

aachen C. Matthias, T. Melin

Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Turmstr. 46, D-52056 Aachen
 Email: matthias@ivt-rwth-aachen.de

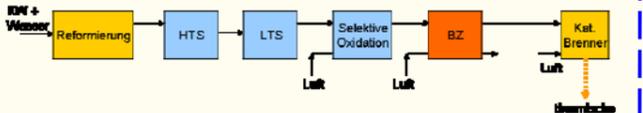
H. Beyer, J. Mathiak, A. Heinzl

Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Carl-Benz-Str. 201, D-47057 Duisburg
 Email: h.beyer@zbt-duisburg.de

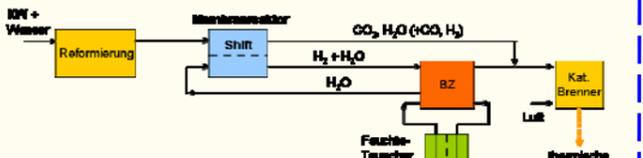
Membrantechnik im Bereich der H₂-Erzeugung

Verfahrenskonzepte zur Erzeugung eines brennstoffzellentauglichen Wasserstoffgases aus Biodiesel:

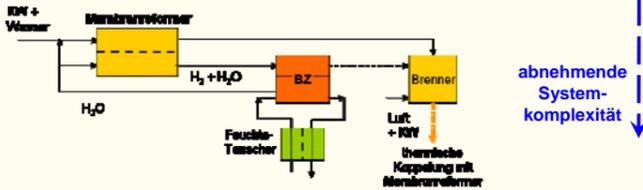
1. Chemische Gasreinigungsverfahren ohne Membrantechnik



2. Reformer mit Membran-Shiftreaktor



3. Membranreformer

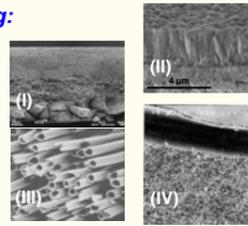


abnehmende Systemkomplexität ↓

Membranmaterialien zur H₂-Abtrennung:

1. Anorganische poröse Membranen:

- Silika-Membranen (I)
- Zeolith-Membranen (II)
- Kohlenstoffmembranen (III)



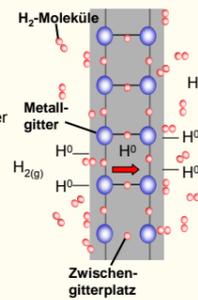
2. Anorganische dichte Membranen:

- Metallmembranen
 - Kompositmembranen mit poröser Stützschiicht (IV)
 - metallische Kompositmembranen (z.B. Pd/V/Pd)

! Anorganische dichte Membranen sind vielversprechend !

Wie funktioniert der Stofftransport von H₂ durch Metalle?

- Dissoziative Adsorption des Wasserstoffs auf der Membranoberfläche
- Lösung des atomaren Wasserstoffs im Metallgitter, Besetzung der Zwischengitterplätze
- Diffusion des atomaren Wasserstoffs durch das Metallgitter
- Desorption des Wasserstoffs unter Rekombination an der Membranoberfläche

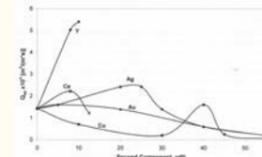


Jeder Teilschritte kann für den Stofffluss durch die Membran bestimmend sein. Bei großen Membrandicken und geringen Permeabilitäten ist die Festkörperdiffusion durch das Metallgitter der limitierende Prozess.

H₂-Permeationsraten durch Metalle und Legierungen:

Permeationsraten durch verschiedene Pd-Legierungen (Tabelle rechts):

δ = 25 μm, T = 350 °C, Δ p = 20,7 bar



Permeabilität von Wasserstoff durch Pd-Legierungen

Legierung [Gew.-%]	Permeationsrate [m ³ m ⁻² h ⁻¹]	Besonderheiten
Pd	51.1	Verprägrung
Pd-Ag 80/20	88.6	
Pd-Ag 77/23	89.3	Mischungslücke verschwindet bei Raumtemperatur
Pd-Ag 70/30	52.6	
Pd-Ag 48/52	4.7	
Pd-Au 95/5	54.7	
Pd-Au 90/10	45.3	
Pd-Au 70/30	21.9	
Pd-Au 45/55	4.7	
Pd/Cu 90/10	24.8	
Pd/Cu 70/30	4.3	
Pd/Cu 60/40	54.7	Phasenumwandlung von α zu β-Phase abgeschlossen
Pd/Cu 55/45	9	
Pd/Cu 45/55	0.4	
Pd 99.5/0.5	48.6	
Pd-Ni 90/10	9.7	
Pd-Ru 95/5	16.9	
Pd-Ce 92.3/7.7	80.6	
Pd-Ce 87.3/12.7	45.7	Können nicht reduzierte Oxidationschichten bilden
Pd-Y 99.4/0.6	179.6	
Pd-Y 99/1	193.7	

Permeationsraten von Wasserstoff durch metallische Kompositmembranen (Tabelle unten):

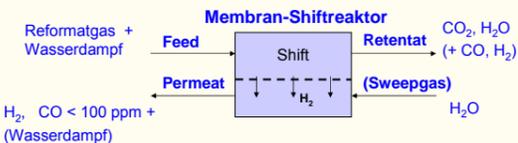
Membran	d [μm]	T [°C]	p _F [bar _{abs}]	p _P [bar _{abs}]	V _{H2} [m ³ /hm ²]
Pd/Ta/Pd	200	400	0,643	0	3,024
Pd/Nb/Pd	127	400	0,643	0	5,688
Pd/V/Pd	250	500	0,306	0	0,936
Pd/Ta/Pd	13	300	0,802	0,354	5,61
Pd/Ta/Pd	13	365	0,802	0,354	8,22
Pd/V/Pd	40	300	2,74	0,8	105,1

Problematisch: Zyklfestigkeit von V, Nb und Ta und intermetallische Diffusion bei hohen Temperaturen

Entwicklung eines Membran-Shiftreaktors

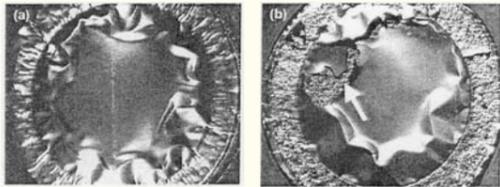
Der Membran-Shiftreaktor als Kombination aus chemischer CO-Konvertierung mit gleichzeitiger H₂-Abtrennung:

- H₂-Abtrennung aus Reformatgas ist mit metallischen Flachmembranen (z.B. V-Membranen beidseitig mit PdCu beschichtet) denkbar.
- Die Feedseite der Membraneinheit (Hochdruckseite) bildet den Reaktionsraum für die Wassergas-Shiftreaktion: CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂
- Gleichgewichtslage der WGS-Reaktion wird durch die Abtrennung des Wasserstoffs günstig beeinflusst.



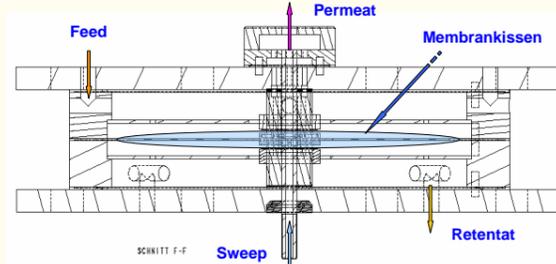
Anforderungen an die Membranen:

- Betriebstemperatur ~ 300 °C
- Betriebsdruck: Feedseite ~ 6 bar_{abs}, Permeatseite ~ 1 bar_{abs}
- Gase: CO, CO₂, H₂O, H₂, ...

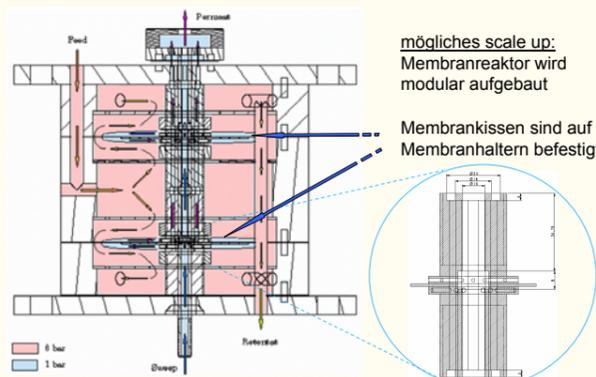


Problematisch: Membranquellung unter H₂-Atmosphäre kann zum Reißen der Membranen führen

Innovatives Membranreaktordesign:



1-Kissenmodul: Membranreaktor im Labormaßstab



mögliches scale up: Membranreaktor wird modular aufgebaut

Membrankissen sind auf Membranhalter befestigt

Innovationspotential des Membran-Shiftreaktors:

- Verwendung neuer plastischer Materialien als Dicht- und Verbindungselemente zur Membranintegration in den Shiftreaktor (Hochtemperaturklebstoffe, z.B. Polyimide)
- Einsatz von kostengünstigen metallischen Flachmembranen
- Sweepgas auf der Permeatseite vorgesehen
 - ⇒ Erhöhung der Triebkraft:
 - ⇒ niedrigerer Feeddruck bedeutet geringere Membranquellung
 - ⇒ Kombination mit Dampfpreformierung bei geringen Drücken

Fazit: Membran-Shiftreaktor

Vorteile:

- Membran-Shiftreaktor verspricht die Erzeugung von hochreinem Wasserstoffgas
- Membranmodul ermöglicht Wärmeintegration im Gesamtsystem
- Membrantrennprozess nutzt vorhandene Triebkräfte
- WGS-Reaktion wird günstig beeinflusst
- APU- Systemkomplexität wird verringert (weniger Prozessschritte bedeutet geringeren Regelungsaufwand, kleineres Bauvolumen und Gesamtgewicht)

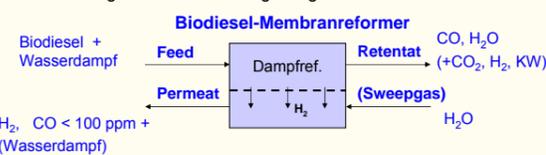
Kritische Aspekte:

- Verprägrung der Membranen und Membranquellung
- geringe Zyklfestigkeit der Membranen
- Intermetallische Diffusion bei zu hohen Temperaturen > 400 °C
- Pd-"Gifte" beeinflussen Flussleistung (z.B. CO) der Membranen
- Hohe Edelmetallpreise (v.a. bei Pd oder Pd-Legierungen)

Entwicklung eines Membranreformers

Biodiesel-Membranreformer als Kombination der Dampfpreformierung mit gleichzeitiger H₂-Abtrennung:

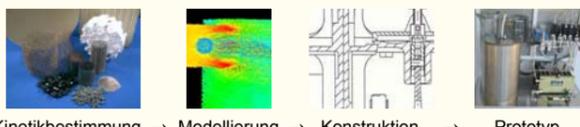
- Gasprozessor besteht nur noch aus einem Reaktor
- Feedseite der Membraneinheit bildet den Reaktionsraum für die Dampfpreformierungs-Reaktion: KW + H₂O ↔ CO + H₂
- Gleichgewichtslage der Dampfpreformierungs-Reaktion wird durch die Abtrennung des Wasserstoffs günstig beeinflusst.



Anforderungen an die Membranen:

- Betriebstemperatur > 450 °C
- Betriebsdruck: Feedseite 8 – 10 bar_{abs}, Permeatseite ~ 1 bar_{abs}
- Gase: CO, CO₂, H₂O, H₂, Kohlenwasserstoffe
- Kohlenstoffablagerungen

iterative Reformerentwicklung am ZBT



Kinetikbestimmung → Modellierung → Konstruktion → Prototyp

Membranstruktur und Membranintegration in die Reformereinheit

- kostengünstige Membran bedeutet geringer Edelmetalleinsatz
 - ⇒ sehr dünne aktive Trennschicht (Pd / Pd-Legierung) auf poröser Trägerstruktur notwendig
 - ⇒ dünne aktive Trennschicht führt zu hohen Flussleistungen und geringem Membranflächenbedarf
- Stand der Technik ist eine keramische Trägerstruktur mit Pd-Beschichtung
 - ⇒ Nachteil: Unterschiedliche Membranmaterialien weisen verschiedene Materialeigenschaften auf (z.B. Wärmeausdehnungskoeffizient). Dies geht zu Lasten der Membranstabilität.
- Alternativ: Sintermetalle können als poröse Träger eingesetzt werden.
 - ⇒ Kompositmembran aus Sintermetallschicht und aktiver Trennschicht erfordert Diffusionssperre bei Temperaturen > 400°C.
 - ⇒ Abscheidung einer dünnen und gleichzeitig gasdichten Trennschicht auf der Stützstruktur ist schwierig.
- Sintermetall können als Platten oder Rohre gefertigt werden.
- Dichtung und Integration der Kompositmembran in den Reformer theoretisch durch verschweißen realisierbar.

Abbildung rechts: Sintermetalle der Firma GKN



Innovationspotential des Membranreformers:

- Wasserdampfpreformierung von Biodiesel (entscheidend ist dabei die homogene Gemischbildung von Wasser und Diesel)
- Höhere Reformerrumsatzgrade durch selektive H₂-Abtrennung
- einfache Membranintegration in den Reformer bei Verwendung von Sintermetallrohren als poröse Trägerstrukturen
- niedrigere Reformer-Betriebstemperaturen möglich

Fazit: Membranreformer

Vorteile:

- Membranreformer verspricht die Erzeugung von hochreinem Wasserstoffgas.
- Membrantrennprozess nutzt vorhandene Triebkräfte
- Reformertemperatur kann gesenkt werden, was zu einer höheren Lebensdauer der Reformerbauteile führt.
- APU- Systemkomplexität wird auf ein Minimum reduziert (noch weniger Regelungsaufwand, kleineres Bauvolumen und Gesamtgewicht).

Kritische Aspekte:

- Intermetallische Diffusion muss durch Diffusionssperre bei Kompositmembranen unterbunden werden.
- Pd-"Gifte" beeinflussen Flussleistung (z.B. CO) der Membranen.
- Kohlenstoffablagerungen auf der Membran müssen verhindert werden