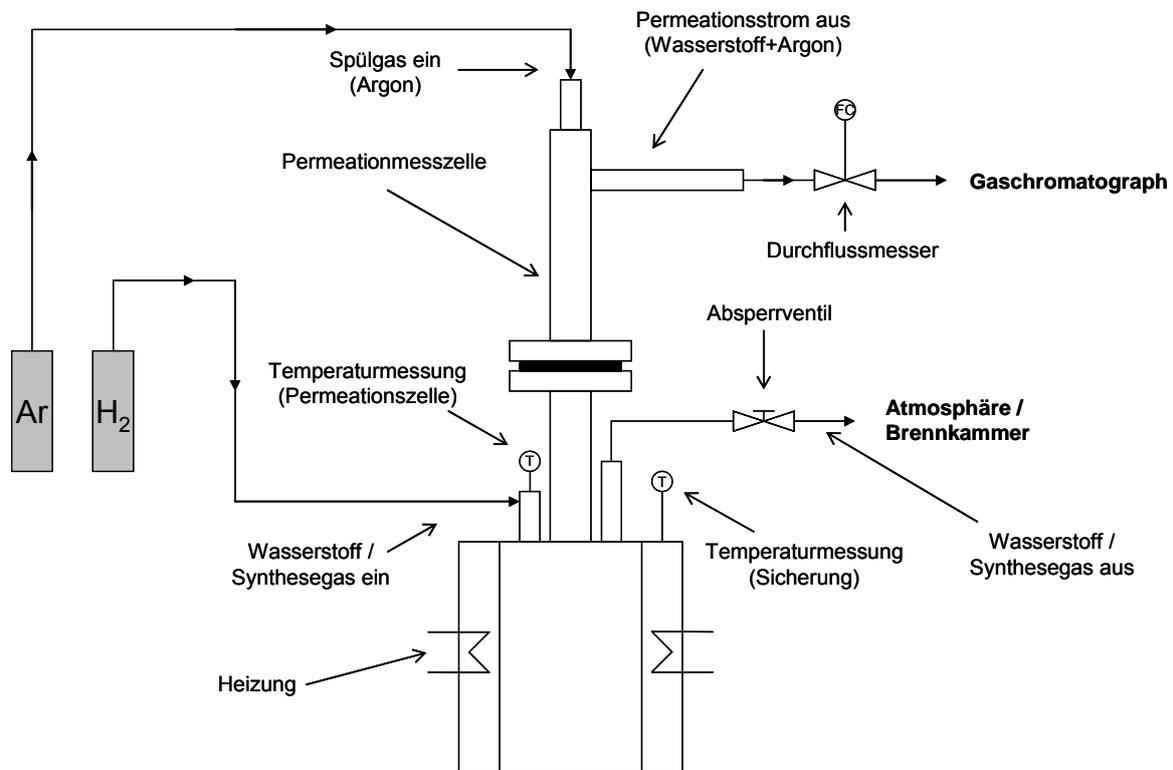


Abbildung 4-1: Messzelle [SCHU2007]



**Abbildung 4-2:** Prozessfließbild der Permeationsmessung [SCHU2007]

Abbildung 4-1 zeigt den detaillierten Aufbau der für die Messungen entwickelten Messzelle. Durch das Spülrrohr strömt das zur Spülung verwendete inerte Gas Argon in das innere der Metallmembran und „spült“ den durch die Metallmembran diffundierenden Wasserstoffstrom mit ins Permeationsrohr. Durch den Ein- und Auslass kann der Container, in dem sich die Metallmembran befindet, mit Wasserstoff sowie evtl. mit Synthesegasen geflutet bzw. durchströmt werden. Dabei sind Drücke von einem bis fünf bar möglich. Der Flansch dient zur leichteren Montage einer neuen Metallmembran, während der Container sich in der Heizung befindet.

Abbildung 4-2 zeigt die Einbindung der Messzelle in den Gesamtprozess der Permeationsmessungen. Mit der Heizung kann der Mess-Container auf 850 °C beheizt werden. Die beiden ersichtlichen Temperaturmessungen dienen einerseits der Temperaturregelung der Heizung, andererseits wird die Temperatur nahe der Metallmembran im Messcontainer aufgenommen. Das Gasgemisch aus Argon und dem durch die Metallmembran diffundierten Wasserstoff wird am Gaschromatographen analysiert. Durch den Gehalt des Wasserstoffs im Gasgemisch und der bekannten Spülgasmenge wird der tatsächliche Permeationsstrom des Wasserstoffs ermittelt.

Aufgrund der geringen Größe der Membran und des dadurch bedingten relativ niedrigen Wasserstoffstroms durch die Membran ist gewährleistet, dass sich wegen der hohen Verweilzeit auch der Wasserstoff in der Messzelle auf die eingestellte Temperatur erhitzt.

## 4.2 Metallmembrane

Die verwendeten Metallmembranen aus Palladium, Nickel, Niob, Tantal, Titan und Vanadium sind von der Fa. ChemPur<sup>12</sup> gefertigt. Eine Metallmembran hat eine Länge von 100 mm, eine Wandstärke von ca. 250  $\mu\text{m}$  und einen Durchmesser von 10 mm.



**Abbildung 4-3:** Palladium-Metallmembran mit Stahlstopfen an beiden Enden

Die Metallmembran ist mit einem Kupfer-Palladium-Silber-Lot an ihren Enden mit Stahlstopfen aus 1.4841 verlötet. Der Boden verschließt das eine Ende dicht, das Hilfsrohr macht auf der anderen Seite die Verbindung zum Permeationsrohr der Messzelle möglich, die dann herkömmlich verschweißt werden kann.

## 4.3 Messtechnik

Wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, wird der Permeationsstrom mit Hilfe eines Durchflussmessers und eines Gaschromatographen gemessen. Der Durchflussmesser ist ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät der Fa. Krohne<sup>13</sup>, mit ihm wird der gesamte Gasstrom aus Argon und dem diffundierten Wasserstoff – der Permeationsstrom – gemessen. Mit dem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard<sup>14</sup> wird der Wasserstoffgehalt im Permeationsstrom bestimmt und damit die diffundierte Gesamtmenge an Wasserstoff berechnet. Für die angenommene Messungengenauigkeit sei auf Kapitel 5.1.2 hingewiesen.

---

<sup>12</sup> Fa. ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Rüppurrer Straße 92, D-76137 Karlsruhe.

<sup>13</sup> Fa. Krohne, Schwebekörper-Durchflussmessgerät DK800/PV.

<sup>14</sup> Fa. Hewlett Packard, Gaschromatograph HP 6890 Series, GC Systems.

#### 4.4 Versuchsdurchführung

Die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung wird für alle untersuchten Metallmembranen gleichermaßen befolgt.

Nach einer technischen Druckprüfung mittels Leckagespray und Anlegen eines Druckes von 2 bar wird jede Membran einer Permeationsmessung mit Stickstoff unterzogen. Dabei wird bei Raumtemperatur der Messcontainer mit Stickstoff geflutet. Gelangt nun Stickstoff auf die andere Seite der Metallmembran und kann somit im GC detektiert werden, ist eine Leckage nachgewiesen, da Stickstoff bei Raumtemperatur nicht durch eine Metallmembran diffundieren kann [FRO1976].

Ist die Metallmembran dicht, beginnt der eigentliche Versuchsvorgang. Dazu wird als erstes der Messcontainer mit Wasserstoff sowie das Spül- bzw. Permeationsrohr mit Argon gespült. Dies geschieht bei etwa 20 l/h Durchfluss und dauert ca. 20 Minuten. Dabei wird das Messsystem von evtl. Gasrückständen vom Vorversuch gereinigt. Anschließend wird die Messzelle nochmals 20 Minuten auf ca. 150 °C beheizt betrieben, um evtl. vorhandenen Wasserrückstände aufzuheben.

Danach wird die Messzelle auf eine Temperatur von 400 °C eingestellt – dem Startpunkt der Permeationsmessungen, die Wasserstoffspülung gestoppt und der gewünschte Wasserstoffdruck im Container aufgebaut. Um die Membrane nicht so stark zu belasten, wird der Argondruck auf der Permeatseite (innen) der Membran an den Wasserstoffdruck auf der Retentatseite (außen) angepasst.

Nun wird nach Bedarf in 25 °C- bis 100 °C-Schritten die Temperatur bis maximal 825 °C erhöht und jeweils an einem Messpunkt die Permeationswerte mittels Durchflussmesser und GC ermittelt. Die Zusammensetzung des Permeationsstroms wird dabei vom GC alle 3,6 min analysiert. Eine Messreihe besteht aus mindestens drei Messpunkten bei unterschiedlichen Temperaturen, die jeweils das arithmetische Mittel der Messwerte aus einer halbstündigen Messung im stationären Betrieb (Temperatur, Druck sowie Argon-Spülstrom konstant) darstellen.

Am Ende einer Messreihe wird der Druck im System gemindert und die Temperatur langsam heruntergefahren. Der Messcontainer wird mit Argon gespült, um die evtl. vorhandene Wasserstoffeinlagerung in der Metallmembran zu entfernen bzw. zumindest zu verringern. Verbleibt die Metallmembran nach einer abgeschlossenen Messreihe im Messcontainer, da noch weitere Messungen folgen, wird die Messzelle nur auf ca. 350 °C abgekühlt. Unter dieser Temperatur kann sonst bspw. durch Phasenwechsel Wasserstoffversprödung auftreten und so die Membran beschädigt werden. Bis zu welcher Temperatur bei der jeweiligen Membran abgekühlt werden kann, wird im einzelnen geprüft.

Schließlich kann durch das eben beschriebene Messverfahren mit Anfahr- und Abfahrzeiten jeweils eine Messreihe pro Tag aufgenommen werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeit in vier Abschnitten gegliedert dargestellt. Abschnitt 5.1 fasst die Ergebnisse zu den Diffusionseigenschaften der untersuchten Materialien zusammen. Die mechanischen Eigenschaften werden in Kapitel 5.2 besprochen, hier wird auch auf die Oxidschichtbildung eingegangen. Anschließend werden für Palladium und Nickel die Ergebnisse hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften vorgestellt. Abschließend wird in Kapitel 5.4 eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der für die Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung relevanten Metalle angeführt.

### 5.1 Diffusionseigenschaften

Vorerst werden in Kapitel 5.1.1 die Messergebnisse der Wasserstoff-Permeation der untersuchten Metalle dargestellt. Anschließend wird in Kapitel 5.1.2 die Bestimmung der Messunsicherheit beschrieben. Die Zusammenfassung der ermittelten Permeationseigenschaften folgt in Kapitel 5.1.3, abschließend werden diese in Kapitel 5.1.4 mit den Werten aus der Literatur verglichen.

#### 5.1.1 Messung der Permeation

Die im Folgenden aufgeführten Messungen für die untersuchten Metalle werden unter Variation des Druckes und der Temperatur durchgeführt. Mit den gemessenen Größen kann nach folgender Gleichung (aus Gleichung 3.12) die jeweilige Permeabilität berechnet werden.

$$P = \frac{x_{H_2} \cdot \dot{n}_{(Ar+H_2)} \cdot s}{\pi \cdot d_{Membran} \cdot l_{Membran} \cdot \left( p_{H_2,ret}^{0,5} - (0,5 \cdot x_{H_2} \cdot p_{Ar})^{0,5} \right)} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $x_{H_2}$  der im GC gemessene Wasserstoffanteil des Permeatstroms  $\dot{n}_{(Ar+H_2)}$  und  $s$  die Wandstärke der Membran. Der Durchmesser  $d_{Membran}$  und die Länge  $l_{Membran}$  beschreiben die Fläche der Membran. Die Wurzelabhängigkeit des Druckes wird nach dem Gesetz von Sievert beschrieben, da davon ausgegangen wird, dass aufgrund der Dichtigkeit und der Dicke der Membrane die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Permeationsschritt ist. Der Korrekturfaktor 0,5 vor dem Wasserstoffpartialdruck auf Permeatseite ergibt sich aus der Geometrie der Membran und ihrer Umspülung. Er ist Folge der Längsdurchströmung des Spülgases Argon durch die Membran. Am Anfang der Membran ist der Wasserstoffanteil null, während er am Ende der Membran maximal ist. Die erforderliche Mittelung über die gesamte Membranlänge wird nun mit dem Korrekturfaktor 0,5 erreicht.

Im Folgenden werden für jedes untersuchte Metall die einzelnen Messergebnisse in Form eines Arrheniusdiagramms angeführt und kurz beschrieben. Im Arrheniusdiagramm ist der

natürliche Logarithmus der Permeabilität  $P$  zum Normierungsfaktor  $P^*$  über der reziproken Temperatur nach folgender Gleichung aufgetragen.

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

Der Normierungsfaktor  $P^* = 1 \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{0,5})$  dient zur Richtigestellung der Gleichung. Für das so definierte Arrheniusdiagramm folgt daraus, dass die Steigung der Trendlinie aus den einzelnen Messwerten den Quotienten aus Aktivierungsenergie  $E_A$  und allgemeiner Gaskonstante  $R$  sowie der Schnittpunkt mit der Ordinate die Permeabilitätskonstante  $P_0$  ergeben. Somit können für jedes Metall die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Permeabilitätskonstante  $P_0$  graphisch ermittelt werden.

### Palladium

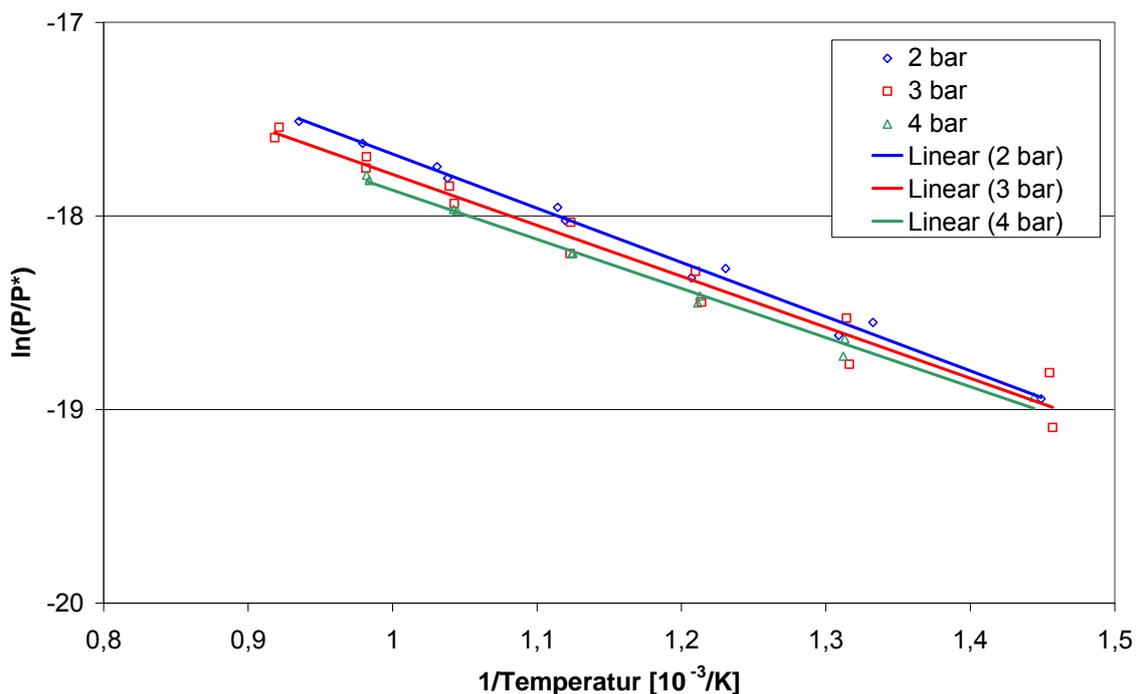


Abbildung 5-1: Permeationsmessungen für Palladium

Für die Palladiummembran werden die Druckstufen von 2 bar bis 4 bar in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 825 °C vermessen. Abbildung 5-1 zeigt die logarithmisch aufgetragene Permeabilität für die einzelnen Druckstufen in einem Arrheniusdiagramm. Aus

der Abbildung wird ersichtlich, dass die Permeation nahezu druckunabhängig ist. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden der einzelnen Druckstufen sind sich sehr ähnlich und die Geraden liegen nah beieinander.

### Nickel

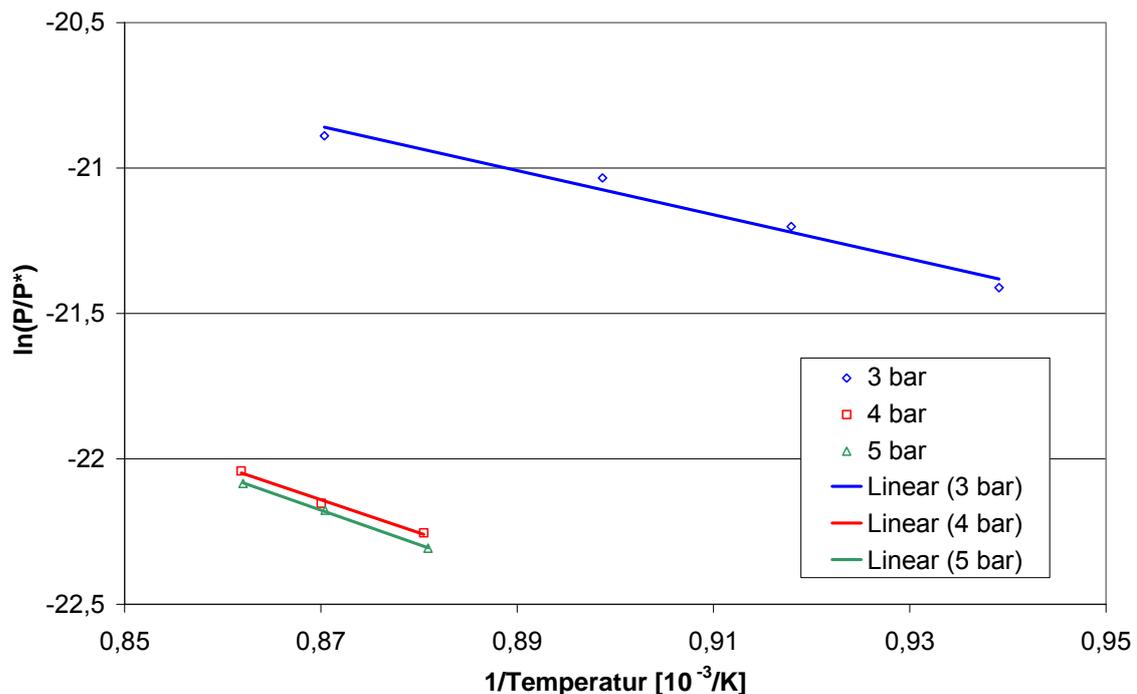


Abbildung 5-2: Permeationsmessungen für Nickel

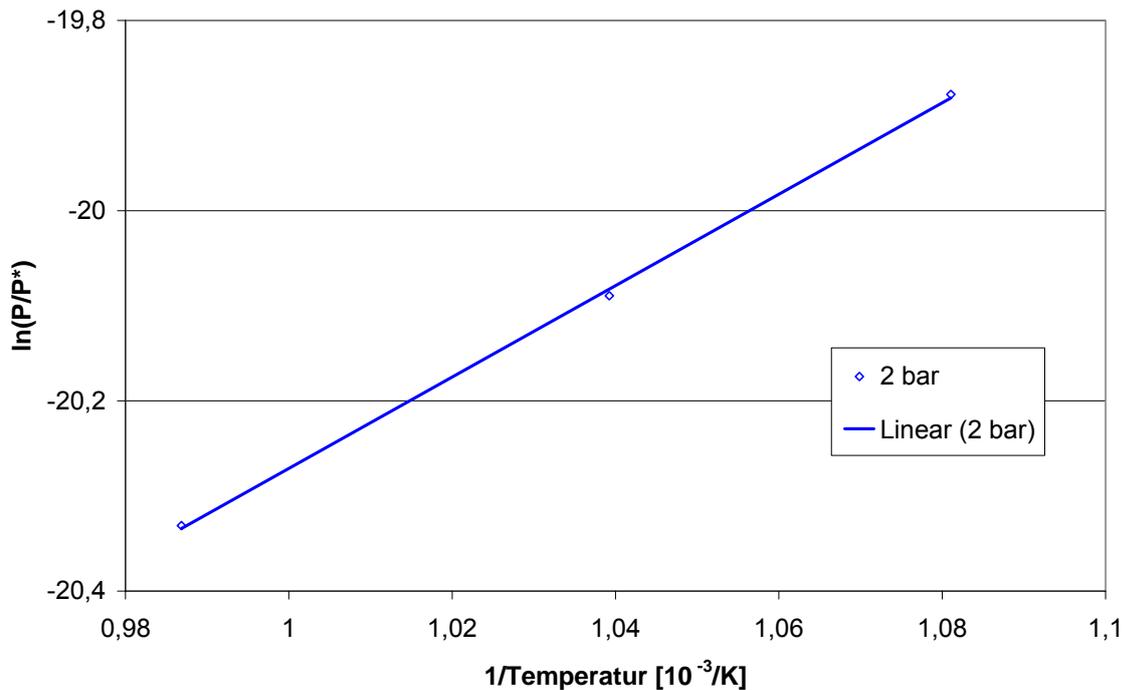
Für die Permeationsmessungen des Metalls Nickel wird aus Abbildung 5-2 ersichtlich, dass bei der Druckstufe 3 bar eine wesentlich höhere Permeabilität gemessen wird als bei den beiden höheren Druckstufen 4 bar und 5 bar. Dies kann auf eine Zerstörung der Cu/Ag/Pd-Lötverbindung an beiden Enden der Membran zurückgeführt werden. Der Silberanteil aus der Lötung verteilt sich gleichmäßig über die Nickelmembran und verändert so das Permeationsverhalten. Bei der Nickelmembran tritt als einzige Membran ein Versagen der Lotnaht auf. Das Silber aus dem Cu/Ag/Pd-Hartlot löst sich, verteilt sich relativ gleichmäßig über die Membran und ist als silberweiße Schicht zu erkennen. Weiterhin ist an den Membranstopfen eine Patina erkennbar, die ein weiteres Indiz für das Auflösen der Lotnaht ist. Eine Nickeloxidbildung ist weitestgehend ausgeschlossen, da die nicht mit Silber benetzte Nickelschicht keine Verfärbungen aufweist. Stellt man den herrschenden Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck zur Oxidschichtbildung für Nickel gegenüber, wird die Annahme für das Ausbleiben der Bildung des Nickeloxids NiO bestätigt (siehe Abbildung 5-19).

Abbildung 5-18 zeigt die Silberschicht auf der Membran. Da die Permeabilität von Silber nach [STE1983] bei einer Temperatur von 1123 K in etwa  $2,03 \cdot 10^{-11}$  [mol/(m·s·Pa<sup>0,5</sup>)] be-

trägt und dies mit den gemessenen Permeabilitäten auf den beiden höheren Druckstufen korreliert, wird die Bildung einer Silberschicht auf der Membran auch theoretisch bestätigt.

Deswegen wird als gemessene Permeabilität für reines Nickel lediglich die Messung auf der Druckstufe 3 bar herangezogen.

### Niob



**Abbildung 5-3:** Permeationsmessungen für Niob

Wie in Abbildung 5-3 ersichtlich ist, nimmt die Permeabilität von Niob bei hohen Temperaturen ab (Vergleiche Abschnitt 2.1). Somit scheint die Permeation für Niob exotherm zu verlaufen. Dies kann nicht durch weitere Messungen bei höheren Druckstufen bestätigt werden, da hier aufgrund Hydridbildung und der Bildung einer Oxidschicht keine Permeation mehr gemessen werden kann. Sowohl die Hydrid- als auch die Oxidschichtbildung können den exothermen Verlauf der Permeationsmessungen begründen.

Bei der Hydridbildung wird der Wasserstoff interstitiell eingelagert. Dabei werden die Zwischengitterplätze blockiert und so die Permeation verhindert. Um die gebildeten Hydride wieder zu spalten, benötigt es bei Niob sehr hohe Temperaturen, die bei den Messungen jedoch nicht erreicht werden.

Der zweite Grund für das Ausbleiben der Permeation bei den weiteren Messungen ist die Bildung einer wasserstoffundurchlässigen Oxidschicht. Abbildung 5-22 zeigt die blauschwarze  $NbO_2$ -Schicht.

Die Bildung dieser Oxidschicht kann der Grund dafür sein, einen normalerweise endothermen Prozess als exotherm zu interpretieren. Wenn sich die Oxidschicht nämlich wäh-

rend der Messung bildet, nimmt der Wasserstoffmolanteil im Permeationsstrom bei höheren Temperaturen ab, was das exotherme Permeationsverhalten von Niob erklären würde. Allgemein finden sich jedoch in der Literatur für Niob exotherme Prozesse, die das gemessene Ergebnis bestätigen (Vergleiche Abschnitt 2.1).

### Tantal

Die Permeationsmessungen für Tantal erfolgen von 2 bar bis 4 bar und in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 825 °C. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-4 dargestellt. Auffallend ist die wesentlich höhere Permeabilität der Messung bei 2 bar als die Messungen bei 3 bar und 4 bar. Dies ist auf die Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen. Die dunkle Oxidschicht der Tantalmembran (siehe Abbildung 5-24) scheint weniger wasserstoffdurchlässig zu sein als die der Niobmembran. Die Permeation wird zwar behindert, aber nicht verhindert. Für die in Abschnitt 5.1 angegebenen Permeabilitätskennwerte Aktivierungsenergie und Permeabilitätskonstante werden nur die Messergebnisse des reinen Tantals berücksichtigt, also die gemessenen Werte ohne Bildung einer Oxidschicht.

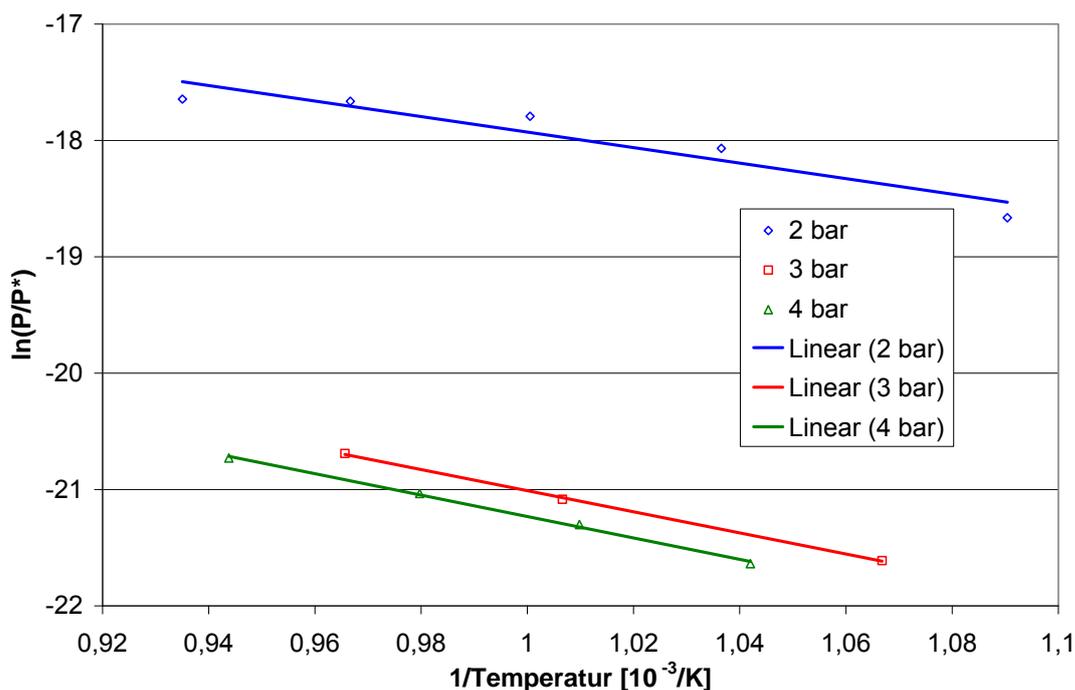


Abbildung 5-4: Permeationsmessungen für Tantal

### Titan

Wie aus dem ersten Messversuch ersichtlich wird, verliert Titan bereits bei ca. 450 °C und bei einer Druckstufe von 2 bar seine Festigkeit. Somit waren keine Messversuche mit dem Material durchführbar, obwohl nach Literaturangaben Titan der ideale Werkstoff für die Wasserstoffabtrennung wäre – betrachtet man ausschließlich Diffusions- und Lösungseigenschaften.

## Vanadium

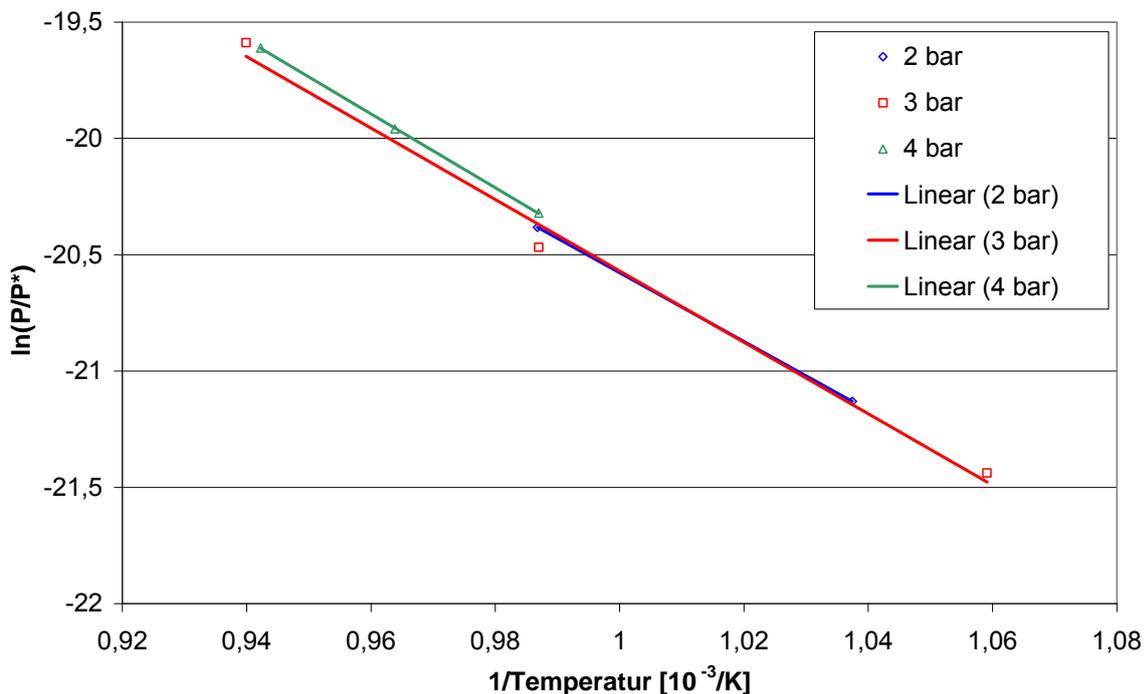


Abbildung 5-5: Permeationsmessungen für Vanadium

Wie in Abbildung 5-5 gut ersichtlich, liegen die Permeabilitäten auf den verschiedenen gemessenen Druckstufen sehr nah beieinander, was die Druckunabhängigkeit der Messung bestätigt. Wichtig ist hier, dass erst ab einer Temperatur von 700 °C eine Permeation gemessen werden kann. Unter dieser Temperatur kommt es zur Hydridbildung in Vanadium. Erst bei Überschreiten der Temperatur werden die Wasserstoffverbindungen gespalten und die Zwischengitterplätze sind wieder frei für die Wasserstoff-Permeation.

Die Messungen konnten aufgrund einer Oxidschichtbildung nicht weiter bestätigt werden. Die Vanadiumdioxidschicht (siehe Abbildung 5-28) bildete sich trotz aller Vorsichtsmaßnahmen gegen Sauerstoffeintritt in die Messzelle.

### 5.1.2 Bestimmung der Messunsicherheit

Aufgrund des Messaufbaus wird für die durchgeführten Permeationsmessungen eine statistische Fehlerrechnung zu Grunde gelegt. Systematische Fehler werden ausgeschlossen bzw. nicht berücksichtigt. Die angenommenen Fehlergrößen oder Abweichungen der Parameter, die Einfluss auf die Permeabilitätsmessungen haben, sind folgende:

Permeationsstrom 
$$\Delta \dot{n}_{(Ar+H_2)} = 2,31 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cong 2 \left[ \frac{l}{h} \right],$$

(Ungenauigkeit des Durchflussmessers)

Retentatdruck	$\Delta p_{H_2,ret} = 0,1[bar],$
Permeatdruck	$\Delta p_{Ar,per} = 0,1[bar ],$
Wandstärke	$\Delta s = 1,0 \cdot 10^{-5}[m],$
Wasserstoffanteil (gemessen im GC)	$\Delta x_{H_2} = 1,0 \cdot 10^{-3},$
Permeationsfläche	$\Delta A = 6,28 \cdot 10^{-5}[m^2].$

Nach Gleichung 3.12 und unter Berücksichtigung der angeführten Parameter kann die Permeabilität P wie folgt berechnet werden.

$$P = \frac{x_{H_2} \cdot \dot{n}_{(Ar+H_2)} \cdot s}{A \cdot (p_{H_2,ret}^{0,5} - (0,5 \cdot x_{H_2} \cdot p_{Ar,ret})^{0,5})} \left[ \frac{mol}{m \cdot s \cdot Pa^{0,5}} \right]. \quad (5.3)$$

Nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz kann der statistische Fehler für die Permeabilität P somit beschrieben werden als:

$$\Delta P = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial p_{H_2,ret}} \cdot \Delta p_{H_2,ret} \right)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial p_{Ar}} \cdot \Delta p_{Ar} \right)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial x_{H_2}} \cdot \Delta x_{H_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial s} \cdot \Delta s \right)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial \dot{n}_{(Ar+H_2)}} \cdot \Delta \dot{n}_{(Ar+H_2)} \right)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial A} \cdot \Delta A \right)^2} \quad (5.4)$$

Wertet man Gleichung 5.4 für verschiedene ermittelte Permeabilitäten  $P_i$  aus, so ergibt sich für jedes  $P_i$  ein Fehlerintervall  $\Delta P_i$ :

$$P_i + \Delta P_i \quad (5.5)$$

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden, die Permeabilitätskonstante aus dem Ordinatenschnittpunkt der Regressionsgeraden im Arrheniusdiagramm ermittelt. Nach [TRE2007] und [SCHU2007] kann unter Annahme, dass der relative Fehler der Permeabilität mit steigender Temperatur abnimmt, der Fehler der Permeabilitätskonstanten  $P_0$  aus dem mittleren relativen Fehler der Permeabilität ermittelt werden:

$$\frac{\Delta P_0}{P_0} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\Delta P_i}{P_i} \quad (5.6)$$

Für den Fehlerbereich der ermittelten Aktivierungsenergien ergibt sich aus dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta E_{A,i} = \sqrt{\left(\frac{\partial E_{A,i}}{\partial T_i} \cdot \Delta T_i\right)^2 + \left(\frac{\partial E_{A,i}}{\partial P_0} \cdot \Delta P_0\right)^2 + \left(\frac{\partial E_{A,i}}{\partial P_i} \cdot \Delta P_i\right)^2} \quad (5.7)$$

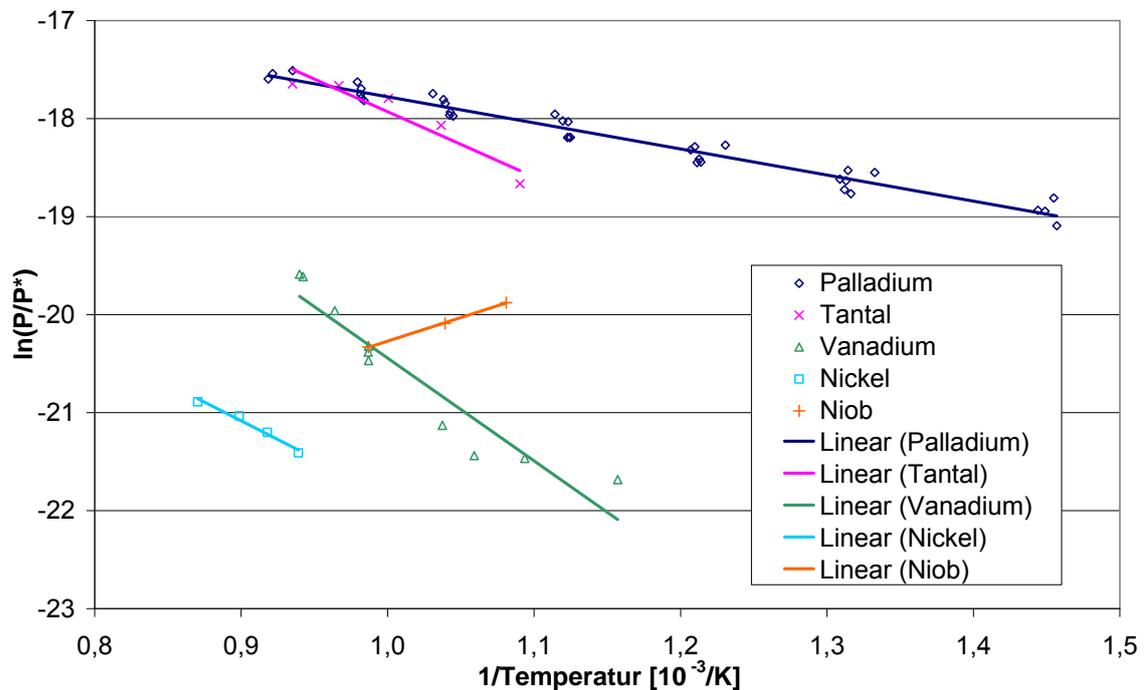
Da sich die Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$  über folgende Funktion ausdrücken lässt:

$$E_{A,i} = -R \cdot T_i \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (5.8)$$

Wobei das arithmetische Mittel aller Fehler den Fehlerbereich der graphisch ermittelten Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt:

$$\Delta E_A = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta E_{A,i} \quad (5.9)$$

## 5.1.3 Zusammenfassung der Permeationseigenschaften



**Abbildung 5-6:** Arrheniusdiagramm für die untersuchten Metalle. Die Steigung der Geraden beschreibt die Aktivierungsenergie  $E_A$ , der Schnittpunkt mit der Ordinate ist die Permeabilitätskonstante  $P_0$ .

In Abbildung 5-6 ist das Arrheniusdiagramm für die untersuchten Metalle Palladium, Niob, Nickel, Tantal und Vanadium dargestellt (siehe auch Kapitel 5.1.1). Für Titan konnten keine Messwerte aufgenommen werden, da die Membran durch Sprödbruch versagte (siehe Abschnitt 5.2). In folgender Tabelle sind die Ergebnisse mit den jeweiligen Fehlerbereichen dargestellt. Auch der jeweilige Druck- und Temperaturbereich der Messungen ist angegeben.

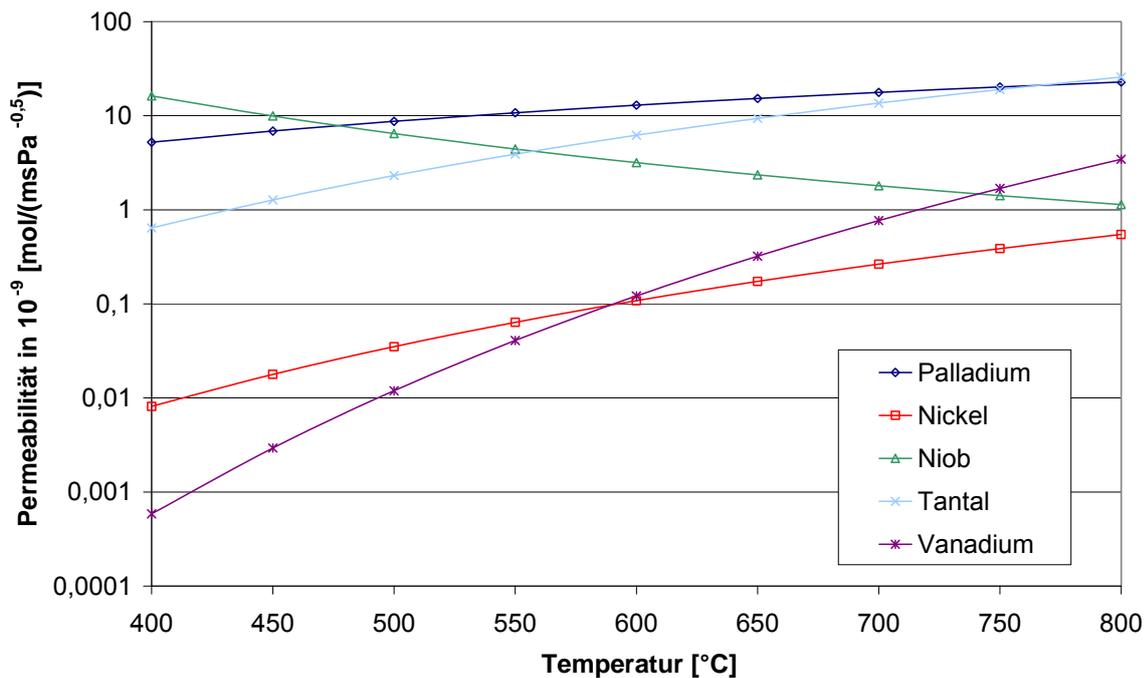
**Tabelle 5-1:** Ermittelte Aktivierungsenergien und Permeabilitätskonstanten

Metall	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]	Permeabilitätskonstante $P_0$ [mol/(msPa <sup>0,5</sup> )]	Druckbereich [bar]	Temperaturbereich [°C]
Palladium	22137±673	$(2,73±0,18) \cdot 10^{-7}$	2 - 4	400 - 800
Nickel	63134±1617	$(6,48±0,8) \cdot 10^{-7}$	3 - 5	400 - 800
Niob	-39950±1314	$(1,29±0,15) \cdot 10^{-11}$	2	400 - 800
Tantal	55393±869	$(1,28±0,1) \cdot 10^{-5}$	2 - 4	400 - 800
Vanadium	130247±3452	$(7,55±1,06) \cdot 10^{-3}$	2 - 4	400 - 800

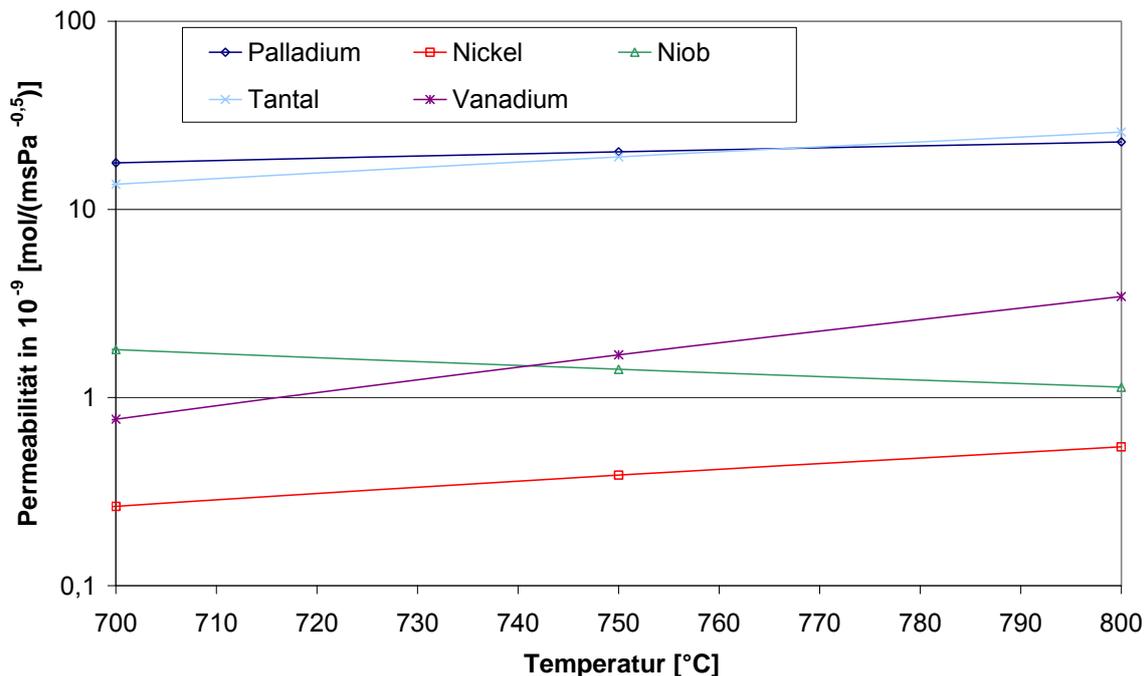
Die in der Tabelle angegebenen Fehlerbereiche ergeben sich aus der statistischen Fehlerbetrachtung aus Kapitel 5.1.2.

Im Folgenden werden aus den ermittelten Aktivierungsenergien und Permeabilitätskonstanten die Permeabilitäten nach Gleichung 3.13 ermittelt und in einem Übersichtsdia-gramm (Abbildung 5-7) gegenübergestellt. Daraus ergibt sich der direkte qualitative Ver- gleich der gemessenen Permeabilitäten für die untersuchten Metalle. Anschließend wer- den für jedes Material die gemessenen Werte mit den aus der Literatur bekannten Werten verglichen und diskutiert.

Aus Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 wird deutlich, dass Palladium – zumindest bis 700 °C – eine höhere Permeabilität aufweist als die anderen Metalle, von denen Tantal und Vanadium die besten Permeabilitätseigenschaften bei hohen Temperaturen zeigen. Gerade Tantal ist bei 700 °C bis 800 °C eine interessante Alternative zu Palladium, da in diesem Temperaturfenster die Permeabilität von Palladium und Tantal nahezu gleich sind, während die Permeabilitäten der anderen Metalle um ca. eine Größenordnung darunter liegen (Siehe Abbildung 5.3). In der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung in Kapitel 5.4 wird geklärt, ob nicht trotz des Permeabilitätsunterschiedes die untersuchten Materialien effizient für die Wasserstoffabtrennung bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können.



**Abbildung 5-7:** Gemessene Permeabilitäten der untersuchten Metalle in einem Temperaturfenster von 400 °C bis 800 °C



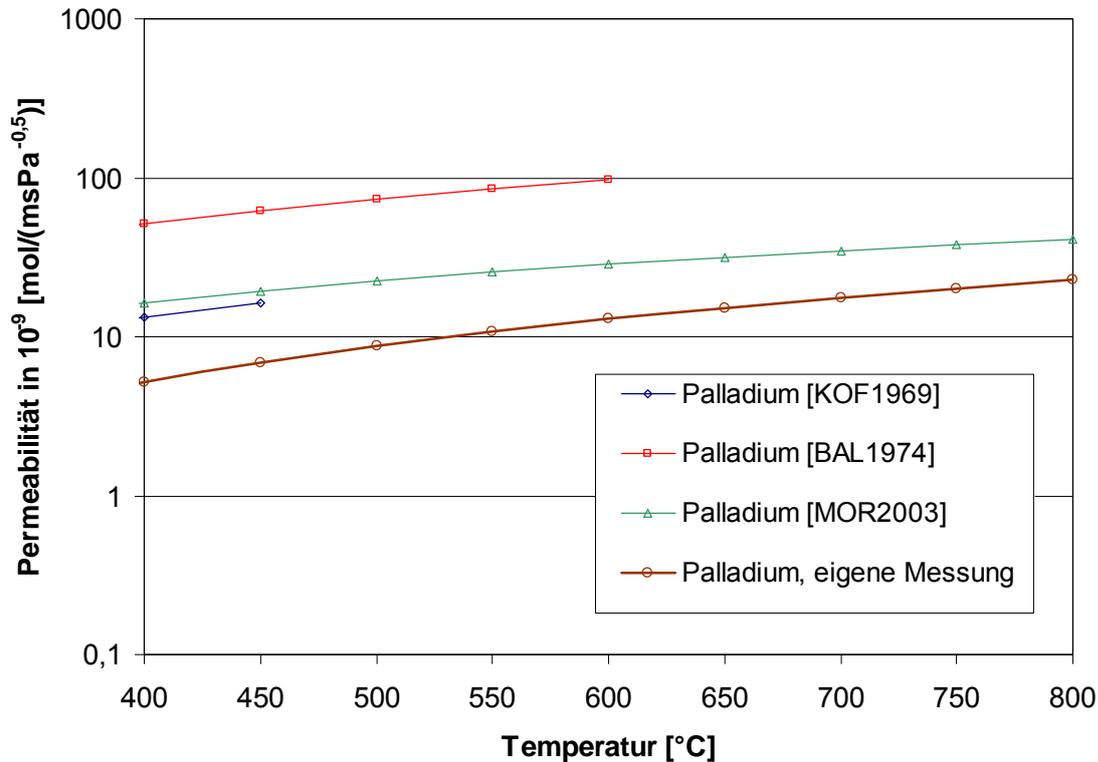
**Abbildung 5-8:** Gemessene Permeabilitäten der untersuchten Metalle im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C. Die Werte von Palladium und Tantal liegen sehr nahe beieinander und um ca. eine Größenordnung über denen der anderen Metalle.

#### 5.1.4 Vergleich der Messungen mit Literaturwerten

##### Palladium

Die Messungen bestätigen die sehr gute Eignung von Palladium zur Wasserstoffabtrennung. Die ermittelten Permeationswerte liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Angaben aus der Literatur, jedoch unter allen bisher ermittelten Größen (siehe Abbildung 5-9). Diese Tendenz ist bei fast allen in dieser Arbeit gemessenen Permeabilitäten zu erkennen. Bei den Metallen Niob, Tantal und Vanadium ist dies wahrscheinlich auf ihr relativ hohes Oxidationspotential und der Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.2).

Bis auf die Wasserstoffversprödung bei Temperaturen unter 300 °C (siehe Abschnitt 2.4.2) treten bei Palladium keine Schwierigkeiten auf. Die katalytische Aktivität zur Wasserstoffeinleitung [WEI1990] und die geringe Neigung zur Hydridbildung sind klare Vorteile von Palladium als Membranwerkstoff. Auch zeigt Palladium kaum Oxidationspotential, was von Bedeutung ist, wenn Bestandteile des Synthesegases oxidierend wirken.

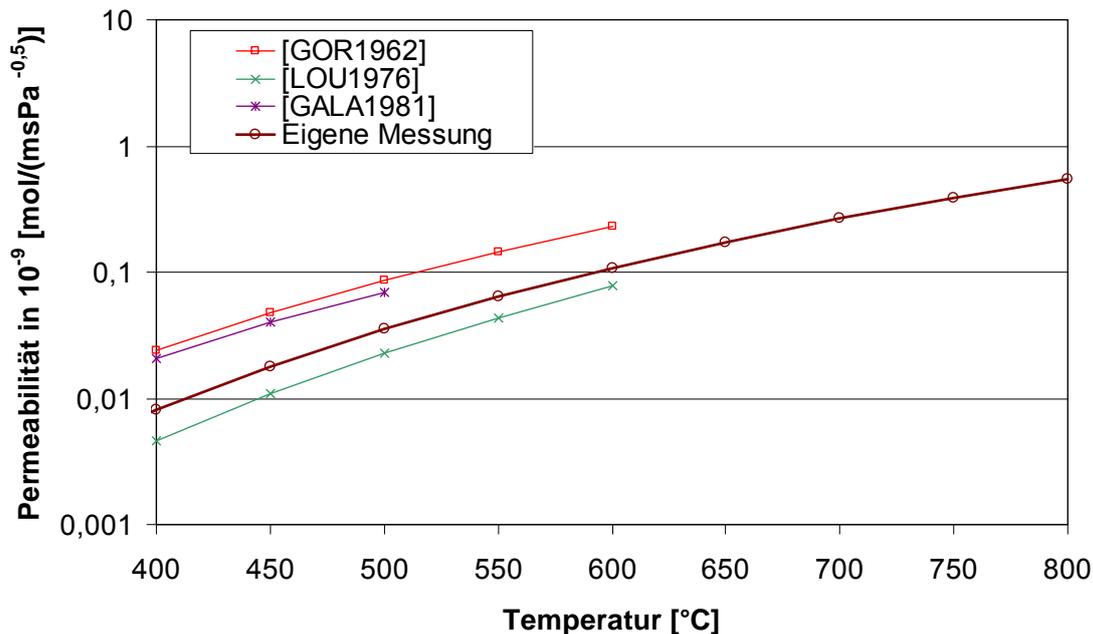


**Abbildung 5-9:** Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Palladium im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.

## Nickel

Die Messergebnisse für Nickel zeigen ein sehr ähnliches Verhalten zu den Werten aus der Literatur (siehe Abbildung 5-10). Sowohl der Trend als auch die Größenordnung stimmen gut überein. Nickel bildet in den relevanten Temperaturen keine Hydride aus, was einen Vorteil hinsichtlich der Festigkeit bedeutet. Dagegen ist die Permeabilität von Nickel im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien eher gering, dies begründet sich in der hohen Aktivierungsenergie.

Die Werte für Nickel stimmen auch deswegen so gut mit den Permeabilitäten aus der Literatur überein, da die untersuchte Nickelmembran keinerlei Oxidationsverhalten zeigte (siehe Abschnitt 5.2).



**Abbildung 5-10:** Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Nickel im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.

### Niob

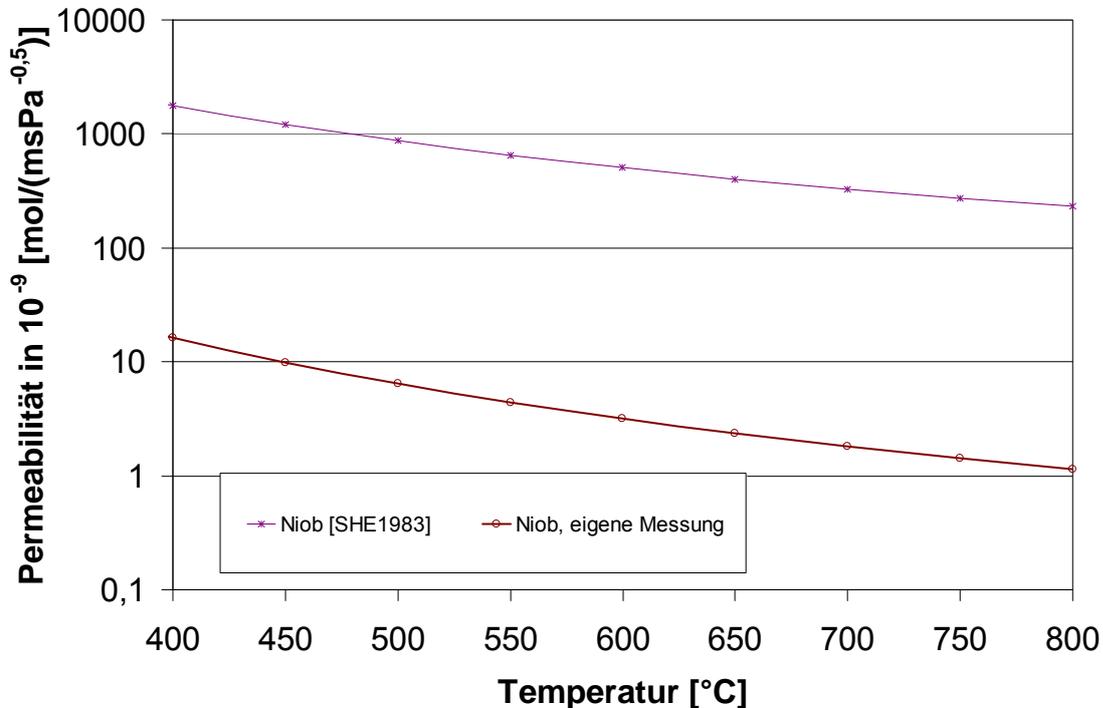
Der Vergleich der eigenen Messungen mit denen aus der Literatur (siehe Abbildung 5-11) bestätigt zwar den exothermen Trend, zeigt aber, dass die Ergebnisse für Niob um etwa zwei Größenordnungen unter denen der Literatur liegen. Dies ist wahrscheinlich auf die Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.2). Diese hemmt die Permeation, bringt sie jedoch nicht zum Erliegen. Weiterhin führt die Bildung von Hydriden zu einer Versprödung der Membran. Insgesamt lässt sich sagen, dass die niedrigen Permeationswerte und die Neigung zur Oxidschicht- sowie zur Hydridbildung die Verwendung von Niob als Membranwerkstoff zur Wasserstoffabtrennung eher unwahrscheinlich machen.

### Tantal

Bei den Messergebnissen für Tantal muss zwischen den Ergebnissen für eine nicht oxidierte und eine oxidierte Membran unterschieden werden.<sup>15</sup> Die Ergebnisse für die oxidierte Membran liegen ungefähr eine Größenordnung unter denen der nicht oxidierten Membran (siehe Abbildung 5-12). Wie das Oxidationsverhalten der Membran gewertet werden muss, wird in Abschnitt 5.2 geklärt.

<sup>15</sup> In Abbildung 5.2 und 5.3 ist die Permeabilität der nicht oxidierten Tantalmembran angegeben.

Bei dem Vergleich mit den Literaturwerten ist zu beobachten, dass sowohl exotherme als auch endotherme Permeationsverläufe angegeben sind. Mit den eigenen Messungen kann jedoch nur ein endothermer Verlauf bestätigt werden.



**Abbildung 5-11:** Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Niob im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.

### Titan

Da die Membran vor der ersten Messung aufgrund eines Sprödbruchs versagt, können für Titan keine Messergebnisse ermittelt werden. Für die Größenordnung der Permeabilität sei auf die in Kapitel 2.1 angegebenen Werte aus der Literatur hingewiesen. In Abschnitt 5.2 wird auf das Materialversagen der Titanmembran näher eingegangen.

### Vanadium

Die Ergebnisse der Messung mit dem Material Vanadium liegen um mehrere Größenordnungen unter den aus der Literatur bekannten Werten (siehe Abbildung 5-13). Dies ist wahrscheinlich auf das hohe Oxidationspotential und die deswegen ausgebildete Oxidschicht zurückzuführen. Auch die hohe Einlagerung des Wasserstoffs kann Grund für das schlechte Permeationsverhalten sein. Basierend auf den Messergebnissen und den meisten Literaturangaben kann eine exotherme Permeation für Vanadium weitestgehend ausgeschlossen werden. Da der Einfluss der Oxidschicht die Messungen beeinträchtigt und nicht genau ermittelt werden kann, sind die Ergebnisse nur eingeschränkt als richtig zu betrachten.

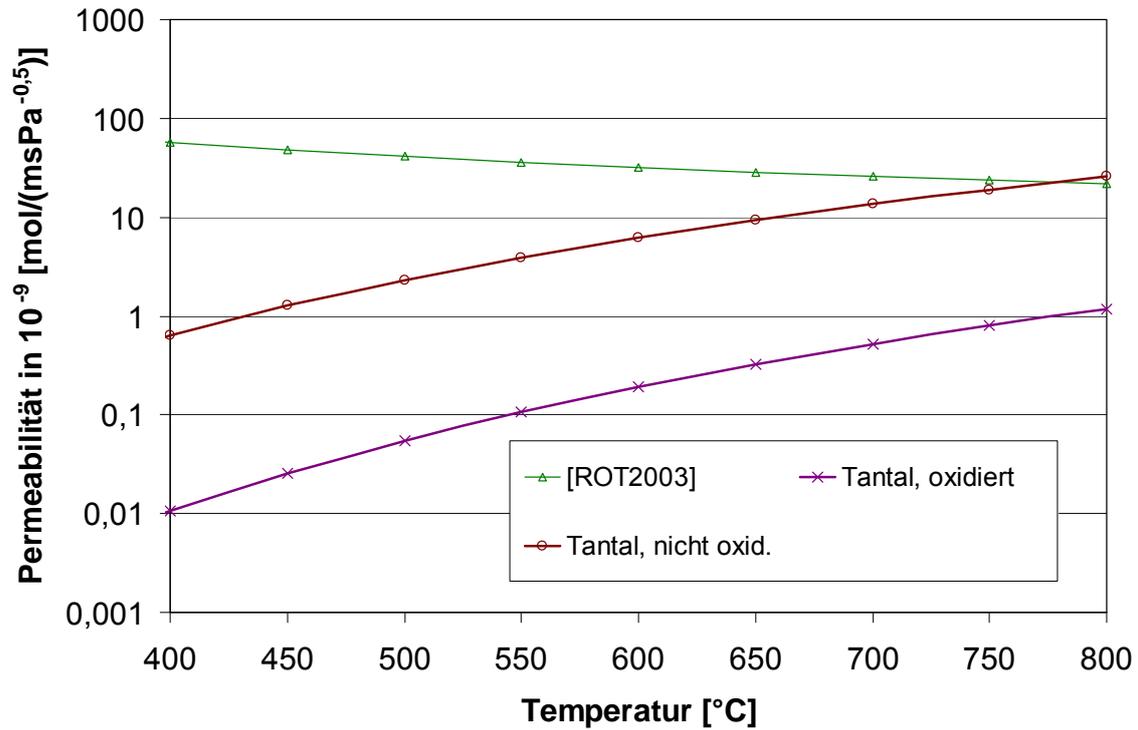


Abbildung 5-12: Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Tantal im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.

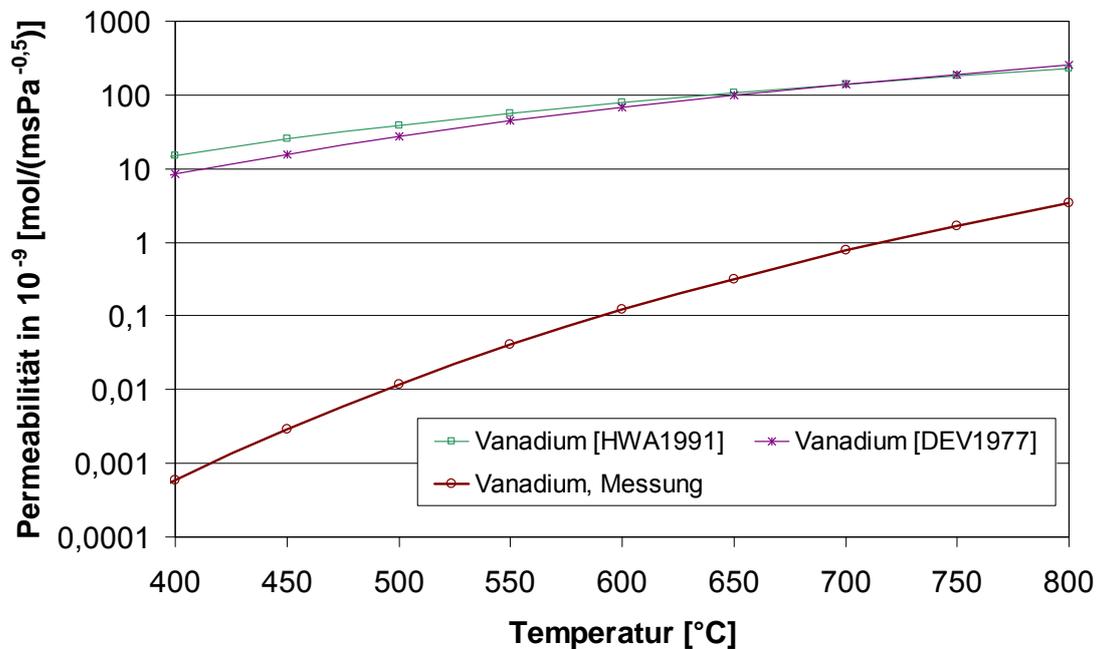


Abbildung 5-13: Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Vanadium im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.

## 5.2 Mechanische Eigenschaften und Oxidationsverhalten

In diesem Abschnitt wird auf die bei den Messungen auftretenden Materialveränderungen der einzelnen Membranwerkstoffe eingegangen. Dabei wird für jedes Metall geklärt, welcher Schaden bzw. welche Veränderung auftritt und wie diese vermeintlich zustande kommt.

Weiterhin wird die bei einigen Metallen auftretende Oxidschichtbildung in diesem Kapitel behandelt. Dabei wird der in der Messzelle herrschende Sauerstoffpartialdruck mit dem rechnerisch ermittelten Grenz-Sauerstoffpartialdruck<sup>16</sup> der Oxidbildung des jeweiligen Metalls in Diagrammen verglichen. Liegt der herrschende Sauerstoffpartialdruck über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidbildung, findet die Oxidbildung statt. Beim herrschenden Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle ist zu berücksichtigen, dass sich aufgrund des Messaufbaus Sauerstoff in der Messzelle anreichern kann. Der Wasserstoff wird nämlich nur anfangs durch das System gespült, um die Luft restlos aus dem System zu verdrängen. Während der Messung ist jedoch nur die Wasserstoffflasche mit dem jeweilig benötigten Druck an die Messzelle angeschlossen und es findet keine Spülung des Systems mehr statt. So kann es dadurch, dass in der Wasserstoffflasche mit der Reinheit 5.0 bis zu 0,2 % Sauerstoff sein können, mit der Zeit zur Anreicherung von Sauerstoff in der Messzelle kommen und sich somit auch der Sauerstoffpartialdruck langsam erhöhen. Da jedoch das System vor jedem Versuch wieder neu mit Wasserstoff gespült wird, sollte dieser Effekt nicht allzu gravierende Auswirkungen auf den herrschenden Sauerstoffpartialdruck haben.

Um auf eine Oxidschichtbildung der Metalle bei der in-situ-Wasserstoffabtrennung einzugehen, werden in diesen Diagrammen auch die in einem Biomassevergaser je nach Wasserdampfgehalt herrschenden Sauerstoffpartialdrücke eingetragen. Denen liegt die Synthesegaszusammensetzung aus Tabelle 5-5 zu Grunde, lediglich der Wasserdampfgehalt ist variiert (10 %, 25 % und 50 %).

Abschließend sind für jedes untersuchte Metall Lichtmikroskopaufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung dargestellt. Durch die unterschiedliche Polarisierung des Lichts auf Metall und Oxidschicht kann letztere bei der Lichtmikroskopaufnahme sehr gut erkannt werden. Aufnahmen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop führen aufgrund einer relativ homogenen Elektronendichteverteilung zu keinem brauchbaren Ergebnis.

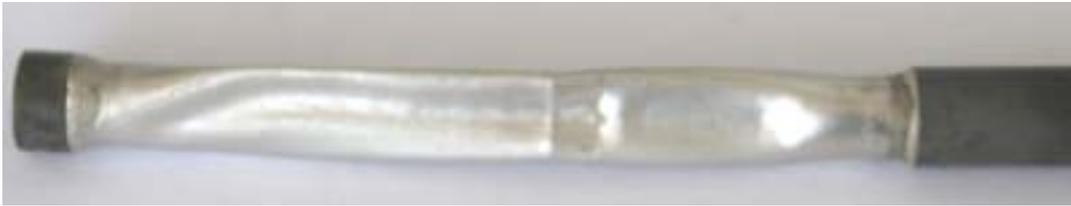
### Palladium

In Abbildung 5-14 ist die bei der Palladiummembran aufgetretene Verformung dargestellt. Sie ist auf ein Erweichen der Membran bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Der Druckunterschied von Permeat- zu Retentatseite reicht aus, die Membran bei hohen Temperaturen zu verformen. Auch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit wird festgestellt. Dabei wird die zu Beginn der Messungen silberweiße Membran im Laufe der Messungen matt grau. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass sich an der Ober-

---

<sup>16</sup> Berechnungen mit dem Programm FactSage 5.5.

fläche Wasserstoff bzw. Sauerstoff abgelagert. Diese beeinflussen die Adsorption bei niedrigen Temperaturen negativ.



**Abbildung 5-14:** Palladiummembran nach den Permeationsmessungen. Die Membran ist durch den in der Messzelle herrschenden Druck und die Temperatur verformt.

Eine Oxidschichtbildung während den Permeations-Versuchen in der Messzelle ist bei Palladium ausgeschlossen. Im Thermochemischen Gleichgewicht ist bei Drücken von 2 bar, 3 bar und 4 bar der in Abbildung 5-15 dargestellte maximale Sauerstoffpartialdruck im System zu erwarten<sup>17</sup>. Dabei wird von einem maximalen Wasserdampfanteil von 2 %<sup>18</sup>, der jedoch nach Berechnungen mit dem Programm FactSage 5.5 als quasi inert angenommen werden kann und somit keinen wesentlichen Einfluss auf den Sauerstoffgehalt im System hat, und einem Sauerstoffanteil von 0,2 %<sup>19</sup> im Wasserstoff in der Messzelle bei Raumtemperatur ausgegangen. Die Werte für die verschiedenen Druckstufen stimmen über der Temperatur überein, so dass in den folgenden Betrachtungen nur die Kurve für 1 bar herangezogen wird.

Vergleicht man den in Abbildung 5-15 dargestellten, in der Messzelle herrschenden Sauerstoffpartialdruck mit dem theoretischen Grenz-Sauerstoffpartialdruck<sup>20</sup>, bei dem sich eine Oxidschicht thermodynamisch bildet, zeigt sich, dass sich in der Messzelle für Palladium keine Oxidschicht ausbilden kann (siehe Abbildung 5-16). Der herrschende Sauerstoffpartialdruck liegt deutlich unter dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung des Palladiumdioxid  $\text{PdO}_2$ . Dies gilt auch für die angegebenen Sauerstoffpartialdrücke für das Synthesegas mit variierendem Wasserdampfgehalt (10 %, 25 % und 50 % Wasserdampf).

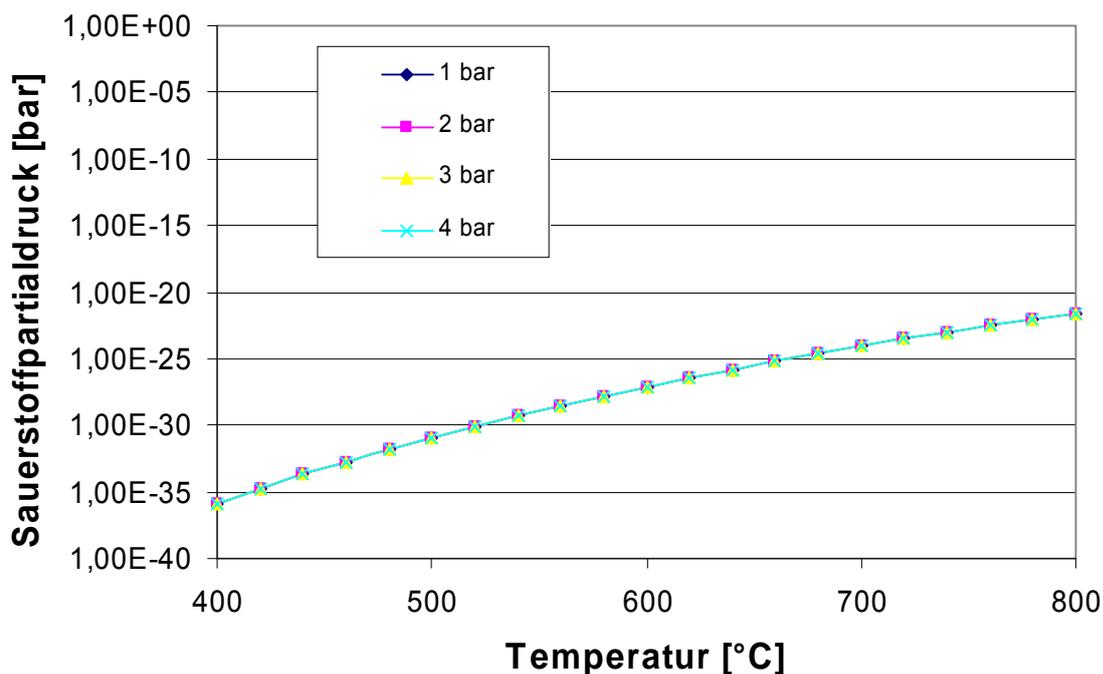
---

<sup>17</sup> Nach Gleichgewichtsberechnungen im Programm FactSage 5.5.

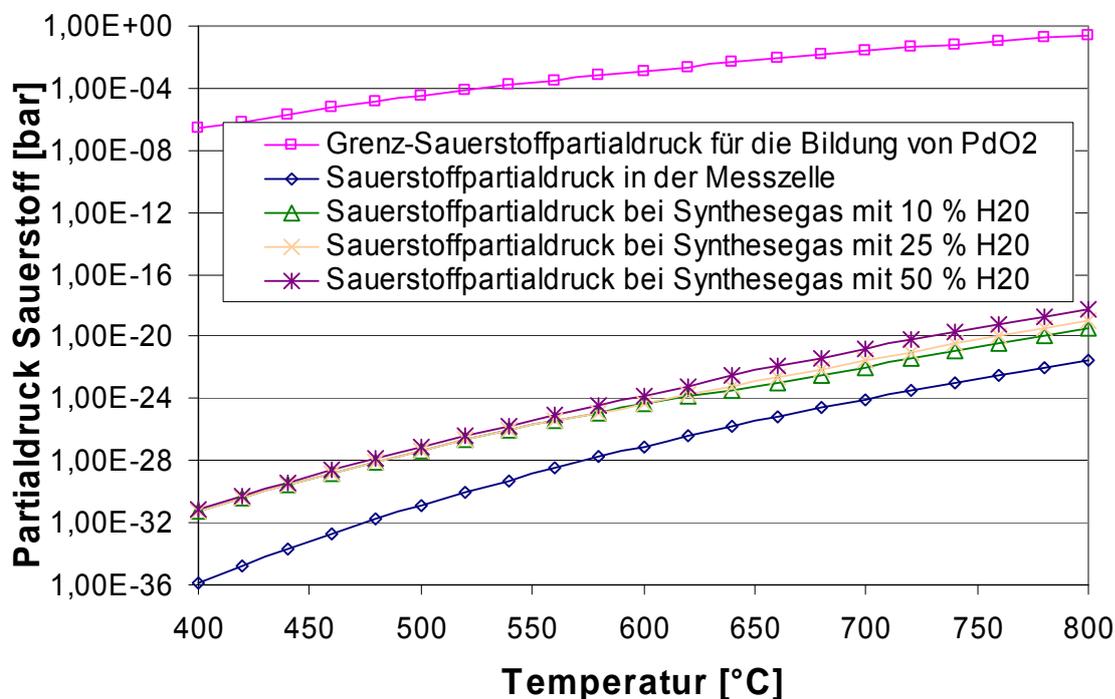
<sup>18</sup> Wasserdampfgehalt bei ca. 15 °C Lufttemperatur, der vor der Spülung der Messzelle im System vorliegt. Tatsächlich ist der Wasserdampfgehalt nach Spülung der Messzelle wesentlich geringer.

<sup>19</sup> Maximaler Sauerstoffgehalt in einer Wasserstoffflasche der Reinheit 5.0. Angaben der Fa. Riessner Gase nach EG-Sicherheitsdatenblatt TRGS 200 Nr. 42.

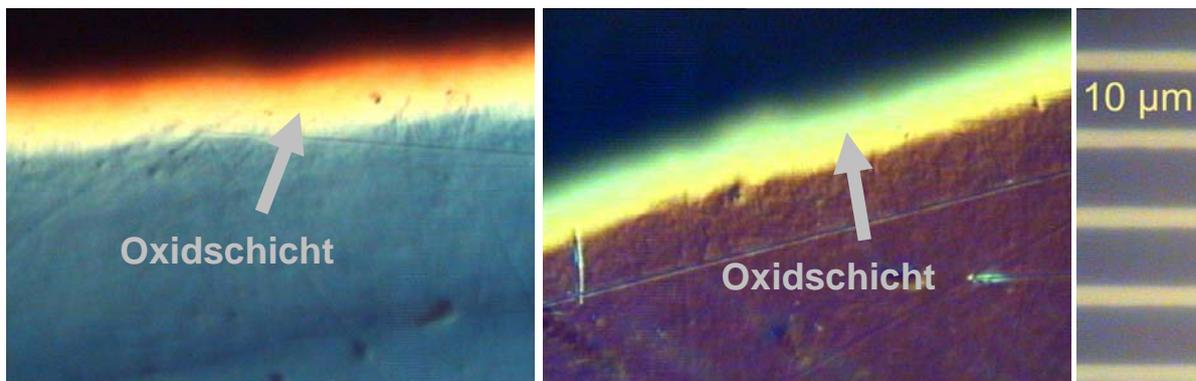
<sup>20</sup> Berechnungen des notwendigen Sauerstoffpartialdrucks (Grenz-Sauerstoffpartialdruck) zur Oxidbildung mit dem Programm FactSage 5.5.



**Abbildung 5-15:** Maximal zu erwartender Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle bei verschiedenen Drücken über ein Temperaturfenster von 400 °C bis 800 °C, unter der Annahme von 0,2 % Sauerstoff im System (FactSage 5.5). Der Sauerstoffpartialdruck ist unabhängig vom Gesamtdruck in der Messzelle.



**Abbildung 5-16:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Palladium. Es kann zu keiner Oxidschichtbildung kommen, da die Sauerstoffpartialdrücke in der Messzelle bzw. im Synthesegas zu gering sind.



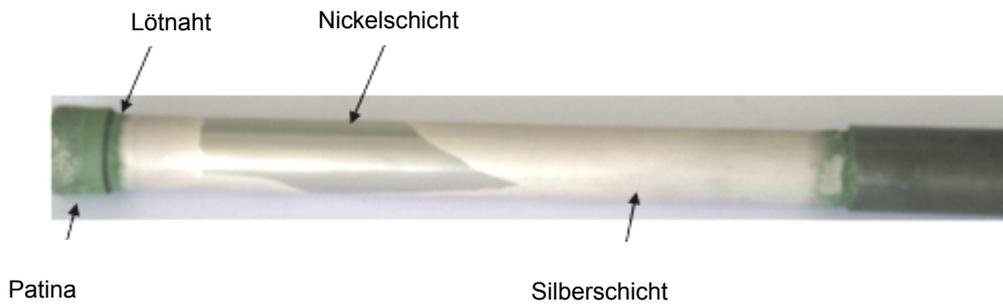
**Abbildung 5-17:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Palladiummembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Eine 3  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  dicke natürliche Oxidschicht ist vor wie nach den Versuchen deutlich zu erkennen.

Weiterhin ist anzumerken, dass bei der Palladiummembran keine Risse nachgewiesen werden können, obwohl dies durch den Phasenwechsel bei Temperaturen unter 300 °C sehr wahrscheinlich ist. Dies liegt daran, dass die Membran bei den Messungen in einer wasserstofffreien Umgebung über 300 °C erhitzt und dann nicht mehr unter diese Temperatur abgekühlt wird. Somit ist die Wasserstoffversprödung bei Palladium eine leicht zu umgehende Problematik.

Die in Abbildung 5-17 dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen der Palladiummembran zeigen eine sehr hell erscheinende, dünne Randschicht an der Membranaußenkante. Sie ist ca. 3  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  dick. Diese Randschicht ist vermutlich die natürliche, passivierende Oxidschicht von Palladium. Diese ist sowohl vor als auch nach den Permeationsversuchen deutlich zu erkennen, sie bildet sich bei Palladium bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck immer aus und verhindert eine weitere Oxidation. Da aber in der Messzelle – im Gegensatz zur atmosphärischen Umgebung mit hoher Sauerstoffkonzentration während der Mikroskopaufnahmen – keine genügend hohe Sauerstoffkonzentration vorliegt, kann eine Weiterbildung der Oxidschicht während den Permeationsversuchen ausgeschlossen werden.

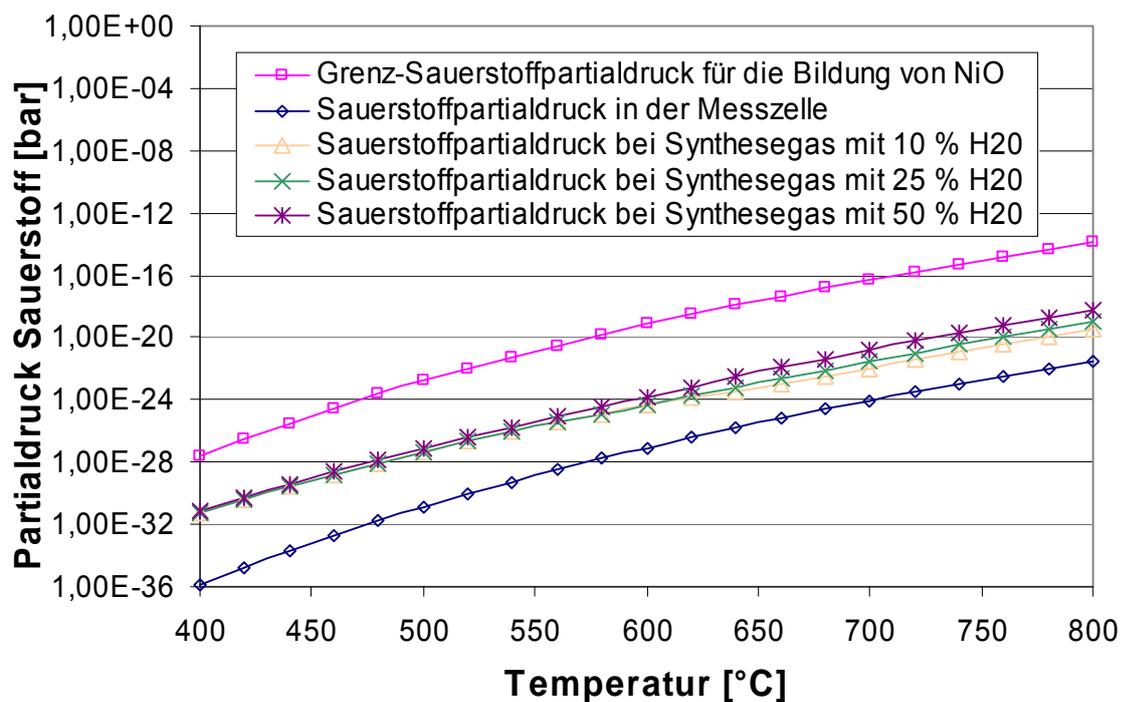
### Nickel

Bei der Nickelmembran tritt als einzige Membran ein Versagen der Lotnaht auf (siehe Abbildung 5-18). Das Silber aus dem Cu/Ag/Pd-Hartlot löst sich, verteilt sich relativ gleichmäßig über die Membran und ist als silberweiße Schicht zu erkennen. Weiterhin ist an den Membranstöpfen eine Patina erkennbar, die ein weiteres Indiz für das Auflösen der Lotnaht ist. Eine Nickeloxidbildung ist weitestgehend ausgeschlossen, da die nicht mit Silber benetzte Nickelschicht keine Verfärbungen aufweist. Stellt man den herrschenden Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck zur Oxidschichtbildung für Nickel gegenüber, wird die Annahme für das Ausbleiben der Bildung des Nickeloxids NiO bestätigt (siehe Abbildung 5-19).



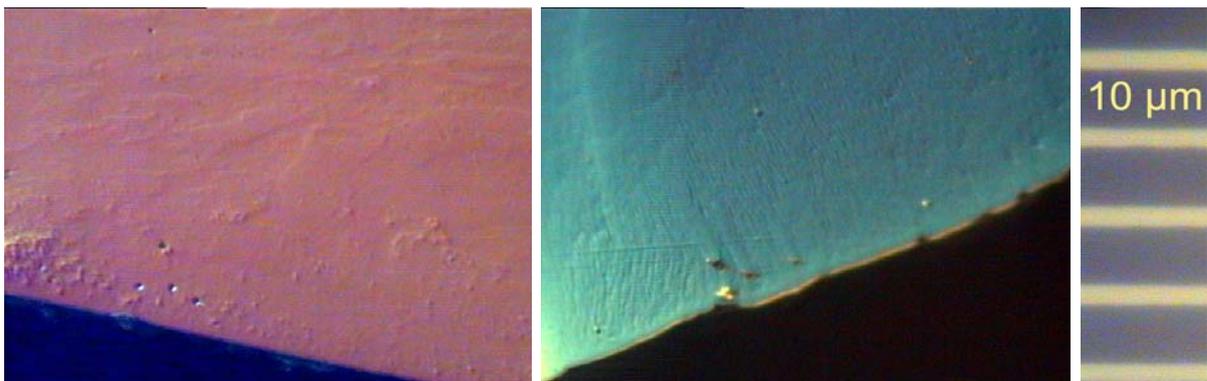
**Abbildung 5-18:** Nickelmembran nach den Permeationsmessungen. Das Silber aus der Lotnaht hat sich über die Membran verteilt und ist als helle Schicht erkennbar.

Weil Nickel im untersuchten Temperaturbereich keine Hydridverbindungen ausbildet, bleibt die Festigkeit weitgehend erhalten. Deswegen wäre Nickel von der mechanischen Seite betrachtet ein guter Membranwerkstoff.



**Abbildung 5-19:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Nickel. Der Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von NiO liegt über den herrschenden Sauerstoffpartialdrücken in der Messzelle bzw. im Synthesegas. Somit bildet sich keine Oxidschicht.

In Abbildung 5-20 sind Lichtmikroskopaufnahmen von Querschliffen der Nickelmembran vor und nach den Permeationsversuchen dargestellt.<sup>21</sup> Die Querschliffe sind aus dem Membranstück ohne Silberschicht entnommen. Man sieht den Membranquerschnitt bis zur Membranaußenseite, die sich als Linie unten im Bild zeigt. An den Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass sich bei Nickel keine Oxidschicht bildet. Die Materialkante bleibt deutlich scharf erhalten und es ist keine Randschicht erkennbar (Siehe im Vergleich dazu die Lichtmikroskopaufnahmen der Niobmembran, Abbildung 5-23).



**Abbildung 5-20:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Nickelmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Eine Oxidschicht am Rand der Nickelmembran ist nicht zu erkennen.

## Niob

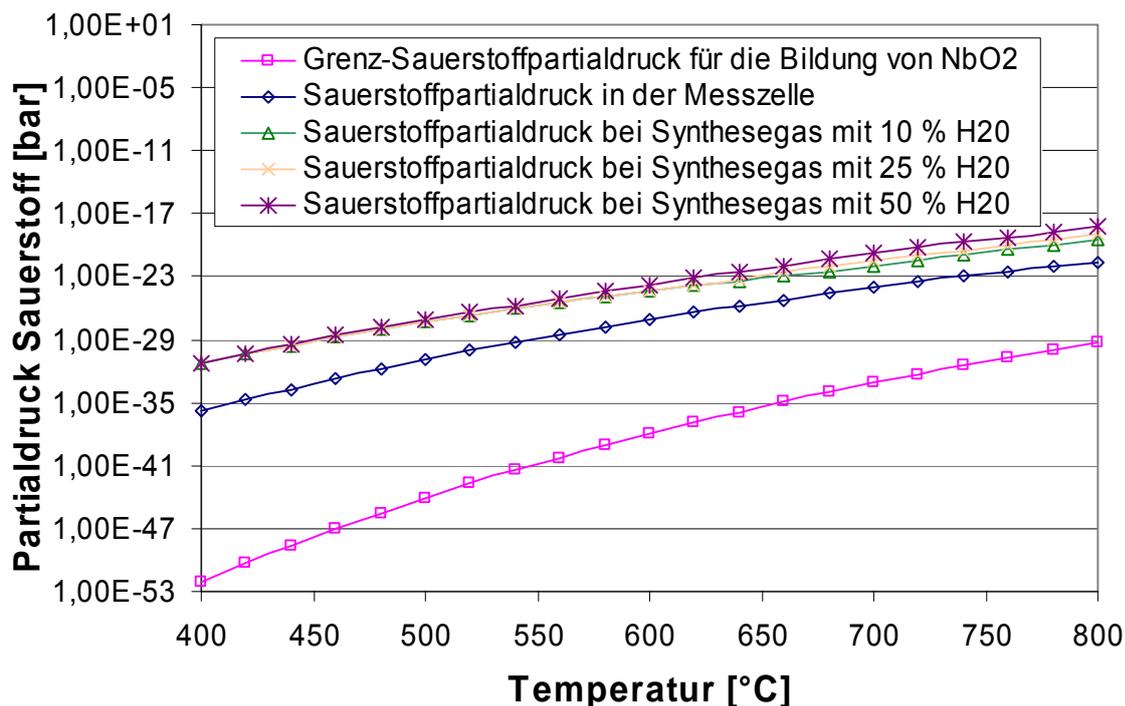
Die Niobmembran entwickelt im Laufe der Messungen eine blauschwarze Oxidschicht (Niobdioxid  $\text{NbO}_2$ ) auf ihrer Oberfläche. Vor den Messungen ist die Oberfläche der Niobmembran silberweiß. Diese mindert die Permeabilität von Niob erheblich. In Abbildung 5-21 ist der herrschende Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle und in den verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck zur Oxidbildung für Niobdioxid gegenübergestellt. Da der herrschende Sauerstoffpartialdruck bei den Messungen und im Synthesegas deutlich über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck liegt, kommt es zu einer Niobdioxid-Bildung.

Weiterhin bilden sich bei Niob Hydride aus, die Ursache für den Verlust der duktilen Eigenschaft der Membran sind. Schon bei geringen Mengen von Wasserstoff wird das Metall spröde [FRO1976]. Dies führt zu – in Abbildung 5-22 erkennbarem – Materialversagen durch Sprödbruch, der durch eine kleine Erschütterung verursacht wurde.

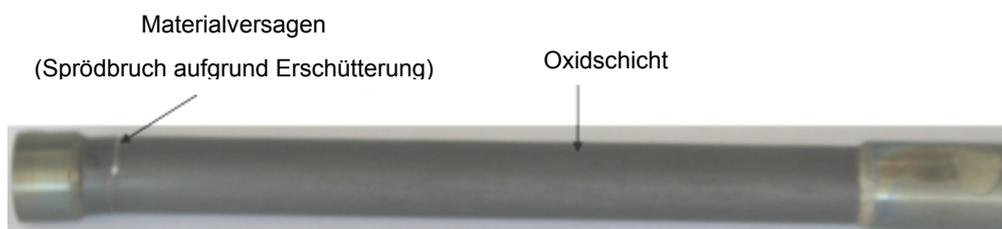
Da bereits sehr geringe Kraffteinwirkungen zum Sprödbruch führen können, scheint Niob von der mechanischen Seite aus unbrauchbar für die Verwendung als Membran zu sein.

---

<sup>21</sup> Farbunterschiede ergeben sich aus verschiedenen Lichteinstellungen am Mikroskop.

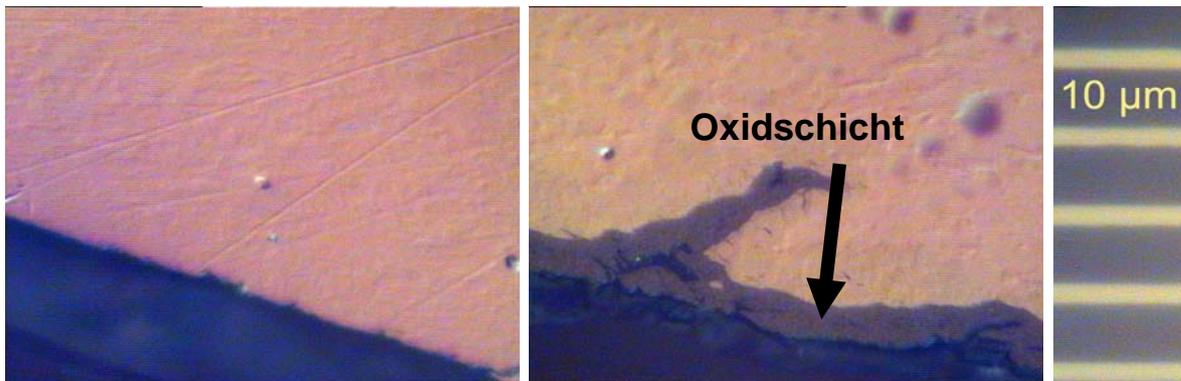


**Abbildung 5-21:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Niob. Der herrschende Sauerstoffanteil sowohl in der Messzelle als auch in den unterschiedlichen Synthesegasen liegt deutlich über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von NbO<sub>2</sub>. Somit kommt es zur Oxidschichtbildung an der Niobmembran.



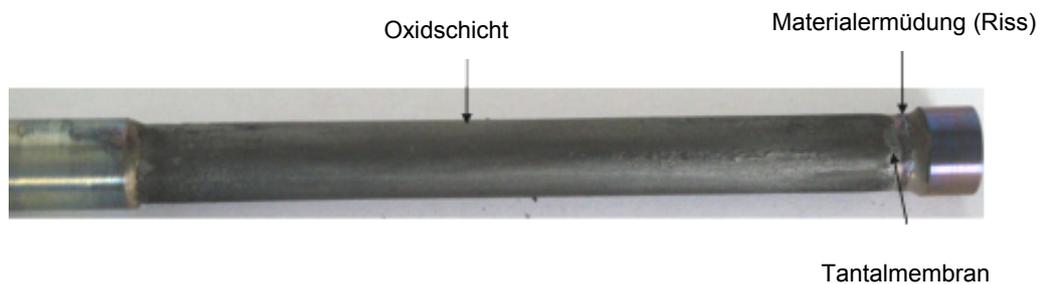
**Abbildung 5-22:** Niobmembran nach den Permeationsmessungen. Links im Bild ist ein Sprödbruch aufgrund Erschütterung erkennbar.

Anhand der Lichtmikroskopaufnahmen der Niobmembran in Abbildung 5-23 ist deutlich die Bildung einer Randschicht an der Membranaußenseite zu erkennen. Aufgrund der bisher getroffenen Annahmen ist diese Randschicht die Oxidschicht, die sich aufgrund des relativ hohen Sauerstoffpartialdrucks bildet. Sie hat eine Dicke von ca. 5  $\mu\text{m}$  bis 8  $\mu\text{m}$  und zieht sich über die gesamte Membranaußenseite. Weiterhin ist in der Abbildung rechts ein Materialriss erkennbar, in dem sich die Oxidschicht ebenfalls ausbildet.



**Abbildung 5-23:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Niobmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Vor den Messungen ist keine Oxidschicht zu erkennen. Nach den Messungen kommt es zur Bildung einer solchen, diese ist 5  $\mu\text{m}$  bis 8  $\mu\text{m}$  dick.

## Tantal



**Abbildung 5-24:** Tantalmembran nach den Permeationsmessungen. Rechts im Bild ist ein Riss durch Materialermüdung zu erkennen.

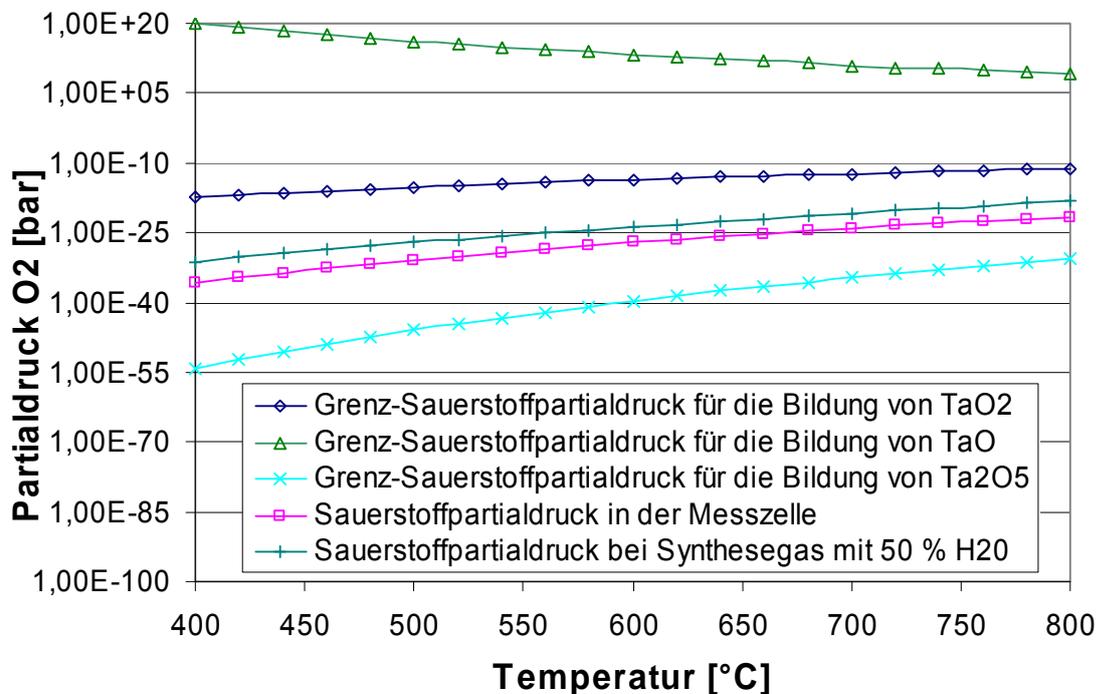
Auch bei Tantal bildet sich im Laufe der Messungen eine Oxidschicht, die den Permeationsstrom mindert. Grundsätzlich können sich bei Tantal die Oxidschichten Tantaloxid, Tantaldioxid und Ditantalpentaoxid bevorzugt ausbilden. Vergleicht man die verschiedenen Grenz-Sauerstoffpartialdrücke zur Bildung von Titanoxid, Titandioxid und Ditantalpentaoxid miteinander, kommt augenscheinlich nur die Bildung von Ditantalpentaoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) in Frage (siehe Abbildung 5-25). Nur hier läge der herrschende Sauerstoffpartialdruck über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidbildung. Diese Aussage kann jedoch nicht mit absoluter Sicherheit getroffen werden, da (wie oben beschrieben) sich Sauerstoff im System anreichern und so der Sauerstoffpartialdruck auch höher liegen kann.

In Abbildung 5-24 ist weiterhin zu erkennen, dass sich am Boden der Membran eine Materialermüdung in Form von Rissen zeigt. Dies ist auf die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten vom verwendeten Stahl (Stopfen) und der Membran selbst zurück-

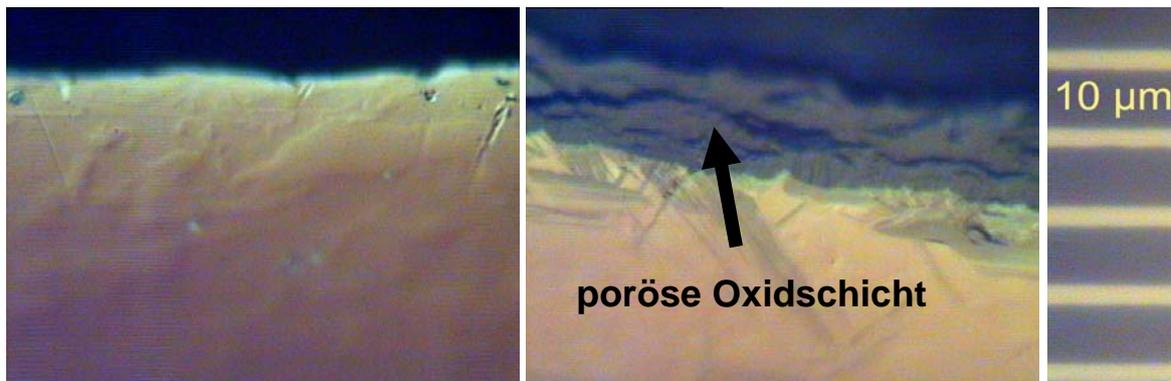
zuführen. Durch die Temperaturwechsel von 400 °C bis 800 °C und der einhergehenden unterschiedlichen Ausdehnungen kommt es zur Materialermüdung.

Grundsätzlich neigt Tantal auch zur Wasserstoffversprödung. Diese scheint jedoch bei Tantal nur eine geringe Entfestigung des Materials zu verursachen, da die Membran gegenüber Erschütterungen relativ unempfindlich ist.

In den Lichtmikroskopaufnahmen der Tantalmembran (siehe Abbildung 5-26) sieht man deutlich die Bildung einer Randschicht. Wie bei der Niobmembran kann diese Randschicht als Oxidschicht identifiziert werden. Ihre Dicke beträgt ca. 10 µm. Sie ist im Gegensatz zur Oxidschicht der Niobmembran porös bzw. zeigt Risse. Diese Porosität der Oxidschicht ist wahrscheinlich auch der Grund, warum der Permeatstrom bei der Tantalmembran weniger vermindert wird, als dies bei der Niobmembran der Fall ist.

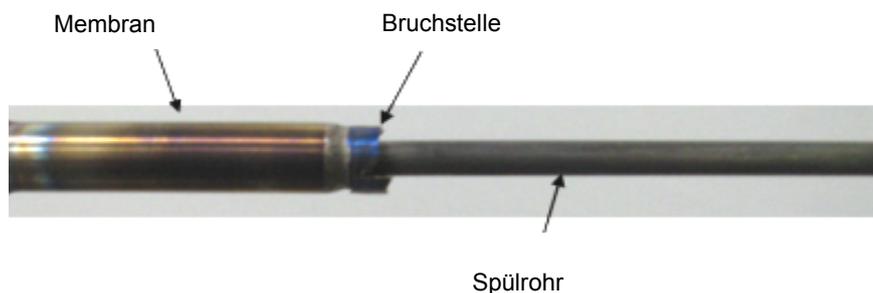


**Abbildung 5-25:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Tantaloxid, Tantaldioxid und Ditantalpentaoxid. Es wird deutlich, dass der herrschende Sauerstoffpartialdruck über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt. Somit oxidiert die Tantalmembran.



**Abbildung 5-26:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Tantalmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Während den Versuchen am zweiten Messtag bildet sich bei Tantal eine poröse, ca. 10 µm dicke Oxidschicht aus.

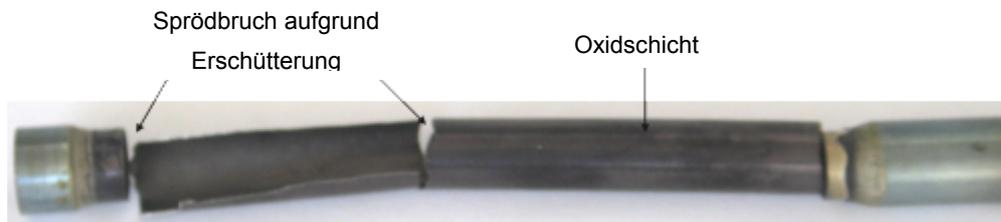
## Titan



**Abbildung 5-27:** Titanmembran nach erstem Messversuch. Die Membran versagt am Sprödbbruch bei einer Temperatur von ca. 420 °C und einem Druck von 2 bar.

Die Abbildung 5-27 zeigt die Titanmembran nach einer Messung bei ca. 420 °C und 2 bar Retentatdruck. Bereits bei diesen Bedingungen verliert Titan seine Stabilität. Die ungleichmäßige Bruchkante charakterisiert einen Sprödbbruch, was auf die Bildung von Hydridphasen schließen lässt. Aufgrund des frühen Versagens der Titanmembran sind für diesen Werkstoff keinerlei Messungen möglich. Nach [HOL1995] ist bekannt, dass Titan über 400 °C schnell seine Festigkeit verliert. Wegen der sehr guten Diffusions- und Löslichkeitswerte sollte Titan dennoch als Alternativwerkstoff untersucht werden.

## Vanadium

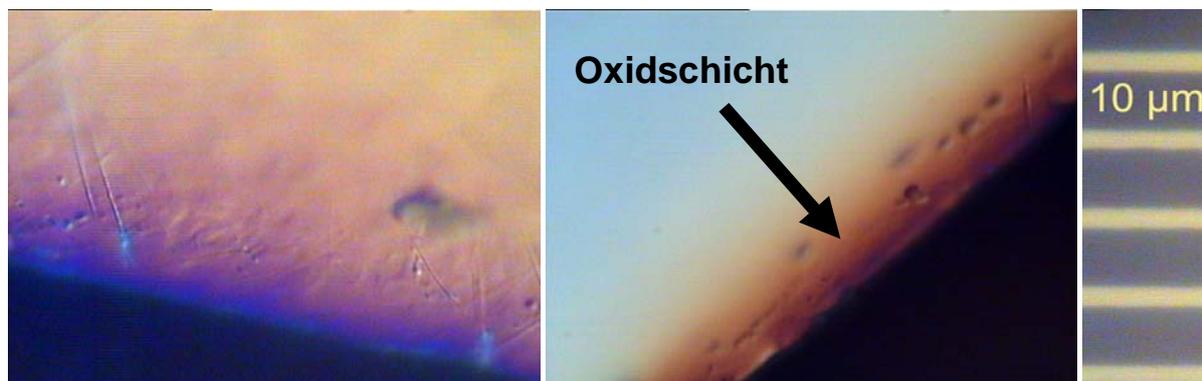


**Abbildung 5-28:** Vanadium nach den Permeationsmessungen. Sprödbbruch der Membran durch leichte Erschütterungen, wahrscheinlich durch Einlagerung von Wasserstoff.

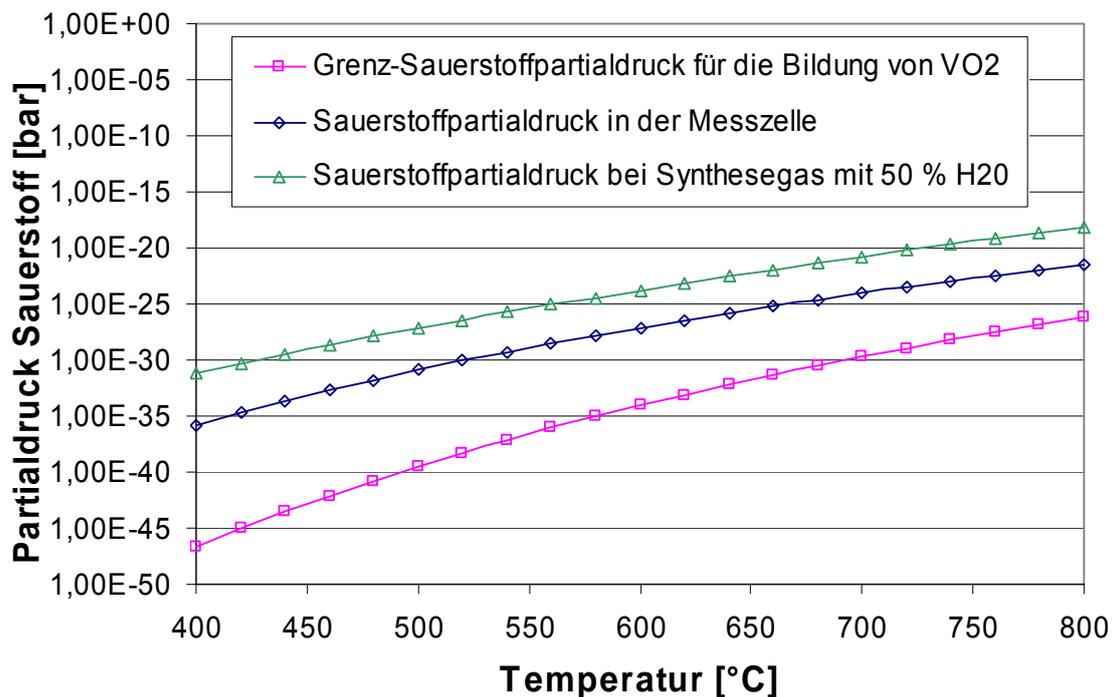
In Abbildung 5-28 ist ein Sprödbbruch aufgrund Erschütterung zu erkennen. Dieser ist auf die Einlagerung von Wasserstoff in die Vanadiummembran zurückzuführen. Die Einlagerung verursacht einerseits eine Materialentfestigung und andererseits einen Duktilitätsverlust. Bei schon sehr geringer Erschütterung kann es dadurch zu einem Materialversagen kommen. Von der mechanischen Seite kann somit die Verwendung von Vanadium als Membranwerkstoff eher ausgeschlossen werden.

In Abbildung 5-29 sind die Lichtmikroskopaufnahmen der Querschliffe der Vanadiummembran vor und nach den Permeationsversuchen dargestellt. Rechts im Bild sieht man die braun erscheinende, ca. 8  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  dicke Vanadiumdioxidschicht.

Aufgrund des hohen Oxidationspotentials bildet sich auf der Membran eine blauschwarze Vanadiumdioxidschicht. Diese führt zu einer sehr starken Einschränkung der Permeation, sie findet kaum bis gar nicht statt. Der Vergleich zwischen Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle und dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Oxidschichtbildung bestätigt diese Annahme (siehe Abbildung 5-30). Der herrschende Sauerstoffpartialdruck liegt über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Oxidation.



**Abbildung 5-29:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Vanadiummembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Bereits nach den ersten Versuchen bildet sich bei Vanadium eine ca. 8  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  dicke Oxidschicht aus.



**Abbildung 5-30:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Vanadiumdioxid. Es bildet sich eine Oxidschicht aus, da der herrschende Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung liegt.

### 5.3 Katalytische Eigenschaften von Palladium und Nickel

In diesem Abschnitt werden die katalytischen Eigenschaften der Membranmaterialien Palladium und Nickel hinsichtlich Kohlenstoffablagerungen untersucht. Dabei wird der Einfluss der Katalysatoren auf die Reaktionskinetik betrachtet, also inwieweit bzw. ob die Kinetik der thermodynamischen Gleichgewichtsbildung beeinflusst wird. In Vorversuchen mit trockenem Synthesegas wurden bereits Kohlenstoffablagerungen an den Membranen festgestellt. Nun soll geklärt werden, ob auch mit feuchtem Synthesegas – wie es bei der allothermen Wasserdampfvergasung vorliegt – solche Ablagerungen auftreten.

Um das Auftreten von elementarem Kohlenstoff nach dem thermodynamischen Gleichgewicht rechnerisch zu bestimmen, müssen die einzelnen im Synthesegas vorkommenden Atome bilanziert werden. Folgende Tabelle gibt eine für die allotherme Wasserdampfvergasung typische feuchte Synthesegaszusammensetzung an.

**Tabelle 5-2:** Feuchte Synthesegaszusammensetzung<sup>22</sup>

Volumenprozent [%]	Einzelne Gase	
50	H <sub>2</sub> O	Wasserdampf
21	H <sub>2</sub>	Wasserstoff
11,5	CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
8,5	CO	Kohlenmonoxid
3,5	CH <sub>4</sub>	Methan
5,5	N <sub>2</sub>	Stickstoff

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich die Atombilanz für die Atome Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff berechnen. Die Berechnung ist in Tabelle 5-3 angegeben.

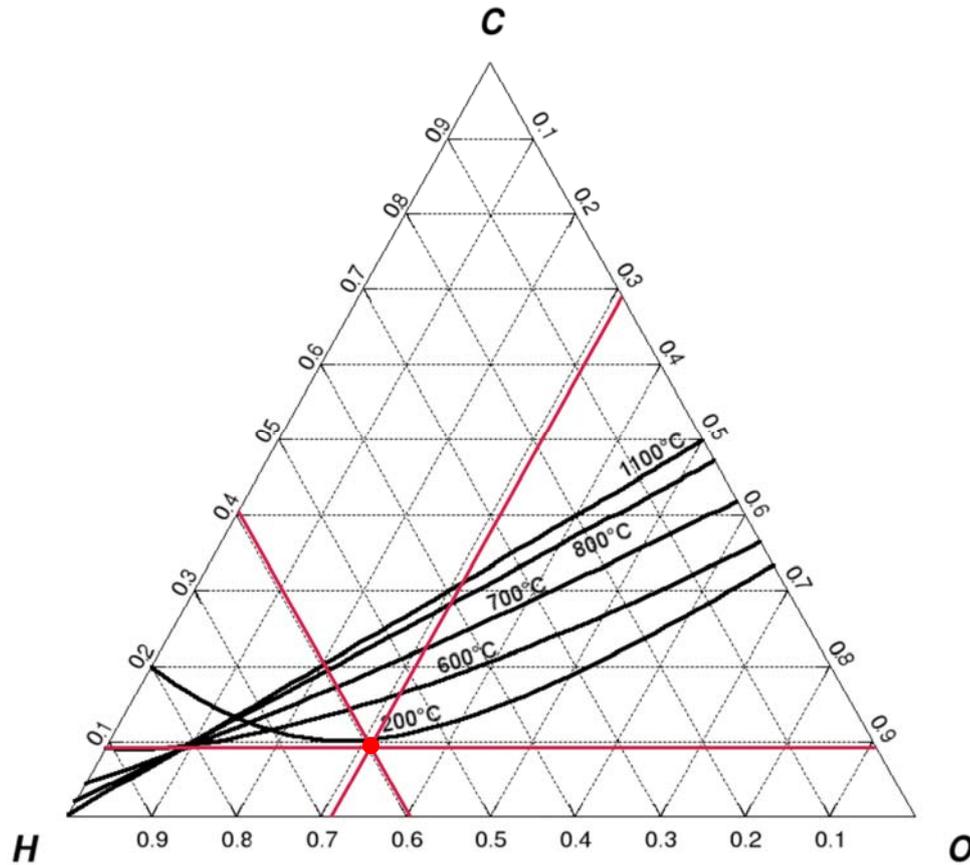
**Tabelle 5-3:** Atombilanz des feuchten Synthesegases

Gas	Volumenprozent mal Atomanzahl	Atomarer Anteil	Verhältnis	Atome [%]
<b>H</b>	$0,5 \times 2 + 0,21 \times 2 + 0,035 \times 4 =$	1,560	$1,560 / 2,61 =$	59,77
<b>C</b>	$0,115 \times 1 + 0,035 \times 1 + 0,085 \times 1 =$	0,235	$0,235 / 2,61 =$	9,00
<b>O</b>	$0,5 \times 1 + 0,115 \times 2 + 0,085 \times 1 =$	0,815	$0,815 / 2,61 =$	31,23
	<b>Summe:</b>	2,61		100

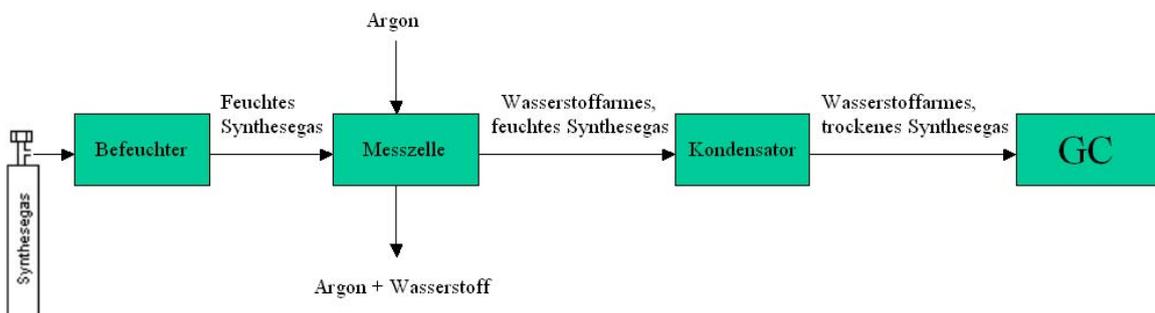
Zeichnet man die ermittelten Atomprozent der einzelnen Gase in das mit dem Programm *Fact Sage 5.5* ermittelte Kohlenstoffausfall-Diagramm ein, so ist zu sehen, dass bei der im BioHPR auftretenden feuchten Synthesegaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht kein elementarer Kohlenstoff ausfällt. Der Schnittpunkt der in der Abbildung 5.27 rot eingezeichneten Prozent-Geraden liegt unter den temperaturabhängigen Ausfallslinien für Kohlenstoff.

Anhand des in Abschnitt 4 beschriebenen Messaufbaus – mit vorgeschaltetem Befeuchter und nachgeschaltetem Kondensator (siehe Abbildung 5-32) – soll nun messtechnisch untersucht werden, ob aufgrund katalytischer Wirkung der Materialien Palladium und Nickel unter den gegebenen Bedingungen (siehe Tabelle 5-2) dennoch Kohlenstoff ausfällt. Grund für einen solchen Kohlenstoffausfall kann einerseits der Einfluss der Katalysatoren Palladium und Nickel auf die Reaktionskinetik sein, andererseits die Tatsache, dass sich in der Messzelle – wie im realen Vergaser – grundsätzlich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, da die Verweilzeiten der Gase nicht ausreichend lang sind.

<sup>22</sup> Im BioHPR gemessene feuchte Synthesegaszusammensetzung.



**Abbildung 5-31:** Kohlenstoffausfall-Diagramm<sup>23</sup> mit der Atombilanz der feuchten Synthesegaszusammensetzung (Schnittpunkt der drei Geraden). Der Kohlenstoff sollte bei dieser Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht nicht ausfallen.

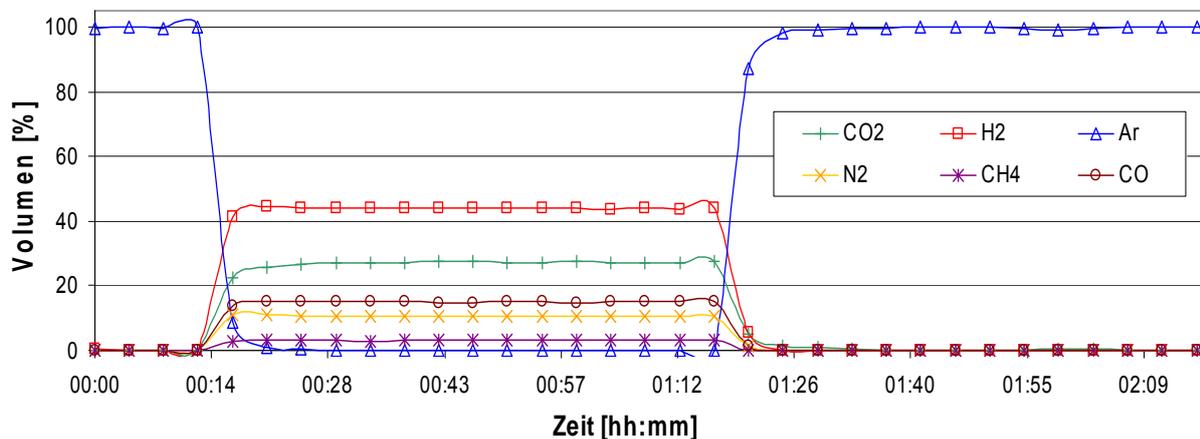


**Abbildung 5-32:** Schematischer Versuchsaufbau mit Befeuchter, Messzelle und Kondensator. Als Messinstrument dient der angeschlossene Gaschromatograph.

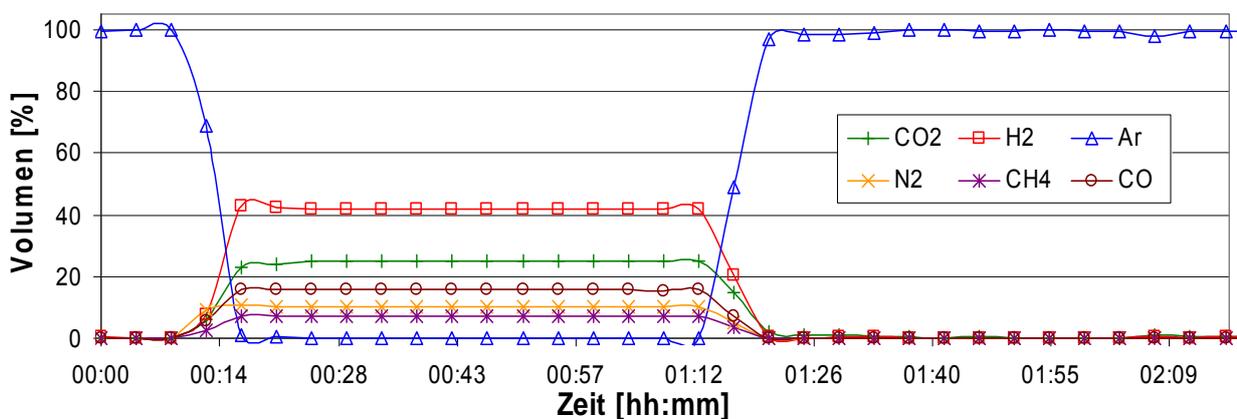
<sup>23</sup> Berechnet mit dem Programm *Fact Sage 5.5*.

Zunächst wird die Messzelle ohne Membran, mit befeuchtetem Synthesegas aus der Flasche bei 800 °C durchströmt und sichergestellt, dass keine Kohlenstoffablagerungen resultieren. Dabei wird die Messzelle zuerst ca. eine Stunde mit feuchtem Synthesegas beaufschlagt. Anschließend wird die Messzelle mit reinem Argon gespült, so dass sich kein Synthesegas mehr in der Messzelle befindet. Schließlich wird Argon mit 50 prozentigem Wasserdampfgehalt durch das System gespült. Durch den hohen Feuchtegehalt im Gas würde es bei vorhandenen Kohlenstoffablagerungen zur Bildung von CO und H<sub>2</sub> kommen. Dies wäre der Nachweis von Kohlenstoffablagerungen in der Messzelle.

Wie in Abbildung 5-33 zu sehen, bildet sich bei dem Spülvorgang mit Argon mit 50 prozentigem Wasserdampfgehalt (ab einer Stunde und 26 Minuten) jedoch kein CO oder H<sub>2</sub>. Zumindest liegt der CO- bzw. H<sub>2</sub>-Gehalt unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen, die bei 0,0001 % liegt.



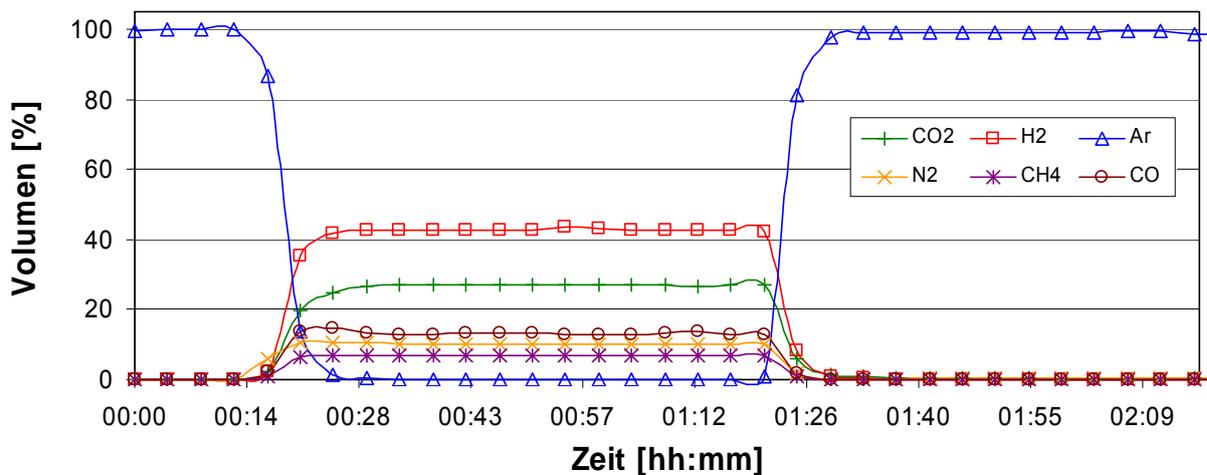
**Abbildung 5-33:** Messung mit feuchtem Synthesegas ohne Membran. Nach Beaufschlagung mit Synthesegas lässt sich bei der Spülung mit Wasserdampf kein CO bzw. H<sub>2</sub> messen. Deswegen können Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 5-34:** Messung mit feuchtem Synthesegas mit Palladiummembran. Auch hier lässt sich trotz Wasserdampfspülung kein CO bzw. H<sub>2</sub> messen. Deswegen können Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.

In Abbildung 5-34 ist der gleiche Messablauf mit Palladiummembran dargestellt. Nach einer Stunde Beaufschlagung der Messzelle mit Synthesegas wird wieder kurz mit reinem Argon gespült. Anschließend wird Argon mit 50 prozentigem Wasserdampfgehalt durch die Messzelle geleitet. Es kommt jedoch nicht zur Bildung von CO oder H<sub>2</sub>. Somit ist die Bildung von Kohlenstoff auch mit Palladiummembran ausgeschlossen.

Gleiches gilt für die Messung mit der Nickelmembran (siehe folgende Abbildung). Auch hier kann durch das Ausbleiben der Bildung von CO und H<sub>2</sub> darauf geschlossen werden, dass keine Kohlenstoffablagerungen an der Membran entstehen.



**Abbildung 5-35:** Messung mit feuchtem Synthesegas mit Nickelmembran. Wie bei der Palladiummembran lässt sich trotz Wasserdampfpülung kein CO bzw. H<sub>2</sub> messen. Auch hier können somit Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.

Anhand der durchgeführten Messungen lässt sich die Bildung von Kohlenstoffablagerungen an Palladium- sowie Nickelmembranen unter den gegebenen Bedingungen ausschließen<sup>24</sup>. Das bei 800 °C in der Messzelle mit trockenem Synthesegas auftretende Phänomen der Kohlenstoffablagerung kann durch einen relativ hohen Wasserdampfgehalt im Synthesegas (ca. 50 %) verhindert werden. Somit lässt sich abschließend sagen, dass weder die katalytische Wirkung von Palladium und Nickel hinsichtlich einer Einflussnahme auf die Reaktionskinetik noch das „Nicht-Erreichen“ des Thermodynamischen Gleichgewichts in der Messzelle zu einer Kohlenstoffablagerung an den Membranen führt.

<sup>24</sup> Unter der Annahme, dass eine Nachweisgrenze des Gaschromatographen von 0,0001 % ausreichend ist und auch optisch keine Änderungen der Membranoberfläche erkennbar waren.

#### 5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Wasserstoffabtrennung

In diesem Abschnitt wird anhand einer Wirtschaftlichkeitsrechnung nach VDI 2067 die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Metalle hinsichtlich der Wasserstoffabtrennung bei der allothermen Wasserdampfvergasung betrachtet. Dabei sind die in Tabelle 5-4 angegebenen Kosten für die Metalle zu Grunde gelegt. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bezieht die Kosten für die Beschichtung, die Materialkosten der Membrane sowie den Betrieb des Vergasers mit ein. Die Kosten für die Beschichtung der Membrane sind – trotz unterschiedlicher Beschichtungsverfahren (siehe Tabelle 2-8) – für die untersuchten Metalle nahezu identisch<sup>25</sup>. Die Kosten für den Betrieb des Vergasers sind ebenfalls bei allen Metallen gleich. Somit ist durch die im Folgenden beschriebene Wirtschaftlichkeitsrechnung ein qualitativer Vergleich der Effizienz der verschiedenen Metalle beim Einsatz bei der Hochtemperatur-Wasserstoff-Abtrennung möglich.

**Tabelle 5-4:** Materialkosten der untersuchten reinen Metalle<sup>26</sup>

Material	Kosten pro 100g [€]
Palladium	9540
Nickel	23,4
Niob	147
Tantal	362
Titan	72,4
Vanadium	1090

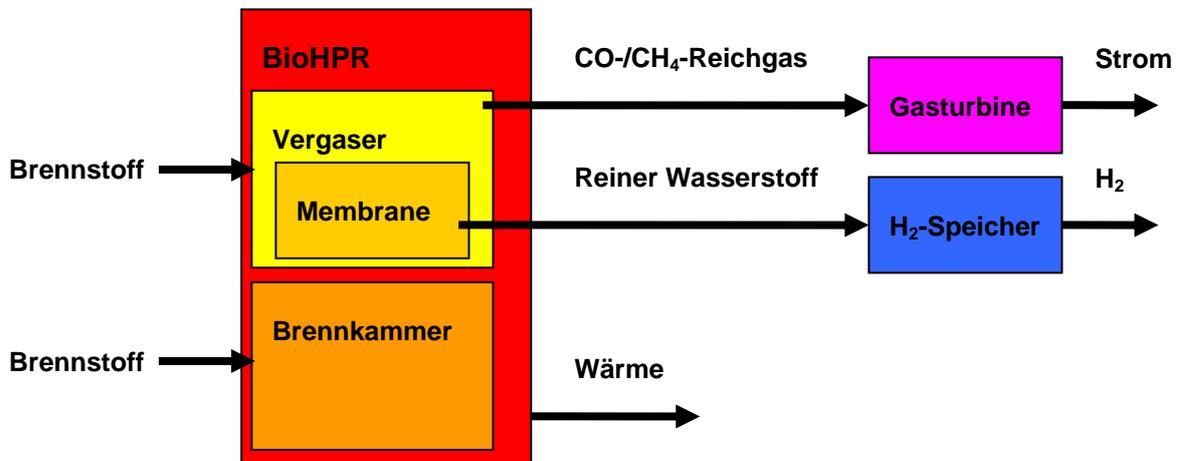
Das Verfahrensschema in Abbildung 5-36 zeigt das Verfahren der Wasserstoffabtrennung am BioHPR mit Strom- und Wärmeenergiegewinnung. Der durch die Membrane im Vergaser abgetrennte reine Wasserstoff wird gespeichert und so zur wirtschaftlichen Nutzung bereitgestellt. Die Abwärme aus dem Vergasungsprozess und der aus dem restlichen Produktgas mittels einer Gasturbine gewonnene Strom wird direkt wirtschaftlich genutzt.

In die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung werden alle untersuchten Metalle bis auf Titan mit einbezogen, auch wenn sich auf Grund bestimmter Eigenschaften – wie z. B. einer geringen Festigkeit – manche Materialien für die Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung nicht eignen.

Zunächst folgt eine einfache Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, die sich ausschließlich auf die Materialkosten der Metalle beschränkt. Im Anschluss daran wird auf die Wirtschaftlichkeitsrechnung nach VDI 2067 eingegangen. Hier wird ein BioHPR mit 500 kW Vergaserleistung zugrunde gelegt. Für den Einbau der Membrane in den Vergaser wird eine konstruktive Lösung vorgeschlagen.

<sup>25</sup> Angaben des ATZ Entwicklungszentrum, An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg.

<sup>26</sup> Angaben der Firma VWR International GmbH, Hilpertstr. 20 a, 64295 Darmstadt. Stand: 12. März 2008. Bei einer Abnahmemenge von 1 kg je Material.

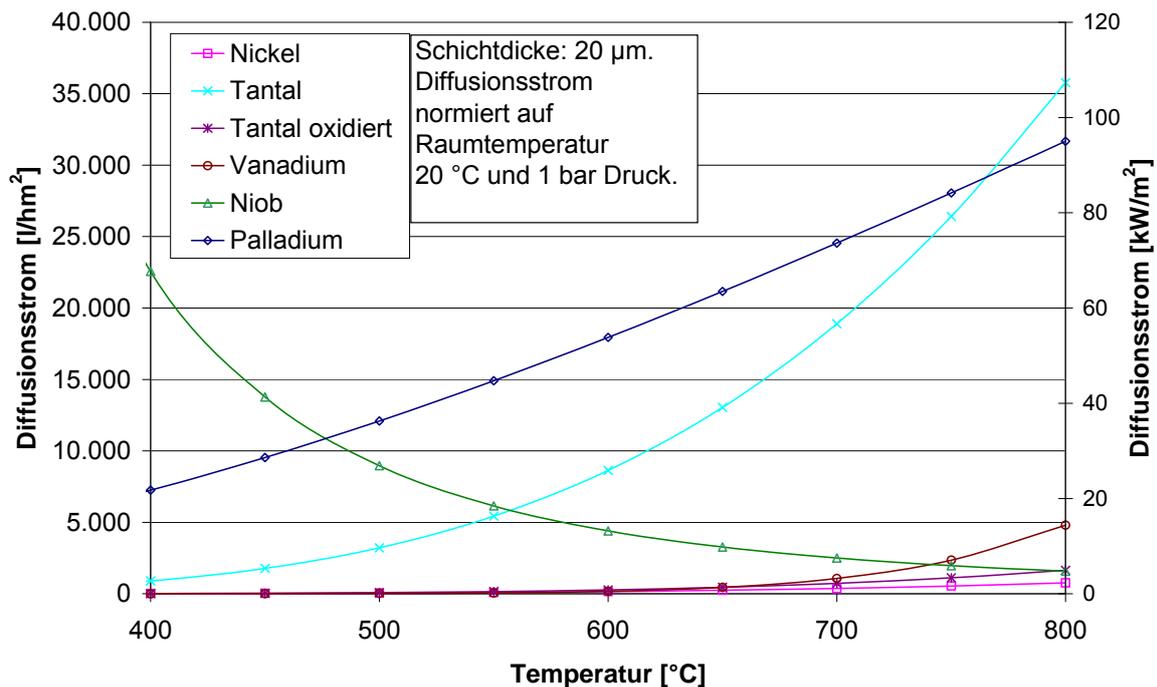


**Abbildung 5-36:** Verfahrensschema der Wasserstoffabtrennung am BioHPR mit Strom- und Wärmegewinnung

In folgender Abbildung 5-37 ist mit Hilfe der gemessenen Aktivierungsenergien und Permeabilitätskonstanten der Molenstrom bzw. Diffusionsstrom für die untersuchten Metalle berechnet. Dabei wird ein Partialdruckunterschied von 1 bar, eine Schichtdicke von  $20\ \mu\text{m}$ <sup>27</sup> und eine Membranfläche von  $1\ \text{m}^2$  angenommen. Der Molenstrom in mol/s wird unter Normbedingungen von  $20\ ^\circ\text{C}$  und 1 bar unter der Annahme des idealen Gasgesetzes in l/h umgerechnet.

Auffallend ist der Diffusionsstrom durch Niob, der zu niedrigen Temperaturen hin auf Grund der negativen Aktivierungsenergie ansteigt. Bei steigenden Temperaturen besitzen vor allem Palladium und Tantal einen hohen Diffusionsstrom. Dabei ist zu beachten, dass Tantal nur ohne seine Oxidschicht einen besonders hohen Diffusionsstrom aufweist. Das oxidierte Tantal liegt sonst zwischen den Werten für Vanadium und Nickel.

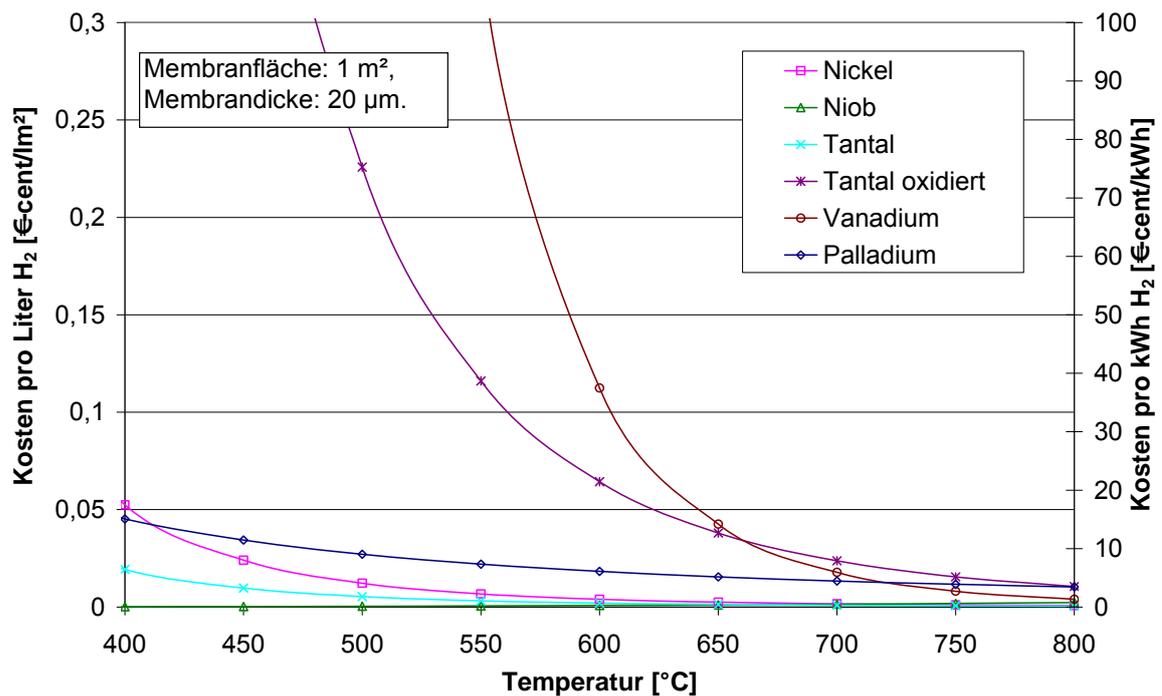
<sup>27</sup> Eine Schichtdicke von  $20\ \mu\text{m}$  ist mindestens erforderlich, da sonst nicht mehr gewährleistet ist, dass die Membranen dicht sind.



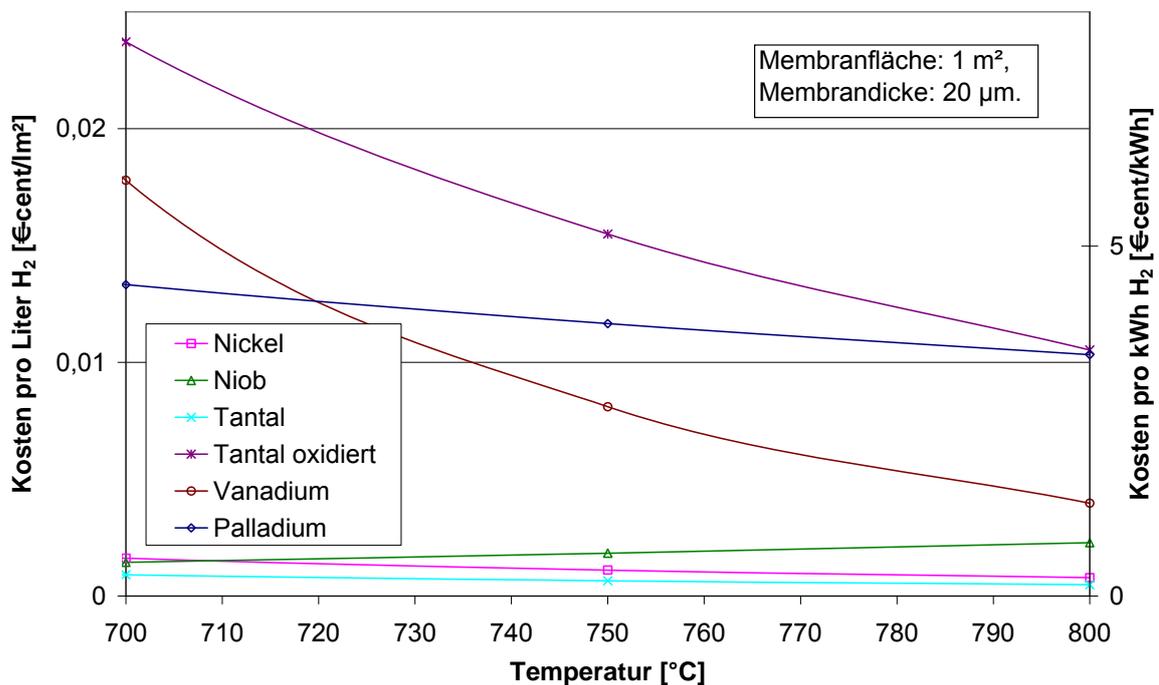
**Abbildung 5-37:** Diffusionsstrom der untersuchten Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Schichtdicke von 20 µm. Palladium und Tantal haben um 800 °C wesentlich höhere Diffusionsströme als die anderen Metalle.

Abbildung 5-38 zeigt die Kosten pro Liter bzw. pro kWh Wasserstoff bei 7000 Betriebsstunden im Jahr über der Temperatur. Die Werte sind auf eine effektive Fläche von 1 m<sup>2</sup> und einer Schichtdicke von 20 µm normiert. Die Kosten für Nickel, Niob und nicht oxidiertes Tantal liegen deutlich unter denen des Palladiums. Für Vanadium und oxidiertes Tantal nehmen die Kosten pro Liter Wasserstoff im Temperaturverlauf deutlich ab, ab einer Temperatur von 800 °C liegen beide in der Größenordnung von Palladium, Vanadium sogar darunter (siehe Abbildung 5-39).

Für die Betrachtung einer effektiven Wasserstoffabtrennung bei der allothermen Wasserdampfvergasung bei hohen Temperaturen muss auch der Gesamtprozess der Wasserstoffbereitstellung mit in Betracht gezogen werden. Dazu muss ein Mindestwasserstoffstrom, der durch die Membranfläche abgetrennt wird, berücksichtigt werden, um das Verfahren insgesamt wirtschaftlich zu machen. Um zu veranschaulichen, in welcher Größenordnung ein solcher abzutrennender Mindestwasserstoffstrom liegen muss, soll am Beispiel der In-situ Abtrennung von Reinstwasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung ein Szenario mit Fichtenholz gezeigt werden.



**Abbildung 5-38:** Kosten pro Liter und pro kWh Wasserstoff über der Temperatur bei einer Schichtdicke von 20 µm. Beziehen auf 7000 Betriebsstunden im Jahr. Die Kosten beruhen ausschließlich auf dem Materialpreis des jeweils eingesetzten Metalls.



**Abbildung 5-39:** Ausschnitt aus Abbildung 5-38, von 700 °C bis 800 °C. Allein auf den Materialpreis der Tantalmembran bezogen, kostet bei 7000 Betriebsstunden im Jahr der Liter Wasserstoff in diesem Temperaturbereich weniger als 0,001 €-cent.<sup>28</sup>

<sup>28</sup> Zum Vergleich hierzu kostet der Norm-Liter Wasserstoff aus einem Gasbündel der Firma Linde 0,2 €-cent pro Liter.

Fichtenholz bzw. Fichtenholzpellets bestehen zu 46 mol-% aus Wasserstoff, 32 mol-% Kohlenstoff und 22 mol-% Sauerstoff [HOF2000]. Im allothermen Vergaser werden ca. 90 % des Brennstoffes in Gas umgesetzt, die restlichen 10 % sind Koks, der abgeführt und in der Brennkammer des Vergasers als Brennstoff genutzt wird. Eine typische feuchte Produktgaszusammensetzung für die allotherme Vergasung mit Fichtenholzpellets bei ca. 750 °C und 4 bar zeigt Tabelle 5-5.

Aus den 25 % Wasserstoff ergibt sich mit einem Gesamtdruck von 4 bar für die Vergasung ein Wasserstoffpartialdruck von 1 bar und somit auch ein Partialdruckgefälle von 1 bar (der Wasserstoffpartialdruck innerhalb der Membran ist zu vernachlässigen, da dieser sehr klein ist). Um 2 m<sup>2</sup> Membranoberfläche in den Vergaser unterzubringen, wird auf Grund des Einbauraumes der Membranbündel (siehe Abbildung 5-40) ein Vergaser mit ca. 100 kW Vergaserleistung benötigt. Dabei werden zehn Membranbündel mit einer Länge von jeweils einem Meter angenommen, die zusammen eine Membranoberfläche von ca. 2 m<sup>2</sup> besitzen.

**Tabelle 5-5:** Produktgaszusammensetzung Fichtenholzpellets<sup>29</sup>

Gas	Zusammensetzung [mol-%]
H <sub>2</sub>	25
CO	9
CO <sub>2</sub>	12
CH <sub>4</sub>	4
H <sub>2</sub> O	50

Aus der Massenbilanz über den Vergaser mit 100 kW Vergaserleistung ergibt sich ein Produktgasmassenstrom von ca. 38 kg/h. Daraus und unter Einbeziehung der Gaszusammensetzung aus Tabelle 5.5 ergibt sich ein Gesamtwasserstoffstrom von ca. 9300 l/h im Produktgas.

Unter der Annahme, dass von diesem Gesamtwasserstoffstrom ca. 30 % bis 40 %<sup>30</sup> aus dem Produktgasstrom durch die Membran abgetrennt werden, ist ein abzutrennender Wasserstoffstrom von ca. 2800 l/h bis 3700 l/h nötig. Vergleicht man diesen Bereich mit der in Abbildung 5-37 zu erwartenden Abtrennleistungen der verschiedenen Materialien für 2 m<sup>2</sup> Membranoberfläche, so sieht man, dass bis auf Nickel alle Materialien aufgrund ihrer ausreichend hohen Abtrennleistung für die In-situ-Wasserstoffabtrennung geeignet

<sup>29</sup> Angaben aus Messungen an der Versuchsanlage des Lehrstuhls Energie Systeme der TU München.

<sup>30</sup> Diese Annahme stützt sich auf eine am Lehrstuhl für Energiesysteme entwickelte IpsePro-Simulation des Biomasse Heatpipe Reformers mit In-situ-Wasserstoffabtrennung [PAP2007].

sind. Vor allem Palladium und nicht oxidiertes Tantal eignen sich hervorragend für eine solche Anwendung.

Weiterhin bedeutet dies aber auch, dass ab einer bestimmten Abtrennleistung, nämlich ca. 40 % des vergaserseitigen Gesamtwasserstoffstroms, die Wasserstoffgewinnung bei der In-situ-Abtrennung nach oben begrenzt ist. Bei Membranen aus Materialien mit sehr hoher Abtrennleistung wie Palladium oder nicht oxidiertes Tantal ist demzufolge eine kleinere Membranfläche erforderlich, um die maximale Abtrennleistung zu erzielen. Dieser Zusammenhang geht in die folgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung mit ein. Für jedes Metall ist die optimale Membranfläche, also die, mit der die vergaserseitige maximale Abtrennleistung erreicht wird, und die damit verbundenen Materialkosten mit einbezogen. Folgende Tabelle gibt für eine Vergaserleistung von 500 kW einen Überblick über die optimalen Membranflächen für jedes der Metalle. Die optimale Membranfläche definiert sich dabei so, dass bei 750 °C<sup>31</sup> theoretisch 50 %<sup>32</sup> des vergaserseitigen Gesamtwasserstoffstroms von ca. 46.500 l/h abgetrennt werden.

**Tabelle 5-6:** Optimale Membranflächen für die untersuchten Metalle bei der In-situ-Wasserstoffabtrennung in einem 500 kW BioHPR bei 750 °C

	Palladium	Nickel	Niob	Tantal	Tantal oxidiert	Vanadium
<b>Abtrennleistung bei 750 °C [l/hm<sup>2</sup>]</b>	28.095	538	1.963	26.412	1.112	2.349
<b>Optimale Membranfläche [m<sup>2</sup>]</b>	0,8	43,2	11,8	0,9	20,9	9,9

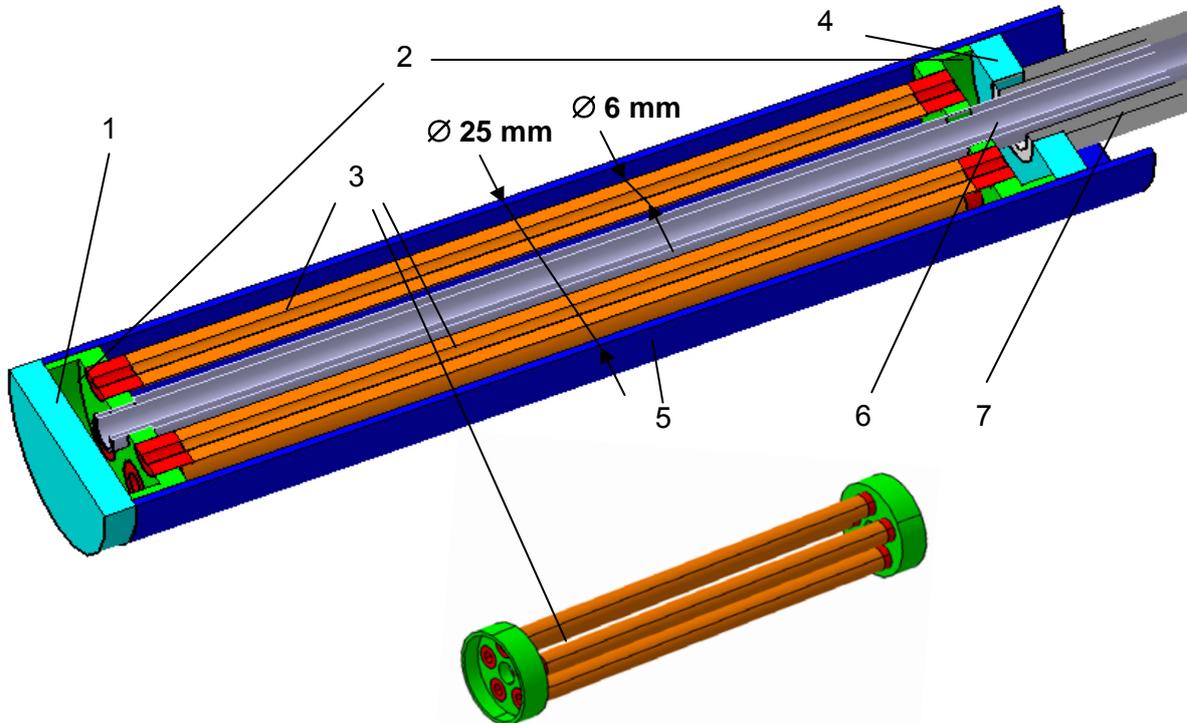
Anhand dieser Tabelle wird deutlich, dass Palladium und Tantal eine sehr geringe Membranfläche benötigen. Niob und Vanadium können für die In-situ-Wasserstoffabtrennung verwendet werden. Nickel und oxidiertes Tantal dagegen – mit optimalen Membranflächen von 43,2 m<sup>2</sup> und 20,9 m<sup>2</sup> – sind aufgrund des fehlenden Einbauraumes nicht für die In-situ-Wasserstoffabtrennung geeignet. Dabei wird bereits davon ausgegangen, dass Membranbündel mit im Folgenden beschriebenen Aufbau verwendet werden.

Um die In-situ-Wasserstoffabtrennung möglichst effektiv nutzen zu können, wurden speziell hierfür Membranbündel entwickelt, die aufgrund ihrer kompakten Bauweise mit gerin-

<sup>31</sup> Die Vergasung im BioHPR wird bei mindestens 750 °C betrieben. Somit wird dieser Minimalwert für die Berechnung der optimalen Membranfläche angenommen.

<sup>32</sup> Dieser Wert liegt also mit einer Sicherheits-Marge von 10 % über der theoretischen möglichen Abtrennleistung von 40 %.

gem Einbauraum eine große Membranoberfläche und somit eine hohe Abtrennleistung zulassen.



**Abbildung 5-40:** Aufbau der entwickelten Membranbündel mit Filterbündel (Pos. 3) in Sammelbehälter (Pos. 2), Deckel der Sammelbehälter (Pos. 1; 4), Hüllrohr (Pos. 5), Spülrohr (Pos. 6) und Abzugsrohr (Pos. 7).

Dabei wird ein Filterbündel (Pos. 3) mit fünf im Kreis angeordneten beschichteten Filterrohren von zwei Sammelbehältern (Pos. 2) mit Deckeln (Pos. 1, 4) und einem porösen Hüllrohr (Pos. 5), das zum Schutz der Beschichtung dient, umschlossen. So wird es möglich, durch das Spülrohr (Pos. 6) ein Spülgas durch die einzelnen Filterrohre zu leiten, um schließlich über das Abzugsrohr (Pos. 7) das durch die Wasserstoff-Permeation an den Filterrohren entstandene Wasserstoff-Spülgas-Gemisch abziehen. Als Spülgas kommt für die In-situ-Wasserstoffabtrennung vor allem Wasserdampf in Frage. Dieser kann nach dem Spülvorgang auskondensiert werden, so dass schließlich reiner Wasserstoff vorliegt.

Die einzelnen Filterrohre aus porösem Sintermetall haben aufgrund ihres Herstellungsverfahrens einen minimalen Durchmesser von 6 mm. So ergibt sich bei der Anordnung mit fünf Filterrohren ein Membranbündel-Außendurchmesser von ca. 25 mm. Die Membranbündel werden senkrecht – parallel zu den Heatpipes – in den BioHPR eingebaut. Ihre Länge ist durch die Höhe des Vergasers beschränkt. Ein Meter Membranbündellänge hat eine Oberfläche von ca. 0,2 m<sup>2</sup>. So wären für 10 m<sup>2</sup> Membranoberfläche beispielsweise 28 Membranbündel mit einer Länge von jeweils 1,8 m notwendig. Dies ist für einen Bi-

oHPR mit einer Vergaserleistung von 500 kW der angenommene maximale Einbauraum für die Membranbündel.

Für die Wirtschaftlichkeitsrechnung nach DIN 2067 werden folgende Annahmen getroffen.

Bei der Beschichtung der Membrane wird davon ausgegangen, dass alle Beschichtungsverfahren in etwa die gleichen Kosten pro Quadratmeter verursachen. Dabei wird angenommen, dass durchschnittlich pro 1 m<sup>2</sup> Membranoberfläche und 1 µm Schichtdicke zwei Mannstunden für die Beschichtung benötigt werden<sup>33</sup>. Mit einem Stundensatz für eine Laborkraft von 50,- € die Stunde kosten 20 µm Beschichtung pro 1 m<sup>2</sup> somit 2.000,- €.

Die Materialkosten der einzelnen Membrane belaufen sich auf die in Tabelle 5-4 angegebenen Kosten in € pro 100 g.

Für die Herstellung und den Einbau der Membranbündel werden Kosten von ca. 1500 €/m<sup>2</sup> angenommen.

Diese drei Kostenpunkte – also Beschichtungs- und Materialkosten der Filterrohre sowie die Kosten für Herstellung und Einbau der Membranbündel – werden unter Berücksichtigung der optimalen Membranfläche (siehe Tabelle 5-6) für jedes Metall berechnet und fließen so in die Kostenrechnung mit ein. Die Ergebnisse für diese Kosten zeigt folgende Tabelle 5-7.

**Tabelle 5-7:** Beschichtungs- und Herstellungskosten der Membranbündel mit einer Schichtdicke von 20 µm bei optimaler Membranfläche für einen BioHPR mit einer Vergaserleistung von 500 kW

	<b>Palladium</b>	<b>Niob</b>	<b>Tantal</b>	<b>Tantal oxidiert</b>	<b>Vanadium</b>
<b>Optimale Membranfläche [m<sup>2</sup>]</b>	0,8	11,8	0,9	20,9	9,9
<b>Beschichtungs-Kosten [€]</b>	1.655	23.690	1.761	41.822	19.795
<b>Materialkosten [€]</b>	18.984	2.984	1.061	25.208	13.183
<b>Kosten für Herstellung und Einbau der Membranbündel [€]</b>	1.241	17.768	1.320	31.367	14.846
<b>Gesamtkosten bei optimaler Membranfläche für 500 kW Vergaserleistung [€]</b>	<b>21.880</b>	<b>44.442</b>	<b>4.142</b>	<b>98.396</b>	<b>47.824</b>

<sup>33</sup> Angaben des ATZ Entwicklungszentrum, An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg.

Beim zugrunde gelegten Vergaser handelt es sich um einen BioHPR mit einer Vergaserleistung von 500 kW.<sup>34</sup> Kapitalkosten, verbrauchsgebundene sowie betriebsgebundene Kosten des BioHPR werden bei der Rechnung berücksichtigt. Unter idealen Bedingungen und mit einer optimalen Membranfläche können bei 750 °C maximal ca. 40 % des vergaserseitigen Gesamtwasserstoffstroms von 46.500 l/h abgetrennt werden. Somit beläuft sich bei 7000 Volllaststunden die abgetrennte Gesamtwasserstoffmenge auf ca. 130 Millionen Liter Wasserstoff im Jahr. Gleichzeitig bedeutet die durch die Wasserstoffabtrennung hervorgerufene Reduktion des Gesamtwasserstoffstroms im Vergaser eine Reduzierung der Stromproduktion durch die an den Vergaser angeschlossene Mikrogasturbine. In Tabelle 5-8 ist die Reduktion des Produktgas-Heizwertes angegeben. Nach Abtrennung von 40 % Wasserstoff ist der Heizwert des Produktgases um 20 % geringer (siehe Tabelle 5-8). Die Stromproduktion verringert sich somit auf 80 % ihres Wertes ohne Wasserstoffabtrennung.

**Tabelle 5-8:** Berechnung der Reduktion der Stromproduktion anhand des Produktgas-Heizwertes<sup>35</sup>

Gas	Heizwert [MJ/Nm <sup>3</sup> ]	Produktgasanteil [Vol.-%]	Produktgasanteil nach H <sub>2</sub> -Abtrennung [Vol.-%]	Heizwert Produktgas vor H <sub>2</sub> -Abtrennung [MJ/m <sup>3</sup> ]	Heizwert Produktgas nach H <sub>2</sub> -Abtrennung [MJ/m <sup>3</sup> ]	Heizwert-Reduktion [%]
H <sub>2</sub>	10,78	25	15	2,7	1,6	-40
CO	12,63	9	9	1,1	1,1	-
CO <sub>2</sub>	0	12	12	0,0	0,0	-
CH <sub>4</sub>	35,88	4	4	1,4	1,4	-
H <sub>2</sub> O	0	50	60	0,0	0,0	-
<b>Summe</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	<b>5,3</b>	<b>4,2</b>	<b>-20</b>

Da noch keine Langzeitstudien für die In-situ-Abtrennung von Reinstwasserstoff mit Filtermembranen bei der allothermen Wasserdampfvergasung vorliegen und die Langzeitstabilität der Membrane nur schlecht abgeschätzt werden kann, wird eine Nutzungsdauer der beschichteten Membranbündel von maximal einem Jahr angenommen.

Der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird weiterhin zugrunde gelegt, dass der Wasserstoff verkauft wird, statt ihn direkt in einer Brennstoffzelle zu verstromen. Beim Erlös durch den Verkauf des erzeugten reinen Wasserstoffs<sup>36</sup> wird ein Preis von 0,07 €-cent pro Liter angenommen. Zum Vergleich hierzu kostet der Norm-Liter Wasserstoff aus einem Gasbün-

<sup>34</sup> Konstruktiv bedingt ist hier ein maximaler Einbauraum für 25 m<sup>2</sup> Membranoberfläche möglich (siehe oben). Die Nickelmembran kann demnach nicht betrachtet werden, da ihre Abtrennleistung zu gering bzw. ihre optimale Membranoberfläche zu groß ist. Zum besseren Vergleich wird trotz zu geringer Abtrennleistung die Membran aus oxidiertem Tantal in die Betrachtungen mit einbezogen.

<sup>35</sup> Angaben des Heizwertes der verschiedenen Gase in MJ/Nm<sup>3</sup> aus [KAR2004].

<sup>36</sup> Reinheit Wasserstoff 5.0.

del der Firma Linde 0,2 €-cent pro Liter. Der um ca. 65 % niedriger angenommene Erlös begründet sich darin, dass der Wasserstoff nach der In-situ-Wasserstoffabtrennung noch auf seine Reinheit überprüft, anschließend in Gasbündel abgefüllt und schließlich verkauft werden muss.

Zum weiteren Vergleich kostet der Normliter Ergas ca. 0,02 €-cent pro Liter<sup>37</sup> [AGE2009], also ca. ein Drittel des angenommenen Wasserstoffpreises von 0,07 €-cent pro Liter.

In der Tabelle 5-9 sind beispielhaft die angenommenen kapitalgebundenen, verbrauchsgebundenen und betriebsgebundenen Kosten sowie Erlöse, Gewinn und Umsatzrendite für ein Wirtschaftlichkeits-Szenario mit einem BioHPR mit 500 kW Vergaserleistung<sup>38</sup> und einer Wasserstoffabtrennung mittels Palladium-Membranen dargestellt. Dabei wird neben der Wasserstoffabtrennung mittels einer Mikrogasturbine 80 % des Stroms ohne Wasserstoffabtrennung gewonnen.

Abbildung 5-41 zeigt die Erlöse für das Szenario der Kombination aus Wasserstoffabtrennung und Strom- sowie Wärmeerzeugung mit den verschiedenen Membranmaterialien und stellt diese dem Gewinn aus dem Szenario ohne Wasserstoffabtrennung – mit vollem Stromerlös durch die Mikrogasturbine und vollen Wärmeerlösen – gegenüber. Dabei wird deutlich, dass sich die Wasserstoffabtrennung im Szenario mit kombinierter Strom- und Wärmeerzeugung nur für die Materialien Tantal, Palladium und Niob wirtschaftlich rentiert. Die anderen betrachteten Szenarien einer reinen Wasserstoffabtrennung ohne Wärme- und Stromerzeugung, einer Wasserstoffabtrennung mit reiner Stromgewinnung und einer Wasserstoffabtrennung mit reiner Wärmergewinnung sind durchweg nicht rentabel und deswegen nicht weiter aufgeführt.

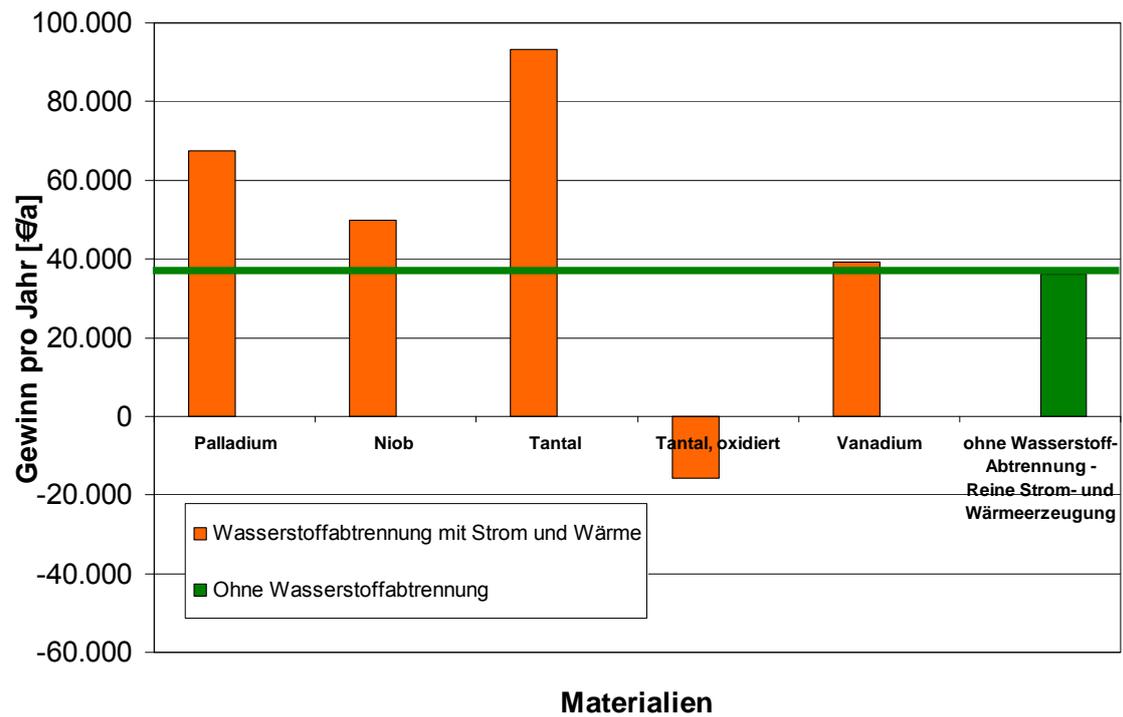
---

<sup>37</sup> Gemittelter Gaspreis für ein Unternehmen in Deutschland über die Jahre 2004 bis 2009.

<sup>38</sup> Aufgeführte Kosten und Erlöse für den BioHPR stützen sich auf Angaben der Firma HSEnergieanlagen GmbH, am Lohmühlbach 21, D-85356 Freising.

Modifiziertes Kurzverfahren nach DIN VDI 2067					
Kosten nach Kostengruppen und Kostenarten / Erlöse pro Jahr			BioHPR 500 kW Vergaserleistung		
	Kapitalgebundene Kosten	Anschaffungskosten in Euro	Nutzungsdauer in Jahren	Kapitalzins in %	Jahreskosten in Euro/a
<b>A.</b>					
A. 1	Biomasse Heatpipe Reformier mit Gasturbine	800000	10	5%	103604
A. 2	Fundament	10000	50	5%	548
A. 3	Gesamtkosten Membrane	21880	1	5%	22974
	<b>Zwischensumme</b>	<b>831.880</b>			<b>127126</b>
<b>B.</b>					
	<b>Verbrauchsgebundene Kosten</b>	Menge/a	spezifische Kosten (Verbrauch)	spezifische Kosten (Erzeugung)	
B. 1	Brennstoff Hackschnitzel	3.000 m <sup>3</sup>	14,4 €/m <sup>3</sup>	0	43200
B. 2	Elektrische Hilfsenergie	16,67 MWh	120 €/MWh	0	2000
	<b>Zwischensumme</b>				<b>45200</b>
<b>C.</b>					
	<b>Betriebsgebundene Kosten</b>	Menge/a	Spezifische Kosten		
C. 1	Betätigung	334 h	30 €/h	0	10020
C. 2	Instandhaltung	mittlerer Instandhaltungsfaktor:		2,3%	19133
	<b>Zwischensumme</b>				<b>29153</b>
<b>D.</b>					
	<b>Sonstige Kosten</b>				
D. 1	Kosten für Versicherungen			1,4%	11646
	<b>Zwischensumme</b>				<b>11646</b>
<b>E.</b>					
	<b>Jahreskosten (ohne Steuern)</b>				<b>213125</b>
<b>F.</b>		Menge/a			
F. 1	Wärmeverkauf	1200 MWh	0	6 ct/kWh	72000
F. 2	Stromerlöse	560 MWh	0	20,99 ct/kWh	117544
F. 3	Wasserstofflöse	377 MWh	0	24,14 ct/kWh	91000
	<b>Zwischensumme</b>				<b>280544</b>
				<b>Gewinn</b>	<b>67419</b>
				<b>Umsatzrendite</b>	<b>32%</b>

**Tabelle 5-9:** Kapitalgebundene, verbrauchsgebundene, betriebsgebundene Kosten sowie Erlöse, Gewinn und Umsatzrendite für ein Wirtschaftlichkeits-Szenario mit Palladium-Membranen. Die Wärmeerlöse gehen in vollem Umfang mit ein, die Stromproduktion ist aufgrund der Wasserstoffabtrennung um 20 % reduziert.



**Abbildung 5-41:** Gegenüberstellung der Gewinne für die verschiedenen Membranmaterialien bei der Kombination von Wasserstoffabtrennung mit der Wärme- und Stromerzeugung. Dabei sind vor allem nicht oxidiertes Tantal und Palladium sehr wirtschaftlich gegenüber einem Vergaserbetrieb ohne Wasserstoffabtrennung.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund eines weltweit wachsenden Energieverbrauchs und der Verknappung herkömmlicher Rohstoffe wird die Energiegewinnung aus regenerativen Energieträgern immer interessanter. Ein möglicher alternativer Energieträger ist der Wasserstoff, der auf verschiedene Weise hergestellt werden kann. Ökonomisch und ökologisch interessant scheint die Abtrennung von Wasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung biogener Brennstoffe. Hier entsteht ein sehr wasserstoffreiches Synthesegas, das im trockenen Zustand bis zu 50 % Wasserstoff enthält. Dieser soll bei ca. 800 °C in-situ im Vergaser abgetrennt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Metalle Palladium, Nickel, Niob, Tantal, Titan und Vanadium auf ihre Eignung zur Wasserstoffabtrennung bei hohen Temperaturen untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf der Ermittlung von Kennwerten, die die Permeation des Wasserstoffs durch die verschiedenen Materialien beschreiben. Insbesondere wird ein direkter Vergleich der verschiedenen ermittelten Permeabilitäten der Metalle möglich, da diese erstmals in einem Messaufbau gemeinsam vermessen werden. Neben einer hohen Permeabilität müssen sich die untersuchten Metalle aber auch durch eine hohe thermische, chemische sowie mechanische Stabilität auszeichnen.

Die Auswahl der untersuchten Metalle erfolgt nach bereits in der Literatur bekannten Permeabilitäten. Diese stützen sich meist auf Messungen bis zu Temperaturen um 650 °C. In der vorliegenden Arbeit werden Messungen von 400 °C bis 800 °C durchgeführt, um die Permeabilitäten der verschiedenen Metalle bei hohen Temperaturen zu ermitteln und direkt zu vergleichen. Dabei weist im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C neben Palladium nur das nicht oxidierte Metal Tantal eine ähnliche hohe Permeabilität auf. Grundsätzlich stimmen die ermittelten Permeabilitäten für die in den Versuchen nicht oxidierten Metalle mit den für einen höheren Temperaturbereich extrapolierten Werten aus der Literatur gut überein. Die Permeabilitäten der oxidierten Metalle liegen in etwa eine Größenordnung unter den in der Literatur bekannten Werten. Ein direkter qualitativer Vergleich der ermittelten Permeabilitäten wird für Palladium, Nickel und Tantal möglich, da hier Messergebnisse der nicht oxidierten Metalle vorliegen.

Während Palladium keinen Stabilitätsverlust durch Hydridbildung aufweist, tritt bei Tantal und Vanadium ein solcher auf. Diese Materialentfestigung kommt bei Vanadium wesentlich stärker zu Tragen als bei Tantal. Weiterhin ist bei beiden Metallen das hohe Oxidationspotential problematisch. Bei Vanadium kommt es zur Bildung einer wasserstoffundurchlässigen Oxidschicht, bei Tantal führt dies zur Verringerung der Permeabilität um ca. eine Größenordnung.

Trotz der sehr hohen Anschaffungskosten für Palladium, schneidet in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung als einziges untersuchtes Metall nur nicht oxidiertes Tantal besser ab als Palladium, dies jedoch um mehr als eine Größenordnung. Oxidiertes Tantal weist hingegen eine zu geringe Permeabilität auf, um bei der allothermen Wasserdampfvergasung wirtschaftlich sinnvoll eingesetzt werden zu können.

Bei den anderen untersuchten Metallen ist Nickel aufgrund seiner niedrigen Permeabilität nicht geeignet, Niob bildet unmittelbar eine wasserstoffundurchlässige Oxidschicht aus und reines Titan versagt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen an Spröbruch.

Da nicht oxidiertes Tantal für die Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung ein scheinbar sehr geeignetes und besonders kostengünstiges Material ist, sollte eine Verwendung dieses Membranwerkstoffes weitergehend untersucht werden. Hierbei kommt die Untersuchung von Tantallegierungen in Frage. Diese könnten unter den gegebenen Bedingungen ein besseres Oxidationsverhalten aufweisen, so dass trotz des relativ hohen Sauerstoffpartialdrucks bei der allothermen Wasserdampfvergasung eine Oxidation des Metalls eventuell verhindert werden kann. Weiterhin ist auch der Aufbau einer Kompositmembran aus Tantal und Palladium denkbar. Auf eine feste Membran aus Tantal wird eine dünne Schicht aus Palladium aufgebracht. So wird die Oxidation des Tantals verhindert, die Permeabilität des Materials jedoch nicht eingeschränkt.<sup>39</sup>

Insgesamt zeigt sich in der Untersuchung der Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung, dass auf diesem Gebiet große Potentiale zur Wasserstoffabtrennung mittels Membrantechnologie liegen. Die hier durchgeführte Studie mit reinen Metallen müsste auf eine Untersuchung mit legierten Metallen ausgeweitet werden, da diese teilweise bessere Permeations-, Festigkeits- und Oxidationseigenschaften aufweisen.

---

<sup>39</sup> Die Idee eines Kompositmembran-Aufbaus wurde bereits von [ROT2003] mit Palladiumbeschichtungen bis zu 2 µm untersucht. Jedoch sind die verwendeten Schichten bei seinen Versuchen vermutlich zu dünn, da diese bei höheren Temperaturen abblättern. [HÖL2004] gibt an, dass bei dem verwendeten Membranbeschichtungs-Verfahren (*Electroless Plating*) Schichtdicken von mindestens 3 µm notwendig sind, um Defekte in der Trennschicht weitgehend auszuschließen. Dickere Palladiumschichten über 12 µm sollten der Belastung standhalten und das Abplatzen der Schicht verhindern.

**Literaturverzeichnis**

- [AGE2009] Kiesel, F; Herkner, T.; Lorenz, R.; van de Loo, K.: Energieverbrauch in Deutschland, Daten für das 1.-3. Quartal. AGEB, AG Energiebilanzen e.V. 2009
- [BAL1974] Balovnev, Yu. A.; Russ. J. Phys. Chem. 48; 975; 1975
- [BMWA2005] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit; Forschungsbericht Nr. 546; Strategiepapier zum Forschungsbedarf in der Wasserstoff-Energietechnologie; Berlin 2005
- [DAV1992] Davis, J. R.; Blau, P. J.; ASM Handbook – Volume 3 – Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, OH, 1992
- [DEV1962] Devanathan, M. A. V.; Stachurski, Z.; The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Science, Vol. 270, No. 1340, pp. 90-102; 1962
- [DEV1977] van Deventer, E. H.; Effects of Surface Impurity Layers on the Hydrogen Permeability of Vanadium. Journal of Nuclear Materials; Vol 64, pp. 241-248; 1977
- [EDL2004] Edlung, D.: Hydrogen Separation and Purification Using Dense Metallic Membranes. Presentation DOE Hydrogen Separations Workshop; Oregon 2004
- [EICH1965] Eichenauer, W.; Löser, W.; Witte, H.; Z. Metallkd. 56; 287; 1965
- [FED1989] Fedorov, V. V.; Sokolovskii, O. R.; High-temperature hydrogen Permeability of Niobium. in: Interaction of Hydrogen with Metals. Abstracts of the 6<sup>th</sup> All-Union School on Problems of Nuclear and Fusion Power Engineering and Technology, pp. 151-152; Sverdlovsk 1989
- [FRO1976] Fromm, E.; Gebhardt, E.; Gase und Kohlenstoff in Metallen. Springer Verlag; Berlin 1976
- [FUK1985] Fukai, Y.; Sugimoto, H.; Diffusion of Hydrogen through metals. Advances in Physics, Vol. 34, No. 2, pp. 263-326; 1985

- [FUK1993] Fukai, Y.; The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties. Springer-Verlag; Tokyo 1993
- [GALA1981] Gala, H. B.; Kara, M.; Sung, S.; Chiang, S. H.; Klinzing, G. E.; Hydrogen Permeation through Nickel in Gas and Liquid Phase. AIChE Journal, Vol. 27, No. 1, pp. 159-162; 1981
- [GAL1980] Galaktionowa, N. A.; Hydrogen-Metal systems handbook. Ordentlich, Holon, 1980
- [GRE1988] Greenwood, N.; Earnshaw A.; Chemie der Elemente. VCH Verlagsgesellschaft; 1. Auflage; Weinheim 1984
- [GOR1962] Gorman, J. K.; Nardella, W. R.; Vacuum 12; 19; 1962
- [GUE1998] Guerreiro, S., S.; Qualität- und Standzeitverbesserung von Aluminiumdruckguß durch Einsatz moderner PVD-Schichten. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, Aachen 1998
- [HAM1933] Ham, W. R.; J. Chem. Phys. 1; 476; 1933
- [HEI1965] Heinrich, R. R.; Hydrogen Permeation Studies PT 2, Vanadium as a Hydrogen Electrode in a Lithium Hydride Cell. Journal of Electrochemical Society, Vol. 112, No. 11, pp. 1071-1073; 1965
- [HOF2000] Hofbauer, H.; Schuster, G.; Löffler, G.; Weigl, K.; Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. Bioresource Technology; Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology; Austria 2000
- [HOL1995] Holleman, A. F.; Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. De Gruyter; 101. Auflage; Berlin 1995
- [HÖLL2004] Höllein, Volker; Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung; Dissertation; Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg; Erlangen 2004
- [HOR2002] Hornig, T.; Entwicklung von Werkstoffverbunden für den Einsatz in Thixoformingwerkzeugen für die Aluminium- und Stahlverarbeitung. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; Disserstation, Aachen 2002

- [HWA1991] Hwang, D.; Gas-Phase Hydrogen Permeation and Diffusion in Vanadium. *Journal of Materials Science Letters*; Vol. 10, pp. 605-607; 1991
- [KAR2004] Karl, J.; *Dezentrale Energiesysteme, Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag 2004
- [KAR2005] Karl, J.; *Vorhabenbeschreibung, In-situ Abtrennung von Reinst-Wasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung*. Lehrstuhl für Energiesysteme; München 2004
- [KOF1969] Koffler, Stephen A.; Hudson, John B.; Ansell, George S.; *Trans. Metall. Soc. AIME*; 1735; 1969
- [KOL1968] Kolacev, B. A.; *Hydrogen Embrittlement of Nonferrous Metals*. Israel Program for Scientific Translation; Jerusalem 1968.
- [KEL2005] Keller, T.; *Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen: Absorption, Diffusion, Phasenwandlung*. Dissertation, TU Darmstadt 2005
- [LEW1967] Lewis, F. A.; *The Palladium Hydrogen System*. Academic Press Inc.; London 1967
- [LEW1990] Lewis, F. A.; *Solubility of hydrogen in metals*. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 62, No. 11, pp. 2091-2065; 1990
- [LIB1972] Libowitz, G. G.; *Condensed Phase Metal-Hydrogen Systems and their Role in Controlled Fusion Reactors*. *The Chemistry of Fusion Technology*; American Chemical Soc. Symposium, Plenum Press, New York, pp. 321-337; Boston, MA, April 1972
- [LOU1976] Louthan, M. R.; Derrick, R. G.; *Scr. Metall.* 10; 53; 1976
- [MAK1965] Makrides, A.; *Final Report Contract DA-49-189-AMC-136(d)*; Tyco Lab; Waltham, MA 1965
- [MAR1979] Maroni, V. A.; van Deventer, E. H.; *Materials Considerations in Tritium Handling Systems*. *Journal of Nuclear Materials*; Vol. 85/86, pp. 257-269; 1979
- [METZ2005] Metz, Thomas; *Allotermie Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten*; Dissertation; Technische Universität München, Lehrstuhl für Energiesysteme; Garching, 2005

- [MIL1983] Millenbach, P.; Givon, M.; Permeation of Hydrogen through Titanium and Titanium Hydride. *Journal of Less Common Materials*; 92, 2, pp. 339-342; 1983
- [MOR2003] Morreale, B. D.; The Permeability of Hydrogen in Bulk Palladium at Elevated Temperatures and Pressures. *Journal of Membrane Science*, Vol. 212, pp. 87-97; 2003
- [ORI1993] Oriani, R. A.; The Physical and Metallurgical Aspect of Hydrogen in Metals. In *Fourth International Conference on Cold Fusion*; 1993
- [PAP2007] Papadopoulos, T.: Simulation of in-situ separation of hydrogen at allothermal water steam gasification. *Diplomarbeit am Lehrstuhl für Energiesysteme*; TU München 2007
- [POK1994] Pokhumurs`kyi, V. I.; Sokolovs`kyi, O. R.; High-Temperature Hydrogen Permeability of Vanadium and Niob. *Journal of Materials Science*; Vol. 30, No. 4, pp. 410-418; 1994
- [QUI2000] Quicker, Peter; Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol; *Forschungsberichte aus den Ingenieurwissenschaften Band 73*; Mensch & Buch Verlag; Erlangen 2000
- [RIE2002] Riedel, E.; Janiak, C.; *Anorganische Chemie*. De Gruyter; 5. Auflage; Berlin 2002
- [RIE2003] Riedel, E.; Janiak, C.; Klapötke, T. M.; Meyer, H.-J.; *Moderne Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2. Auflage; Berlin 2003
- [ROB1935] Roberts, B.; The Adsorption of Hydrogen on Tungsten. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Science*, Vol. 152; 1935
- [ROB1973] Robertson, W. M.; Hydrogen Permeation, Diffusion and Solution in Nickel. *Zeitschrift für Metallkunde*; Vol. 64, No. 1-2, pp. 19-37; 1973
- [ROT2003] Rothenberger, K. S.; et al.; Evaluation of Tantalum-Based Materials for Hydrogen Separation at Elevated Temperatures and Pressures. *Journal of Membrane Science*, Vol. 218, No. 1-2, pp. 19-37; 2003

- [SCH2006] Schäfer, Christian; Zwischenbericht für das BMBF Projekt ReGasNet, Teilprojekt 12: In-situ Abtrennung von Reinstwasserstoff bei der allothermen Wirbelschichtvergasung, No. 097-102911; Technische Universität München; München 2006
- [SCH2007] Schäfer, Christian; Schlussbericht für das BMBF Projekt ReGasNet, Teilprojekt 12: In-situ Abtrennung von Reinstwasserstoff bei der allothermen Wirbelschichtvergasung, No. 097-102911; Technische Universität München; München 2007
- [SCHU2007] Schultheis, Peter: Hochtemperaturpermeation von Wasserstoff durch Metallmembrane; Diplomarbeit am Lehrstuhl für Energiesysteme; TU München 2007
- [SHE1983] Sherman, R.; Birnbaum, H. K.; Hydrogen Permeation and Diffusion in Niobium. Metallurgical Transactions A, Vol 14A, pp. 203-210; 1983
- [STE1975] Steward, S. A.; Isotope effects in solutions of hydrogen and deuterium in niobium. Journal of Chemical Physics, Vol. 63, No. 2. American Institute of Physics 1975
- [STE1983] Steward, S. A.; Review of Hydrogen Isotope Permeability through Materials. U. S. Department of Energy – UCRL-53441; Livermore CA 1983
- [TRE2007] Tremel, A.; Maßnahmen gegen den Leistungsabfall von Heatpipes bei der allothermen Wasserdampfvergasung. Diplomarbeit, TU München 2007
- [WAN2002] Wang, D.; Flanagan, T. B.; Shanahan, K. L.; Permeation and Diffusion of Hydrogen through Palladium Membranes. U.S. Department of Energy – WSRC-MS-2002-00899; Oak Ridge, TN 2002
- [WAR1999] Ward, T.; Dao, T.; Model of Hydrogen Permeation Behaviour in Palladium Membranes. Journal of Membrane Science; Vol. 153, pp. 211-231; 1999
- [WEI1990] Weirich, W.; Wasserstoffpermeable Hochtemperaturmembranen – Entwicklung und Einsatz in Gastrennprozessen und in Wasserstoff erzeugenden Reaktionen zur Nutzung von Prozesswärme. Habilitationsschrift; RWTH Aachen 1990
- [WER2006] Werner, E.; Werkstoffkunde 1. vorlesungbegleitendes Skriptum; Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik; TU München; München 2006
- [WIK2008] [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de), Stand: 10. Oktober 2008



## 7 Anhang

### Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Entwicklung des weltweiten Energieverbrauchs [BMWA2005] .....	6
<b>Abbildung 1-2:</b> System für Nutzung von ‚Wasserstoff aus Biomasse‘ in PEM-Brennstoffzellen mit externer Brenngasaufbereitung [KAR2004] .....	8
<b>Abbildung 1-3:</b> System für Nutzung von ‚Wasserstoff aus Biomasse‘ in PEM-Brennstoffzellen mit in-situ Wasserstoffabtrennung [KAR2004] .....	8
<b>Abbildung 1-4:</b> Funktionsweise einer Heatpipe [METZ2005] .....	9
<b>Abbildung 1-5:</b> Funktionsweise des BioHPR [METZ2005] .....	9
<b>Abbildung 2-1:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Palladium von 0 °C bis 900 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte Werte. ....	14
<b>Abbildung 2-2:</b> Molenstromdichte von Palladium über der Wasserstoffpartialdruckdifferenz, gemessen bei Temperaturen bis 900 °C, aus [MOR2003]. ....	14
<b>Abbildung 2-3:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Nickel von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte Werte. ....	16
<b>Abbildung 2-4:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Niob von 0 °C bis 1100 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen. ....	17
<b>Abbildung 2-5:</b> Messaufbau zur Permeabilitätsmessung bei hohen Temperaturen: Die Membran wird auf der einen Seite mit Wasserstoff gespült. Auf der anderen Seite transportiert ein Argonstrom den durch die Membran diffundierten Wasserstoff ab [ROT2003]. ....	19
<b>Abbildung 2-6:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Tantal von 400 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen. ....	20
<b>Abbildung 2-7:</b> Aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Permeabilitäten von Wasserstoff in verschiedenen Metallen, nach [MAR1979]. ....	21
<b>Abbildung 2-8:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Titan von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen.....	22
<b>Abbildung 2-9:</b> Permeabilität von Wasserstoff durch Vanadium von 300 °C bis 650 °C, nach verschiedenen Quellen. Durchgezogene Linien sind gemessene Größen, gestrichelte Linien bedeuten extrapolierte bzw. aus Diffusions- und Löslichkeitswerten berechnete Größen. ....	23
<b>Abbildung 2-12:</b> Periodensystem der Elementwasserstoffe [HOL1995] .....	32
<b>Abbildung 2-13:</b> Wasserstoffeinlagerung (schwarze Punkte) im kubisch flächenzentrierten (fcc), hexagonal dichtesten (hcp) und kubisch raumzentrierten (bcc) Gitter [FUK1993].....	32

<b>Abbildung 2-14:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Palladium-Systems mit einer Mischungslücke der $\alpha$ -Phase und $\alpha'$ -Phase unter 300 °C [DAV1992] .....	34
<b>Abbildung 2-15:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Nickel-Systems [DAV1992] .....	35
<b>Abbildung 2-16:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Niob-Systems mit einer Mischungslücke unter 175 °C [DAV1992] .....	36
<b>Abbildung 2-17:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Tantal-Systems mit einer Mischungslücke der $\alpha$ -Phase und $\alpha'$ -Phase unter 60 °C [DAV1992] .....	37
<b>Abbildung 2-18:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Titan-Systems [DAV1992] .....	38
<b>Abbildung 2-19:</b> Phasendiagramm des Wasserstoff-Vanadium-Systems mit Mischungslücke unter 220 °C bei ca. 30 At% Wasserstoff [DAV1992] .....	39
<b>Abbildung 2-20:</b> Sintermetallmembran vor der Palladium-Beschichtung [SCH2006] .	41
<b>Abbildung 2-21:</b> Sintermetallmembran, Palladium beschichtet [SCH2006] .....	41
<b>Abbildung 3-1:</b> Teilschritte der Permeation, nach [EDL2004] .....	44
<b>Abbildung 3-2:</b> Diffusionsmechanismen [WER2006] .....	45
<b>Abbildung 3-3:</b> Wasserstofflöslichkeiten in Metallen [FOW1937] .....	47
<b>Abbildung 4-1:</b> Messzelle [SCHU2007] .....	51
<b>Abbildung 4-2:</b> Prozessfließbild der Permeationsmessung [SCHU2007] .....	52
<b>Abbildung 4-3:</b> Palladium-Metallmembran mit Stahlstopfen an beiden Enden .....	53
<b>Abbildung 5-1:</b> Permeationsmessungen für Palladium .....	56
<b>Abbildung 5-2:</b> Permeationsmessungen für Nickel .....	57
<b>Abbildung 5-3:</b> Permeationsmessungen für Niob .....	58
<b>Abbildung 5-4:</b> Permeationsmessungen für Tantal .....	59
<b>Abbildung 5-5:</b> Permeationsmessungen für Vanadium .....	60
<b>Abbildung 5-6:</b> Arrheniusdiagramm für die untersuchten Metalle. Die Steigung der Geraden beschreibt die Aktivierungsenergie $E_A$ , der Schnittpunkt mit der Ordinate ist die Permeabilitätskonstante $P_0$ . .....	63
<b>Abbildung 5-7:</b> Gemessene Permeabilitäten der untersuchten Metalle in einem Temperaturfenster von 400 °C bis 800 °C .....	64
<b>Abbildung 5-8:</b> Gemessene Permeabilitäten der untersuchten Metalle im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C. Die Werte von Palladium und Tantal liegen sehr nahe beieinander und um ca. eine Größenordnung über denen der anderen Metalle. ....	65
<b>Abbildung 5-9:</b> Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Palladium im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C. ....	66
<b>Abbildung 5-10:</b> Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Nickel im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C. ....	67
<b>Abbildung 5-11:</b> Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Niob im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C. ....	68
<b>Abbildung 5-12:</b> Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Tantal im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C. ....	69
<b>Abbildung 5-13:</b> Vergleich der gemessenen Permeabilität mit denen in der Literatur angegebenen Werten für Vanadium im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C. ....	69

- Abbildung 5-14:** Palladiummembran nach den Permeationsmessungen. Die Membran ist durch den in der Messzelle herrschenden Druck und die Temperatur verformt. ....71
- Abbildung 5-15:** Maximal zu erwartender Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle bei verschiedenen Drücken über ein Temperaturfenster von 400 °C bis 800 °C, unter der Annahme von 0,2 % Sauerstoff im System (FactSage 5.5). Der Sauerstoffpartialdruck ist unabhängig vom Gesamtdruck in der Messzelle. ....72
- Abbildung 5-16:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Palladium. Es kann zu keiner Oxidschichtbildung kommen, da die Sauerstoffpartialdrücke in der Messzelle bzw. im Synthesegas zu gering sind. ....72
- Abbildung 5-17:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Palladiummembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Eine 3 µm bis 5 µm dicke natürliche Oxidschicht ist vor wie nach den Versuchen deutlich zu erkennen. ....73
- Abbildung 5-18:** Nickelmembran nach den Permeationsmessungen. Das Silber aus der Lotnaht hat sich über die Membran verteilt und ist als helle Schicht erkennbar. ....74
- Abbildung 5-19:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Nickel. Der Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von NiO liegt über den herrschenden Sauerstoffpartialdrücken in der Messzelle bzw. im Synthesegas. Somit bildet sich keine Oxidschicht. ....74
- Abbildung 5-20:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Nickelmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Eine Oxidschicht am Rand der Nickelmembran ist nicht zu erkennen. ....75
- Abbildung 5-21:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Niob. Der herrschende Sauerstoffanteil sowohl in der Messzelle als auch in den unterschiedlichen Synthesegasen liegt deutlich über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von NbO<sub>2</sub>. Somit kommt es zur Oxidschichtbildung an der Niobmembran. ....76
- Abbildung 5-22:** Niobmembran nach den Permeationsmessungen. Links im Bild ist ein Sprödbruch aufgrund Erschütterung erkennbar. ....76
- Abbildung 5-23:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Niobmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Vor den Messungen ist keine Oxidschicht zu erkennen. Nach den Messungen kommt es zur Bildung einer solchen, diese ist 5 µm bis 8 µm dick. ....77
- Abbildung 5-24:** Tantalmembran nach den Permeationsmessungen. Rechts im Bild ist ein Riss durch Materialermüdung zu erkennen. ....77
- Abbildung 5-25:** Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Tantaloxid, Tantaldioxid und Ditantalpentaoxid. Es wird deutlich, dass der herrschende Sauerstoffpartialdruck über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck für die Bildung von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt. Somit oxidiert die Tantalmembran. ....78
- Abbildung 5-26:** Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Tantalmembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach

den Permeationsversuchen. Während den Versuchen am zweiten Messtag bildet sich bei Tantal eine poröse, ca. 10 µm dicke Oxidschicht aus.....	79
<b>Abbildung 5-27:</b> Titanmembran nach erstem Messversuch. Die Membran versagt am Spröbruch bei einer Temperatur von ca. 420 °C und einem Druck von 2 bar.....	79
<b>Abbildung 5-28:</b> Vanadium nach den Permeationsmessungen. Spröbruch der Membran durch leichte Erschütterungen, wahrscheinlich durch Einlagerung von Wasserstoff.....	80
<b>Abbildung 5-29:</b> Lichtmikroskopaufnahmen, 1000-fache Vergrößerung. Links: Querschliff der Vanadiummembran vor den Permeationsversuchen. Rechts: Nach den Permeationsversuchen. Bereits nach den ersten Versuchen bildet sich bei Vanadium eine ca. 8 µm bis 10 µm dicke Oxidschicht aus.....	80
<b>Abbildung 5-30:</b> Vergleich von herrschendem Sauerstoffpartialdruck zu Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung für Vanadiumdioxid. Es bildet sich eine Oxidschicht aus, da der herrschende Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle über dem Grenz-Sauerstoffpartialdruck der Oxidschichtbildung liegt.....	81
<b>Abbildung 5-31:</b> Kohlenstoffausfall-Diagramm mit der Atombilanz der feuchten Synthesegaszusammensetzung (Schnittpunkt der drei Geraden). Der Kohlenstoff sollte bei dieser Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht nicht ausfallen.....	83
<b>Abbildung 5-32:</b> Schematischer Versuchsaufbau mit Befeuchter, Messzelle und Kondensator. Als Messinstrument dient der angeschlossene Gaschromatograph.....	83
<b>Abbildung 5-33:</b> Messung mit feuchtem Synthesegas ohne Membran. Nach Beaufschlagung mit Synthesegas lässt sich bei der Spülung mit Wasserdampf kein CO bzw. H <sub>2</sub> messen. Deswegen können Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.....	84
<b>Abbildung 5-34:</b> Messung mit feuchtem Synthesegas mit Palladiummembran. Auch hier lässt sich trotz Wasserdampfspülung kein CO bzw. H <sub>2</sub> messen. Deswegen können Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.....	84
<b>Abbildung 5-35:</b> Messung mit feuchtem Synthesegas mit Nickelmembran. Wie bei der Palladiummembran lässt sich trotz Wasserdampfspülung kein CO bzw. H <sub>2</sub> messen. Auch hier können somit Kohlenstoffablagerungen nicht nachgewiesen werden.....	85
<b>Abbildung 5-36:</b> Verfahrensschema der Wasserstoffabtrennung am BioHPR mit Strom- und Wärmegegewinnung.....	87
<b>Abbildung 5-37:</b> Diffusionsstrom der untersuchten Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Schichtdicke von 20 µm. Palladium und Tantal haben um 800 °C wesentlich höhere Diffusionsströme als die anderen Metalle.....	88
<b>Abbildung 5-38:</b> Kosten pro Liter und pro kWh Wasserstoff über der Temperatur bei einer Schichtdicke von 20 µm. Bezogen auf 7000 Betriebsstunden im Jahr. Die Kosten beruhen ausschließlich auf dem Materialpreis des jeweils eingesetzten Metalls.....	89
<b>Abbildung 5-39:</b> Ausschnitt aus Abbildung 5-38, von 700 °C bis 800 °C. Allein auf den Materialpreis der Tantalmembran bezogen, kostet bei 7000 Betriebsstunden im Jahr der Liter Wasserstoff in diesem Temperaturbereich weniger als 0,001 €-cent.....	89

- Abbildung 5-40:** Aufbau der entwickelten Membranbündel mit Filterbündel (Pos. 3) in  
Sammelbehälter (Pos. 2), Deckel der Sammelbehälter (Pos. 1; 4), Hüllrohr  
(Pos. 5), Spülrohr (Pos. 6) und Abzugsrohr (Pos. 7). .....92
- Abbildung 5-42: Gegenüberstellung der Gewinne für die verschiedenen  
Membranmaterialien bei der Kombination von Wasserstoffabtrennung mit der  
Wärme- und Stromerzeugung. Dabei sind vor allem nicht oxidiertes Tantal und  
Palladium sehr wirtschaftlich gegenüber einem Vergaserbetrieb ohne  
Wasserstoffabtrennung.....97