

Schlußbericht

**Membranreaktor für die heterogen katalysierte Dehydrierung
von Propan zu Propen auf der Basis von Sintermetall-
Verbundmembranen**

gefördert vom BMBF
Förderkennzeichen 03C0317

Laufzeit: 01.02.2001 – 31.07.2004

PD Dr.-Ing. Roland Dittmeyer
Dr. Yan Huang

Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.
Frankfurt am Main

21. April 2005

INHALTSVERZEICHNIS

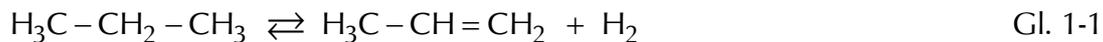
1	Aufgabenstellung	4
1.1	Stand der Wissenschaft und Technik.....	5
1.1.1	Fachliteratur	5
1.1.2	Patente.....	6
1.1.3	Eigene Vorarbeiten	6
1.1.3.1	Membranpräparation	7
1.1.3.2	Reaktionskinetik	9
1.1.3.3	Verfahrenssimulation.....	9
2	Projektziele.....	10
3	Zusammenarbeit der Projektpartner	10
4	Ergebnisse.....	11
4.1	Membranpräparation	11
4.1.1	Asymmetrische Sintermetallrohre.....	12
4.1.2	Diffusionssperrschichten.....	14
4.1.3	Beschichtung mit Palladium und Palladium-Legierungen.....	18
4.1.3.1	Thermisches Spritzen	18
4.1.3.2	Magnetron Sputtern	20
4.1.3.3	Electroless Plating.....	21
4.2	Beständigkeit der asymmetrischen Sintermetallrohre gegen die Prozeßatmosphäre der PDH	38
4.2.1	Aufkohlung und Metal Dusting.....	38
4.2.2	Versuchsdurchführung	40
4.2.3	Ergebnisse	41
4.3	Metalldiffusion zwischen Palladiumschicht und Sintermetallträger	49
4.3.1	Versuchsdurchführung	49
4.3.2	Ergebnisse	49
4.4	Permeationsverhalten der mit Palladium beschichteten Membranen	53
4.4.1	Versuchsanlage für Membranen mit 10mm Außendurchmesser.....	53
4.4.2	Versuchsanlage für Membranen mit 16-18mm Außendurchmesser.....	57
4.4.3	Aufrechterhaltung der Triebkraft für die Wasserstoffpermeation.....	59
4.4.4	Palladiumschichten durch Thermisches Spritzen	61
4.4.5	Palladiumschichten durch Magnetron Sputtern	63
4.4.6	Palladiumschichten durch Electroless Plating	64
4.4.6.1	Palladium auf thermisch gespritztem YSZ.....	64
4.4.6.2	Palladium auf gesputtertem ZrO_2	65
4.4.6.3	Palladium auf pulvergesspritztem TiO_2	68
4.4.6.4	Einfluß der Aktivierung der zu beschichtenden Trägeroberfläche.....	70
4.4.6.5	Membranrohre für technische Laborversuche	72
4.4.7	Palladium/Kupfer auf MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3	74

4.5	Katalytische Aktivität der Palladiumschichten für die PDH	74
4.6	Simulation des Membranreaktorverfahrens	79
5	Gesamtbewertung und Ausblick.....	79
6	Verwertung der Projektergebnisse	80
7	Veröffentlichungen und Patente	81
8	Bekannt gewordene Fortschritte an anderen Stellen.....	82
9	Literatur.....	85

1 Aufgabenstellung

Propen wird industriell überwiegend zusammen mit Ethen in thermischen oder katalytischen Spaltanlagen aus Naphtha oder Erdgas hergestellt (*thermische Spaltanlagen auf Basis von Naphtha oder Erdgas-stämmigem Ethan, Fluid Catalytic Cracking FCC*). Die Herstellkapazität betrug 1997 weltweit 38Mio.t/a, im Jahr 1999 wurde für 2001 ein Anstieg auf 49Mio.t/a vorhergesagt [1]. In der Literatur wird heute ein weltweiter Verbrauch von Propen im Jahr 2001 von 50.2Mio.t/a genannt [2]. Die Nachfrage nach Propen wächst dabei schon seit längerem schneller als die nach Ethen: so lag der durchschnittliche Zuwachs für Propen zwischen 1990 und 2000 bei 5.7% p.a. gegenüber 4.7% p.a. für Ethen. Für den Zeitraum 2000–2001 wird mit einem Verbrauchswachstum von Propen in Höhe von 5.3% p.a. gerechnet, woraus für 2010 ein prognostizierter weltweiter Verbrauch von 80Mio.t/a resultiert [3].

Da nur begrenzte Möglichkeiten bestehen, die Produktausbeute der Spaltanlagen zugunsten von Propen zu verschieben, und weil neue, sehr große Anlagen im Nahen/Mittleren Osten überwiegend Erdgas als Rohstoffbasis nutzen, bei dem vergleichsweise wenig Propen anfällt, gewinnt die *gezielte* Herstellung von Propen weltweit an Bedeutung, v.a. durch heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan (PDH, s. Gl. 1-1). 1999 ging man davon aus, daß der Anteil der PDH am Gesamtaufkommen von Propen, der 1997 noch bei 1% lag (PDH und Methathese von Ethen), bis zum Jahr 2001 auf etwa 8% ansteigen würde [1]. In [2] wird für das Jahr 2001 allerdings nur ein tatsächlicher Anteil der PDH von etwa 2% genannt; in absoluten Zahlen sind dies etwa 1Mio.t/a.



Verschiedene PDH-Verfahren befinden sich auf dem Markt. Die wichtigsten Anbieter sind UOP (Oleflex), Air Products/Houdry (Catofin), Uhde/Phillips Petroleum (STAR) sowie Linde (PDH). Weltweit arbeiten heute 5 Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 1.25Mio.t/a nach dem Oleflex-Verfahren [4]. Hinzu kommen 2 Catofin-Anlagen mit insgesamt 675.000t/a, darunter die derzeit größte PDH-Anlage weltweit in Al Jubail/Saudi Arabien mit einer Kapazität von 450.000t/a [5]. Die größte Oleflex-Anlage (350.000t/a) ging im März 2004 in Tarragona/Spanien in Betrieb. Die Gesamtkapazität der PDH hat damit inzwischen knapp 2Mio.t/a bzw. etwa 3–3.5 % des Gesamtaufkommens von Propen erreicht.

Ein wesentliches Problem aller konventionellen PDH-Verfahren ist die geringe Ausbeute an Propen im Reaktor, die sich aus der ungünstigen Gleichgewichtslage der Reaktion ergibt und unter den üblichen Reaktionsbedingungen (1–5bar, 550–750°C) maximal 30–50% erreicht. Dies bedingt einen hohen apparativen und energetischen Aufwand für die Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Propans und verursacht zusammen mit der durch Kohlenstoffablagerungen erzwungenen zyklischen Regenerierung der Katalysatoren relativ hohe Verfahrenskosten, verglichen mit der etablierten Propenerzeugung in Crackern. Wird die Temperatur erhöht, steigt zwar der Gleichgewichtsumsatzgrad, allerdings werden unerwünschte Nebenreaktionen stark begünstigt, so daß die Selektivität der Reaktion zu Propen zurückgeht.

Zur Erhöhung des Propan-Umsatzgrades und der Propen-Ausbeute wurde neben der oxidativen Dehydrierung u.a. auch der Einsatz wasserstoffpermeabler Membranen vorgeschlagen, mit deren Hilfe der gebildete Wasserstoff selektiv aus der Reaktionszone entfernt wird (*Membranreaktor*). Hierdurch wird die Rückreaktion des Propens unterdrückt. Bei Entfernung des gesamten Wasserstoffes wäre aus dieser Sicht theoretisch ein

vollständiger Propanumsatz erreichbar. Membranreaktoren dieses Typs wurden auch für andere Dehydrierungsreaktionen und für die Erzeugung von hochreinem Wasserstoff durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation von Methan vorgeschlagen und im Labormaßstab auch experimentell untersucht: Arbeiten zur Dehydrierung von Propan in Membranreaktoren sind in [6-10] beschrieben, dabei wurden auch poröse Membranen zur Abtrennung des Wasserstoffs eingesetzt. Eine Übersicht der Arbeiten zu Reaktoren mit metallischen Membranen ist in [11] zu finden; bezüglich des Gesamtgebietes katalytischer Membranreaktoren sei auf [12] verwiesen.

1.1 Stand der Wissenschaft und Technik

1.1.1 Fachliteratur

Metall/Träger-Verbundmembranen zur Abtrennung von Wasserstoff werden an verschiedenen Stellen weltweit entwickelt, da dieser Membrantyp im Hinblick auf Selektivität und Permeation (bzw. Kosten) einen günstigen Kompromiß verspricht. Die meisten Arbeiten in der Literatur beschäftigen sich dabei mit Metallschichten auf asymmetrischen porösen Keramikträgern (z.B. Aluminiumoxid). Dies hat mehrere Gründe: zum einen sind keramische Membranen im Gegensatz zu metallischen Membranen heute bis zu Porengrößen um 5nm und darunter in guter Qualität kommerziell erhältlich (asymmetrischer Aufbau, hohe Porosität, geringer Transportwiderstand, enge Porengrößenverteilung). Zum anderen ist bei keramischen Trägern im Gegensatz zu Metallen keine Verringerung der Wasserstoffpermeabilität mit der Zeit durch intermetallische Diffusion zwischen Träger und Membranschicht zu befürchten. Diese gewinnt im Bereich oberhalb der Tamman-Temperatur (etwa halbe Schmelztemperatur) der am Verbund beteiligten Metalle entscheidend an Bedeutung und führt zum Verlust von Palladium in den metallischen Träger bzw. zu einer Legierungsbildung in der Membranschicht, die deren Wasserstoffpermeabilität allmählich herabsetzt. Metalle weisen gegenüber keramischen Werkstoffen andererseits aber – vor allem in Bezug auf die Fertigung von stark beanspruchten Reaktorbauteilen – Vorteile auf, so daß sich verschiedene Forschungsgruppen mit diesem Trägertyp beschäftigt haben. Dabei wurden unterschiedliche Konzepte verfolgt, z.B. die Beschichtung poröser Träger durch Sputtern [13] und stromlose oder galvanische naßchemische Abscheideverfahren [14-18], bzw. die Laminierung dünner Metallfolien auf porösen Stützstrukturen [19]. Für Anwendungen oberhalb der Tamman-Temperatur (Edelstahl 550–560 °C, Pd 640 °C) wurden zusätzlich nichtmetallische Zwischenschichten zur Unterbindung der intermetallischen Diffusion vorgeschlagen [20-22].

Für keramik- oder metallgetragene Verbundmembranen auf der Basis von Palladium und Palladiumlegierungen lag die publizierte Wasserstoffpermeation zu Projektbeginn je nach Membranmaterial, Schichtdicke, Struktur des Trägers, Präparationsverfahren und Untersuchungsbedingungen bei $1-8\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ [17,18,23-24]. Durch Simulationsrechnungen war u.a. in eigenen Vorarbeiten nachgewiesen worden, daß dies für die Anwendung in einem Membranreaktor zur PDH bei Verfügbarkeit eines genügend aktiven Katalysators ausreichend sein sollte, um eine deutliche Ausbeutesteigerung zu erzielen (vgl. Abb. 4).

Metallische Membranen waren erhältlich bis herab zu Porengrößen um 0.5–1µm, zum Teil auch mit asymmetrischem Aufbau, um eine hohe Porosität und damit hohe Durchflußraten zu erzielen. Diese Membranen hatten allerdings oft größere Fehlstellen. Die hiermit verbundenen Probleme bei der Erzeugung nur wenige µm dicker, fest haftender und fehlstellenfreier Schichten aus wasserstoffselektiven Metallen waren noch nicht als gelöst zu betrachten. Dies galt vor allem für die Reproduzierbarkeit der Herstellung, ein wichtiges Kriterium für eine Serienfertigung. Zudem war noch zu wenig über

die Langzeitstabilität der Membranen, insbesondere unter industriellen Verfahrensbedingungen, und über die geeignete Gestaltung eines technischen Membranreaktors ausgehend von porösen Rohren (mechanische Eigenschaften, Anschlußtechnik, Anordnung der Membranrohre und des Katalysators, Wärmeeintrag) bekannt, da kommerzielle Anwendungen bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Herstellung von Reinstwasserstoff) fehlten.

1.1.2 Patente

Bereits aus dem Jahr 1966 datiert ein Patent von Pfefferle [25], in dem ein Verfahren zur Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, unterstützt durch wasserstoffpermeable Palladiummembranen, beschrieben wird. Dieses Patent beinhaltet auch die Verfahrensvariante der Oxidation des übergetretenen Wasserstoffs zur Bereitstellung der Dehydrierungswärme. Eine ähnliche Anwendung wurde kurze Zeit später in einem Patent von Gryaznov [26] vorgestellt. In einem weiteren Patent beschreibt Bitter [27] verschiedene grundsätzliche Anordnungen von Membranreaktoren, darin eingeschlossen hybride Reaktoren bestehend aus einer Hintereinanderschaltung von konventionellem katalytischen Reaktor und Membranmodul bzw. Membranreaktor.

Dies, zusammen mit einer Vielzahl von wissenschaftlichen Publikationen, bedeutete zu Beginn des Vorhabens, daß für das verfolgte *grundsätzliche* Verfahrenskonzept weder Schutzrechte bestehen, noch solche beantragt werden können.

Verschiedene Typen wasserstoffpermeabler metallischer Membranen aus unterschiedlichen Materialien, insbesondere aber Palladiumlegierungen, sowie deren Herstellung nach verschiedenen Verfahren, waren zu Projektbeginn ebenfalls bereits durch Patente geschützt. Hierin eingeschlossen sind auch Kompositmembranen auf Basis keramischer (Collins und Way, [23,28]) und metallischer Träger (Makrides et al., [29], Buxbaum, [30,31]) sowie metallischer Träger mit bestimmten Zwischenschichten zur Unterbindung der intermetallischen Diffusion (Edlund, [20], Edlund und Friesen, [21], Mardilovich et al., [22]). Die Mehrzahl der Patente betraf allerdings naßchemische Herstellungsverfahren, so daß bei Entwicklung alternativer Verfahren (z.B. thermisches Spritzen, CVD/PVD¹) – sofern diese zu verbesserten Membraneigenschaften (Permeation, Trennfaktor, Langzeitstabilität, Kosten, etc.) führen – durchaus noch Patentanmeldungen möglich waren.

Da trotz der genannten frühen Patente bei Projektbeginn keine technische Umsetzung von Membranreaktorverfahren bekannt geworden war, war auch die Anwendung der Membranen in einem Membranreaktorverfahren zur Dehydrierung von Propan grundsätzlich noch patentfähig, wenn diesbezüglich eine Verbesserung des Standes der Technik, etwa durch erfolgreiche Experimente im technischen Labormaßstab nachgewiesen werden könnte. Diese Zielsetzung wurde im beantragten Verbundprojekt verfolgt.

1.1.3 Eigene Vorarbeiten

Vorarbeiten zur Präparation der Verbundmembranen waren vom Karl-Winnacker-Institut (KWI) und dem Lehrstuhl für Technische Chemie I der Universität Erlangen (heute Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, CRT) sowie GKN Sinter Metals (Sintermetall-Trägerrohre) durchgeführt worden. Mit der kinetischen Modellierung der Propan-

¹ CVD: Chemical Vapor Deposition, PVD: Physical Vapor Deposition

dehydrierung sowie der Verfahrenssimulation hatten sich CRT, KWI und Linde Verfahrenstechnik und Anlagenbau (heute Linde Engineering, LE) im Rahmen einer Kooperation bereits beschäftigt.

1.1.3.1 Membranpräparation

Basierend auf Literaturangaben [23] und eigenen Erfahrungen war beim KWI ein naßchemisches Beschichtungsverfahren für Palladium (electroless plating, ELP) auf keramischen Membranen (α - Al_2O_3 , 100nm Porengröße der Deckschicht) ausgearbeitet worden, das zu brauchbaren Verbundmembranen führte. Die anhand von REM-Aufnahmen ermittelte Schichtdicke dieser Membranen betrug ca. 2–5 μm (s. Abb. 1 links). Die erzielten H_2/N_2 -Trennfaktoren (Einzelgaspermeation) erreichten Werte über 300, bei einer Wasserstoffpermeation von $4\text{--}5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ($3.2\text{--}4.1 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) im Temperaturbereich 400–600°C. Abb. 3 zeigt hierzu den Temperaturverlauf der Wasserstoffpermeation.

Die Membranen waren hinsichtlich der Temperaturstabilität für 100h bei 620°C unter Luftatmosphäre getestet worden. In diesem Zeitraum konnten keine erkennbaren Veränderungen hinsichtlich der Morphologie, der Dichtheit und der Haftung der Schichten beobachtet werden. Weiterhin war mit der Übertragung der Präparationsvorschrift auf asymmetrische Sintermetallrohre (GKN Sinter Metals) begonnen worden; alternative Verfahren zur Beschichtung waren im Rahmen orientierender Experimente untersucht worden. Dabei handelte es sich um die galvanische Abscheidung von Pd aus wässriger Lösung, PVD bzw. CVD von Pd und von alternativen Metallen (Ta) sowie um thermische Spritzverfahren für Pd. Die CVD-Untersuchungen waren von CRT durchgeführt worden, die Arbeiten zur PVD am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung IFW Dresden, die Untersuchungen zum thermischen Spritzen am Anwendungs- und Technologiezentrum ATZ EVUS, Abt. Hochleistungswerkstoffe und Kurzpulslasertechnik, Vilseck (heute: ATZ Entwicklungszentrum).

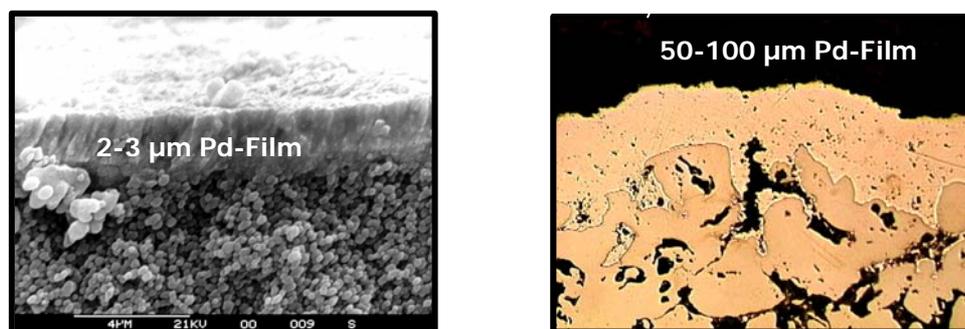


Abb. 1. Links: REM-Aufnahme (Querschnitt) einer Pd/ Al_2O_3 -Verbundmembran präpariert durch stromlose Abscheidung. Rechts: Schliffbild einer mittels HVOF² hergestellten Pd/Sintermetall-Membran.

Mittels naßchemischer Beschichtung waren dabei vielversprechende Pd-Schichten erreicht worden, die allerdings noch nicht dieselbe Qualität wie auf den Al_2O_3 -Trägern besaßen. Auch die Reproduzierbarkeit der Herstellung war noch nicht zufriedenstellend. Es waren im allgemeinen noch zu viele Fehlstellen zu beobachten, was zu einer geringeren Trennselektivität führte, erkennbar an der gegenüber den Al_2O_3 -basierten Membranen höheren N_2 -Permeationsrate in Abb. 3 (Dreiecksymbole). Die Abbildung zeigt aber be-

² High Velocity Oxy Fuel (Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen)

reits eine deutliche Verbesserung zwischen sintermetallbasierten Verbundmembranen der ersten Generation (zweistufige galvanische und stromlose Abscheidung) und der zweiten Generation (stromlose Abscheidung), die auf eine Verringerung der Zahl der Fehlstellen zurückzuführen war.

Mit PVD- (Pd, Ta) und CVD-Verfahren (Pd) konnten in den ersten Versuchen zwar Metallschichten auf dem Sintermetall erreicht werden, die jedoch noch nicht die erwünschte geschlossene Schichtstruktur aufwiesen. Dies äußerte sich in einer vergleichsweise hohen Stickstoffpermeabilität (s. Abb. 3). Im Gegensatz hierzu war es mit HVOF bereits gelungen, ausreichend gasdichte Palladiumschichten zu erzeugen, allerdings bei erheblich größerer Schichtdicke (50–100µm), da ein vergleichsweise grobes Ausgangspulver im Korngrößenbereich bis 45µm (Standardprodukt) eingesetzt werden mußte.

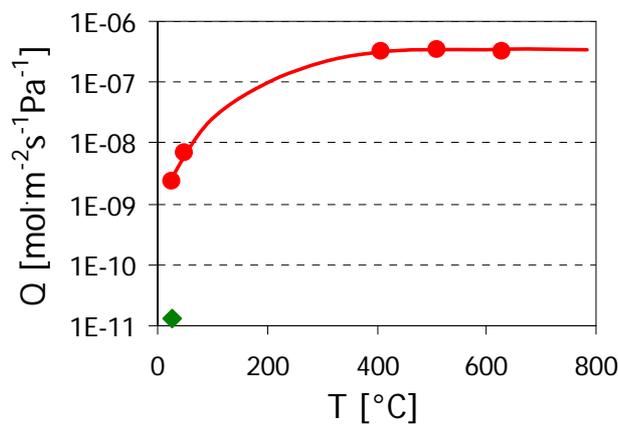


Abb. 2. H₂-Permeation einer Pd/Al₂O₃-Verbundmembran als Funktion der Temperatur (Kreissymbole). N₂-Permeation bei Raumtemperatur (Rautensymbol). Der Vergleich liefert einen Trennfaktor für H₂/N₂ bei Raumtemperatur von etwa 300.

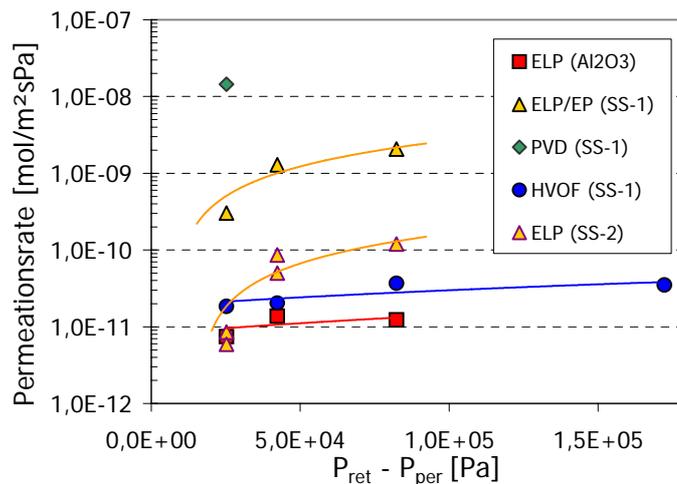


Abb. 3. N₂-Permeation von Pd-Verbundmembranen verschiedener Herstellung bei Raumtemperatur als Funktion des Differenzdrucks (Dichtheitstest). ELP = electroless plating. EP = electroplating. SS = stainless steel. 1 = erste Generation, 2 = zweite Generation.

1.1.3.2 Reaktionskinetik

Von CRT und KWI waren im Auftrag von LE kinetische Untersuchungen zur PDH an einem konventionellen Cr_2O_3 -basierten Katalysator durchgeführt worden. Basierend auf den erhaltenen Daten war ein kinetisches Modell entwickelt worden, das die Umsetzungsgeschwindigkeit von Propan und die Bildungsgeschwindigkeiten von Propen und Wasserstoff am frischen Katalysator unter Berücksichtigung von Stofftransportlimitierungen wiedergeben konnte. Ansätze für die Beschreibung der Nebenproduktbildung (Methan, Ethan, Ethen) und der Desaktivierungskinetik waren auf der zur Verfügung stehenden begrenzten experimentellen Grundlage ebenfalls ausgearbeitet worden.

1.1.3.3 Verfahrenssimulation

Unter Zugrundelegung des ermittelten kinetischen Modells hatten CRT und KWI im Auftrag von LE Simulationsrechnungen für einen technischen Rohrreaktor sowie einen hypothetischen Membranreaktor durchgeführt. Es ergab sich, daß im Membranreaktor unter den Bedingungen des konventionellen Verfahrens mit einer Steigerung des Propanumsatzgrades von 32% auf bis zu 48% gerechnet werden konnte, allerdings war hierzu sowohl eine hohe H_2 -Permeationsrate (ca. $3\mu\text{m}$ dünne Membranschicht mit hoher H_2 -Permeabilität, 3mm Wandstärke des Trägers) als auch ein sehr aktiver Katalysator erforderlich. Abb. 4 zeigt exemplarisch einige dieser Simulationsergebnisse.

Bei der Wahl der Verfahrensbedingungen war vom konventionellen technischen Verfahren ausgegangen worden. Da im allgemeinen nicht zu erwarten ist, daß Membranreaktorverfahren und konventionelles Verfahren in Bezug auf die optimalen Verfahrensbedingungen übereinstimmen, wurden – eine Optimierung der Verfahrensbedingungen vorausgesetzt – auch höhere Propenausbeuten für möglich gehalten.

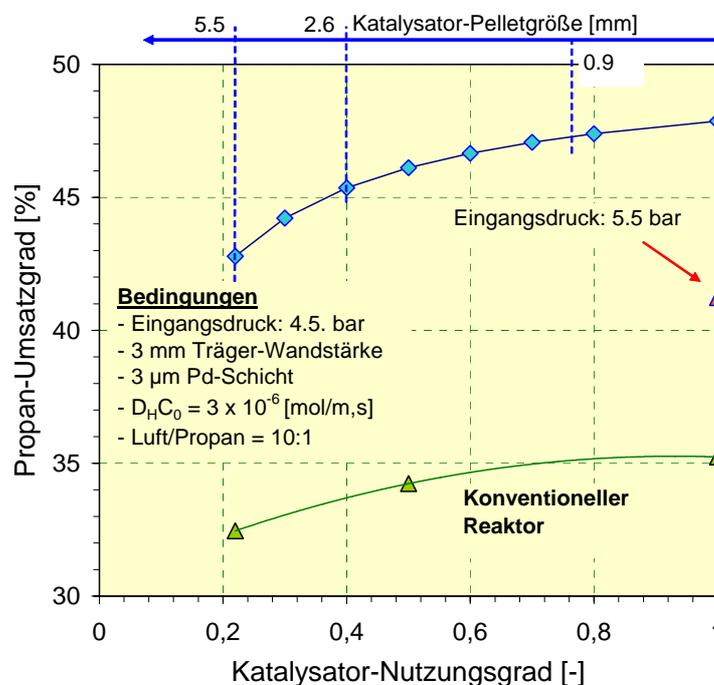


Abb. 4. Berechneter Propanumsatzgrad im Membranreaktor und im konventionellen Rohrreaktor (beide: $L = 6\text{m}$, $\phi = 14\text{cm}$) als Funktion des Katalysator-Nutzungsgrades. Bedingungen: $T = 580^\circ\text{C}$, $p = 4.5/1.3\text{bar}$, $\text{GHSV} = 1000\text{h}^{-1}$, Membranreaktor: H_2 -Oxidation auf der Permeatseite.

2 Projektziele

Vor diesem Hintergrund bestanden die wesentlichen Forschungsziele des Vorhabens darin:

- a) asymmetrische poröse Sintermetallrohre mit dünnen, gasdichten Metallschichten aus Pd bzw. Pd-Legierungen zu versehen, um die gewünschte hohe Flußdichte und Trennselektivität für Wasserstoff zu erreichen und gleichzeitig die für den Einsatz in einem industriellen Verfahren notwendigen Festigkeitseigenschaften zu garantieren,
- b) die Membranen in Experimenten im Labor- und Technikumsmaßstab detailliert zu untersuchen und so eine verlässliche experimentelle Grundlage für die Konzeption des Membranreaktor-Verfahrens zu schaffen.

Als eine der Voraussetzungen für die Langzeitstabilität der Membranen bei hoher Temperatur unter Wasserstoffatmosphäre galt es, geeignete Verfahren zur Präparation poröser keramischer Zwischenschichten auf den Sintermetall-Trägerrohren zu finden, wobei der Zwischenschicht neben ihrer Barrierefunktion gegen die Diffusion der Membranbestandteile in den metallischen Träger und umgekehrt auch die Funktion einer Modifizierung der Trägeroberfläche zur leichteren defektfreien Beschichtung mit dünnen Membranschichten zukam.

Ein weiteres Ziel des Vorhabens war es, die Kinetik der PDH an einem aussichtsreichen Katalysator im konventionellen Betrieb und im Membranreaktor experimentell zu untersuchen und basierend auf den Ergebnissen ein dynamisches kinetisches Modell für das Membranreaktorverfahren auszuarbeiten, das für detaillierte Simulationsrechnungen zur Beurteilung des Potentials eines großtechnischen Membranreaktors herangezogen werden kann.

3 Zusammenarbeit der Projektpartner

Gemäß der beschriebenen Zielsetzung war der Arbeitsplan auf eine Kooperation von Partnern mit spezieller Kompetenz in den Bereichen *Membranherstellung und -charakterisierung, Beschichtungstechnologien, Katalyse, Reaktionstechnik* und *Verfahrenstechnik* ausgerichtet. Die Partner und deren Aufgabenstellung waren:

- a) Linde Engineering (LE), Höllriegelskreuth (Verfahrenstechnik, Koordinator)

LE übernahm die Projektkoordination und war als Anwender für die Bewertung der technologischen Umsetzbarkeit des Membranreaktor-Konzeptes zuständig. Hierzu wurden technische Laborversuche an verschiedenen, in Betracht gezogenen PDH-Katalysatoren durchgeführt, nach dem scale-up der Membranpräparation darüber hinaus auch Experimente zur Wasserstoffpermeation und zum Membranreaktorbetrieb.

- b) GKN Sinter Metals, Radevormwald (Sintermetallträger, Beschichtung)

GKN fertigte die asymmetrischen porösen Sintermetall-Trägerrohre für die Membranpräparation aus verschiedenen Materialien (1.4404, 1.4841, Inconel 625). Eine weitere Aufgabe betraf die Realisierung eines dichten Übergangs vom porösen Trägerrohr auf massive Anschlußrohre an beiden Enden. Dies ist für einen zuverlässigen, leckagefreien Anschluß in einem Modul oder Reaktor notwendig. Darüber hinaus war GKN für die Beschichtung der Sintermetall-Trägerrohre mit einer feinporösen

TiO₂-Schicht durch Naßpulverspritzen zuständig (eine der betrachteten Varianten für die keramische Diffusionssperrschicht).

c) EUROMAT, Heinsberg (Beschichtung)

EUROMAT übernahm die Beschichtung der Sintermetall-Trägerrohre mit porösen keramischen Diffusionssperrschichten aus Al₂O₃, ZrO₂ und mit 7% Y₂O₃ teilstabilisiertem ZrO₂ (YSZ) durch thermisches Spritzen (APS³, Al₂O₃ und YSZ) sowie Sputtern (MS⁴, Al₂O₃ und ZrO₂). Zudem wurden thermische Spritzverfahren (APS, HVOF) und MS zur Herstellung dünner Schichten aus Pd bzw. Pd/Ag (70/30) auf den keramischen Diffusionssperrschichten erprobt. Diese Verfahren kamen als mögliche Alternativen zur chemisch-reduktiven Abscheidung von Pd aus der Lösung zum Einsatz.

d) DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut (KWI), Frankfurt am Main (Beschichtung, Charakterisierung der Membranen, Reaktionstechnik)

KWI übernahm die Präparation dünner Schichten von Pd, Pd/Ag und Pd/Cu auf den im Projekt entwickelten metallischen Trägern bzw. Diffusionssperrschichten durch chemisches Plattieren (electroless plating, ELP) sowie zu Vergleichszwecken auch auf keramischen Rohrmembranen (α -Al₂O₃). Weiterhin wurde die Hauptlast der Membrancharakterisierung getragen (Trägerrohre, Diffusionssperrschichten, Pd-, Pd/Ag- und Pd/Cu-Schichten) und umfangreiche Permeationsversuche, Experimente zur Langzeitbeständigkeit der Sintermetallträger gegenüber aufkohlenden Atmosphären, zur intermetallischen Diffusion in Inertgas- und Wasserstoffatmosphäre und zur katalytischen Aktivität der abgeschiedenen Palladiumschichten durchgeführt.

e) Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT), Erlangen (Katalyse, Reaktionstechnik)

Der Lehrstuhl für CRT war zuständig für die Untersuchung der Reaktionskinetik der PDH mit dem Ziel, ein dynamisches kinetisches Modell der PDH in einem Membranreaktor zu entwickeln, das sowohl die Dehydrierphase als auch die Koksabbrandphase zur Regenerierung des Katalysators beschreibt. Hierzu wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen und Simulationsrechnungen durchgeführt.

4 Ergebnisse

Im folgenden werden die Projektergebnisse detailliert beschrieben, wobei eine Konzentration auf die Arbeitspakete erfolgt, die am KWI durchgeführt wurden. Auch die für das Verständnis wichtigen Ergebnisse der Projektpartner werden im Zusammenhang erläutert; bezüglich der Einzelheiten sei jedoch auf die Schlußberichte der betreffenden Partner verwiesen.

4.1 Membranpräparation

Die Membranpräparation basierend auf porösen Sintermetallträgern beinhaltete folgende drei Stufen:

- a) Herstellung asymmetrischer Sintermetallrohre mit der feinporösen Schicht auf der Rohraußenseite

³ Atmosphärisches Plasmaspritzen

⁴ Magnetron Sputtern

- b) Erzeugung von porösen, gut haftenden keramischen Diffusionssperrschichten auf der feinporösen Deckschicht der Rohre
- c) Fehlstellenfreie Beschichtung der Diffusionssperrschichten mit dünnen Pd- und Pd/Ag-Filmen

4.1.1 Asymmetrische Sintermetallrohre

Die benötigten Rohre wurde von GKN hergestellt. In der Anfangsphase des Vorhabens wurde entschieden, hierfür den Werkstoff 1.4841⁵ (310L) einzusetzen. Dieser Werkstoff wird auch im technischen PDH-Verfahren für die Reaktorrohre verwendet. Tests zum Verkokungsverhalten unter prozeßnahen Bedingungen ergaben jedoch Hinweise auf eine reduzierte Langzeitbeständigkeit der aus 1.4841 gefertigten porösen Rohre (vgl. Abb. 5) unter aufkohlenden Bedingungen im Vergleich zu massiven Rohrproben (Metal Dusting, vgl. Abschnitt 4.2). Aus diesem Grund wurde im Verlauf des Vorhabens Inconel 625⁶ als Grundmaterial für die Rohre erprobt. Die Herstellung asymmetrischer poröser Rohre aus Inconel 625 gelang jedoch wegen des veränderten Sinterverhaltens noch nicht zufriedenstellend: es kam zu Rißbildungen in der feinporösen Deckschicht, so daß weiterhin auf den Werkstoff 1.4841 zurückgegriffen werden mußte.

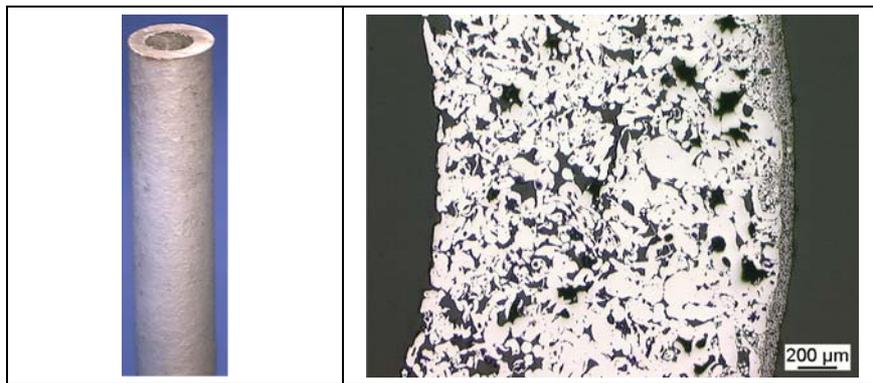


Abb. 5. Asymmetrische poröse Sintermetallrohre aus 1.4841. Links: lichtmikroskopische Aufnahme eines Rohres mit 10mm Außendurchmesser. Rechts: metallographischer Anschliff des Querschnitts.

Durch Optimierung des Sinterprozesses war es möglich, die Anfälligkeit der porösen Rohre für Metal Dusting zu verringern; Rohre der zweiten Charge erwiesen sich im betrachteten Zeitraum (bis zu 21 Zyklen) als beständig (vgl. Abschnitt 4.2), so daß die Untersuchungen zur PDH im Rahmen des Vorhabens damit ohne Metal Dusting Probleme durchgeführt werden konnten.

Hinsichtlich der Geometrie wurden in der Anfangsphase des Vorhabens poröse Filterrohre mit 10mm Außen- und 6mm Innendurchmesser (vgl. Abb. 5 links) als Grundkörper für die Beschichtung mit Diffusionssperrschichten bzw. in der Folge mit Palladium eingesetzt. Für die Untersuchung der Permeation wurden die Membranen auf eine Länge von 110mm geschnitten und in eine auf ganzer Länge beheizte Permeationszelle eingebaut. Die Abdichtung der Rohre gegen die Metallflansche der Permeationszelle erfolgte mit Hilfe von Graphitdichtungen, die der jeweiligen Untersuchungstemperatur ausgesetzt

⁵ Spezifikation: 24-26% Cr, 19-22% Ni, 1.5-2.5 % Si, 55-50% Fe

⁶ Spezifikation: ≤5% Fe, 20-23% Cr, ≥58% Ni, 8-10% Mo, 0.03-0.1% C

waren. Messungen der Stickstoffpermeation im Anwendungstemperaturbereich von 400–600°C ergaben damit allerdings geringe unvermeidbare Leckströme, die auf eine unvollkommene Abdichtung an den Enden der porösen Rohre zurückgeführt werden konnten (vgl. Abschnitt 4.4.1, Abb. 48). Um diese Schwachstelle zu beseitigen, wurden daraufhin Grundkörper mit angeschweißten massiven Rohrenden verwendet (vgl. Abb. 6). Dadurch konnte die Problematik der Endabdichtung entschärft werden, es kam jedoch an den Anschweißstellen gelegentlich zu größeren Defekten, die sich nur schwer durch die Diffusionssperrschicht bzw. die Palladiumschicht abdecken ließen.

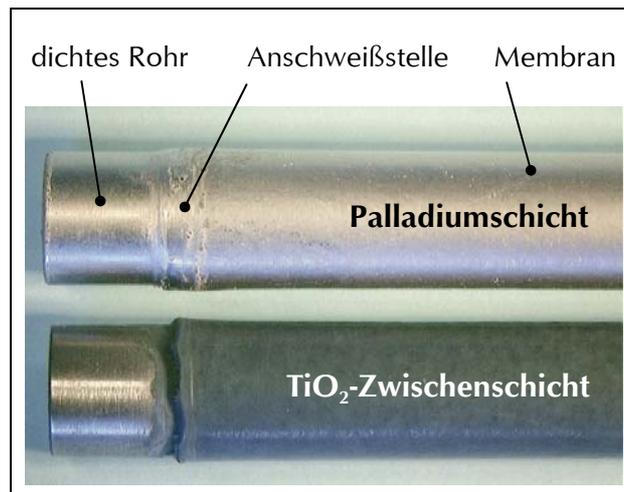


Abb. 6. Asymmetrische poröse Sintermetallrohre (ϕ 10/6mm) mit angeschweißten dichten Rohrenden. Oben: Mit Palladium beschichtete fertige Membran. Unten: Sintermetallrohr mit TiO_2 -Zwischenschicht.

Ähnliche Probleme traten mitunter bei den in der zweiten Projekthälfte hergestellten größeren Membranen⁷ mit 18mm oder 16.5mm Außendurchmesser, 275mm oder 243mm Länge des porösen Mittelbereichs und ca. 650mm Gesamtlänge (s. Abb. 7) auf, die auf dem gleichen Anschlußkonzept beruhen.

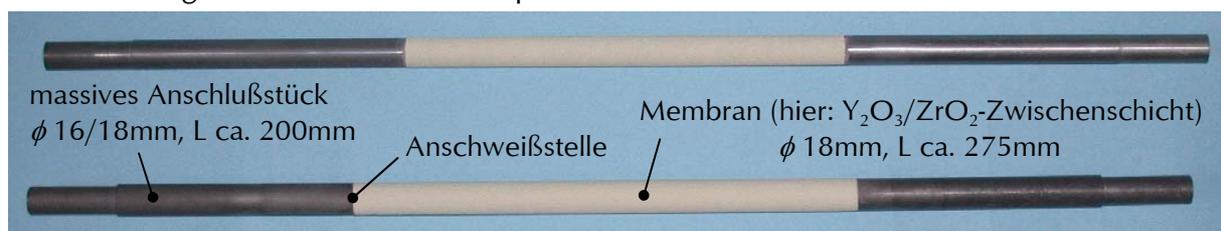


Abb. 7. Asymmetrische poröse Sintermetallrohre mit angeschweißten massiven Rohrenden und thermisch gespritzter $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Zwischenschicht. Oben: Rohr aus 1.4841, ϕ 16.5mm. Unten: Rohr aus Inconel 625, ϕ 18mm.

Inzwischen wurden verbindungstechnisch aufwendigere Lösungen ausgearbeitet, die eine Defektbildung an den Anschweißstellen vermeiden (Reibschweißen, Ansintern der dichten Endstücke mit konischer Überlappung). Diese Ansätze kamen im Verlauf des

⁷ Von GKN wurden zwei verschiedene Typen bereitgestellt: zunächst Rohre aus Inconel 625 mit 18mm Außendurchmesser und 275mm Länge des porösen Mittelbereichs, später Rohre aus 1.4841 mit 16.5mm Außendurchmesser und 243mm Länge des porösen Bereichs.

Vorhabens aus Zeitgründen nicht mehr zum Einsatz, stehen aber für Folgeaktivitäten zur Verwertung der Projektergebnisse bereit (vgl. Abschnitt 5).

4.1.2 Diffusionssperrschichten

Für die Erzeugung der porösen Diffusionssperrschichten wurden 3 verschiedene Verfahren erprobt:

- (1) Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)
- (2) Magnetron Sputtern (MS)
- (3) Naßpulverspritzen (Wet Powder Spraying, WPS)

Für APS und MS, die von EUROMAT untersucht wurden, kamen Al_2O_3 und ZrO_2 bzw. YSZ (mit 7% Y_2O_3 teilstabilisiertes ZrO_2) als Beschichtungswerkstoffe zum Einsatz. Variiert wurden die Prozeßparameter der Beschichtungsverfahren, beim APS auch die Morphologie der eingesetzten Pulver. Ziel waren gut haftende, deckende, aber dennoch genügend poröse und somit ausreichend gasdurchlässige Schichten. Die Forderung nach guter Haftung ließ sich mit beiden Verfahren erfüllen. Hinsichtlich der Gasdurchlässigkeit ergaben sich große Unterschiede, die im Schichtaufbau und der Schichtdicke begründet liegen. Die Schichten wurden vom KWI mittels REM, Metallographie, XRD und Kapillar-Porometrie⁸ (CapFlow) untersucht, um Dicke und Morphologie, kristalline Phasen und die flußbezogene Porengrößenverteilung zu bestimmen.

APS lieferte kompakte, zu Beginn teilweise aus mehreren übereinander gespritzten Lagen aufgebaute, insgesamt etwa 5–50µm dicke Schichten, die zunächst nur eine sehr geringe Porosität besaßen. Dabei führte die Verwendung agglomerierter oder gesinterter Al_2O_3 - und YSZ-Pulver mit Korngrößen um 25µm zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Gasdurchströmbarkeit dieser Schichten erwies sich als zu gering; für Al_2O_3 lag sie bereits unter der angestrebten Wasserstoffpermeation von $5\text{m}_\text{N}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Die Porengrößenverteilung der Schichten konnte aufgrund der geringen Flüsse nicht zuverlässig bestimmt werden. Es zeigte sich aber bei beiden Materialien eine sehr breite Verteilung mit maximalen Porendurchmessern um 0.7µm (gemessen werden mit dieser Methode nur durchgängige Poren, relevant ist dabei jeweils die engste Stelle einer Pore) und einem nennenswerten Anteil von Poren unter der Nachweisgrenze des CapFlow-Gerätes von etwa 15–20nm. Der Übergang zu Hohlkugeln aus YSZ und eine Optimierung der Beschichtungsparameter im Hinblick auf dünnere Schichten und höhere Porosität brachte eine bessere Gasdurchströmbarkeit. Allerdings war immer noch ein deutlicher Rückgang im Vergleich zum unbeschichteten Sintermetallträger zu verzeichnen (vgl. Abb. 11). In Abb. 8 ist ein metallographischer Anschliff des Querschnitts einer solchen APS-YSZ-Zwischenschicht sowie eine REM-Aufnahme von der Oberfläche der Schicht dargestellt. Die gute Anbindung der YSZ-Schicht an die feinporige Sintermetalloberfläche und die ausgeprägte Rauigkeit sind offensichtlich; die Schichtdicke ist nicht sehr gleichmäßig, aber die Schicht deckt die feinporige Sintermetalloberfläche überall gut ab.

⁸ CFP-1500AEXI Capillary Flow Porometer, Porous Materials Inc. (PMI), Benetzungsmittel: Galden HT230, Oberflächenspannung 20mN/m.

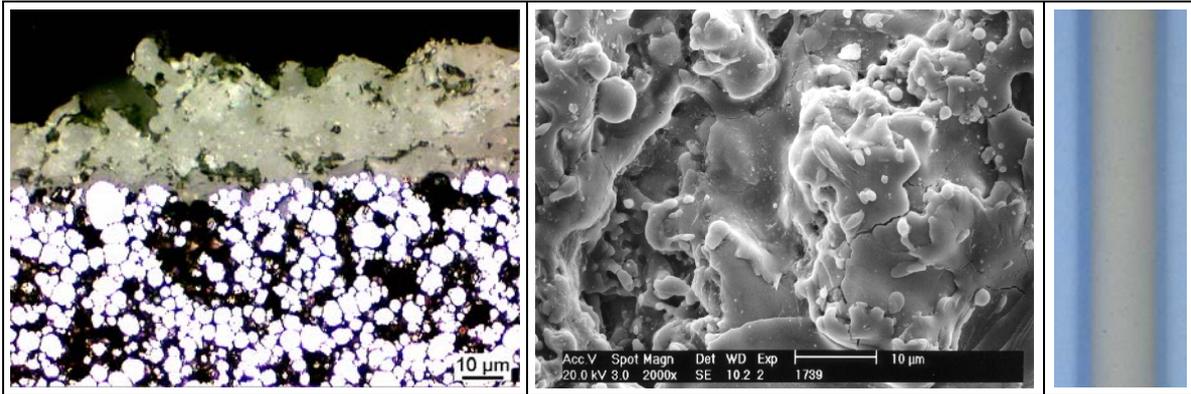


Abb. 8. Thermisch gespritzte (APS) YSZ-Zwischenschicht der 2. Generation auf einem asymmetrischen porösen Träger aus 1.4841 (Probe EM 02032008). Links: Metallographischer Anschlag des Querschnitts durch die YSZ-Schicht und die feinporige Sintermetall-Deckschicht. Mitte: REM-Aufnahme von der Oberfläche der YSZ-Schicht. Rechts: Foto der Probe EM 02032007.

Die mittels Kapillar-Porometrie gemessene Porenradienverteilung der durch APS mit YSZ beschichteten Sintermetallrohre weicht von der für die unbeschichteten Rohre typischen Verteilung ab; bei ähnlicher Obergrenze um 1–2 μm wird ein deutlich größerer Anteil kleinerer Poren beobachtet. Abb. 12 zeigt dies anhand der normierten flußbezogenen Porendurchmesser-Verteilung dF/dd_p , wobei F den auf 100% normierten Fluß und d_p den Porendurchmesser in μm angibt. Das Integral dieser Kurven über dem gesamten Porendurchmesserbereich ergibt definitionsgemäß jeweils 100%. Der Unterschied ist so zu interpretieren, daß die APS-YSZ-Schicht den Durchströmungswiderstand des beschichteten Sintermetallrohres dominiert. Bei einer gegenüber der feinporigen Sintermetall-Deckschicht deutlich reduzierten Porosität besitzt diese Schicht auch einen größeren Anteil kleinerer oder stärker verengter Poren.

Gegenüber dem APS erhält man beim MS nur 1–3 μm dünne, säulenartig auf den einzelnen Metallpartikeln in der unebenen Trägeroberfläche aufwachsende Schichten, die der Kontur der feinporigen Sintermetalloberfläche folgen (vgl. Abb. 9 links). Zu Beginn des Vorhabens wurden sowohl Al_2O_3 als auch ZrO_2 eingesetzt. Da sich dabei kein wesentlicher Unterschied in den Schichteigenschaften ergab, wurde, um die Zahl der möglichen Varianten zu reduzieren, in der Optimierungsphase nur noch ZrO_2 als Beschichtungswerkstoff eingesetzt. Die daraufhin erhaltenen gesputterten ZrO_2 -Schichten zeigten eine regelmäßige Mikrorauhigkeit im Bereich von 10–50 nm, die an einen kristallinen Aufwuchs auf den Metallpartikeln erinnert (vgl. Abb. 9 rechts). Aufgrund der geringen Schichtdicke von 1–2 μm werden die in der feinporigen Sintermetall-Deckschicht vorhandenen Poren, die bis zu 5 μm erreichen können, teilweise nicht geschlossen bzw. nur verkleinert; die Sintermetalloberfläche wird somit nicht vollständig abgedeckt. Als Konsequenz dieser Schichtstruktur wurde keine signifikante Veränderung der Gasdurchströmbarkeit festgestellt; die mit der Kapillar-Porometrie gemessene flußbezogene Porengrößenverteilung ist weitgehend identisch mit der Verteilung für den unbeschichteten Träger (vgl. Abb. 12), der Durchströmungswiderstand der beschichteten Sintermetallrohre wurde somit nach wie vor überwiegend von der feinporigen Sintermetall-Deckschicht bestimmt.

Nachdem in Auslagerungsversuchen unter Wasserstoffatmosphäre (vgl. Abschnitt 4.3) gefunden worden war, daß die durch MS erzeugten ZrO_2 -Schichten wegen der unvollständigen Abdeckung der feinporigen Sintermetall-Deckschicht keine ausreichende Barrierewirkung gegen die Metaldiffusion garantieren, wurde diese Variante eingestellt.

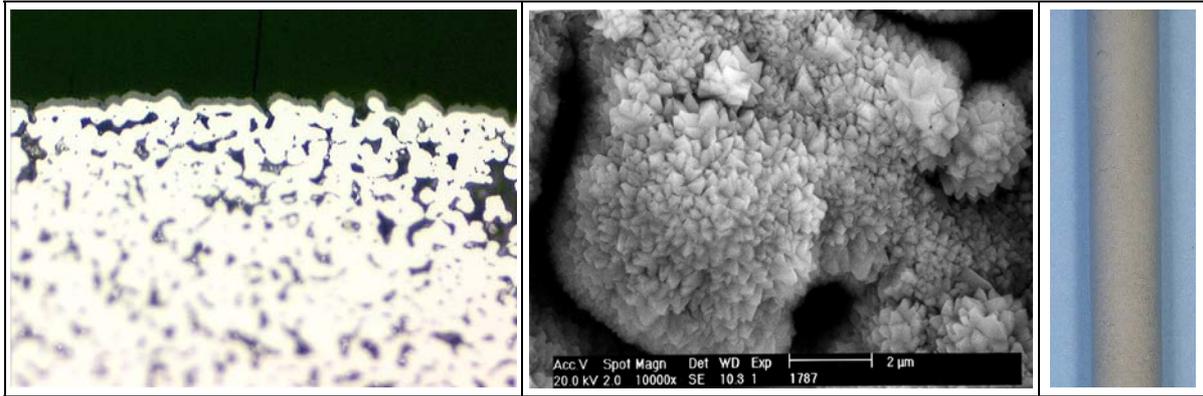


Abb. 9. Gesputterte ZrO_2 -Zwischenschicht (MS) auf einem asymmetrischen porösen Träger aus 1.4841. Links: Querschnitt durch ZrO_2 -Schicht und feinporige Sintermetall-Deckschicht. Mitte: REM-Aufnahme der Oberfläche der ZrO_2 -Schicht. Rechts: Foto der Probe EM 02032005.

WPS wurde von GKN durchgeführt und stellte sich als die am besten geeignete Methode zur Erzeugung der Diffusionsspererschicht heraus. Als Material kam TiO_2 zum Einsatz. Die Hauptvorteile betrafen die höhere Porosität trotz deutlich kleinerer Poren (vgl. Abb. 12) und die glattere Oberfläche, die dünnere Palladiumschichten erlaubt. Die Durchströmbarkeit der mit TiO_2 beschichteten Sintermetallrohre war nur wenig geringer als die der unbeschichteten Rohre (vgl. Abb. 11). Einziger technologischer Nachteil dieser Methode war die geringere Haftung der Palladiumschicht, die jedoch durch eine modifizierte Aktivierung bei der Palladiumabscheidung teilweise kompensiert werden kann (vgl. Abschnitt 4.1.3.3). Trotz dieser Vorteile konnte das WPS-Verfahren aufgrund von Sinterproblemen beim Übergang vom Standardwerkstoff 1.4404 (316L) auf den aus Korrosionsgründen benötigten Werkstoff 1.4841 (vgl. Abschnitt 4.2) nicht zur Beschichtung einer größeren Anzahl der in der zweiten Projekthälfte eingesetzten größeren Rohre aus 1.4841 verwendet werden. Ursache war das schmale Temperaturfenster für das Sintern der TiO_2 -Schicht zwischen $930-960^\circ C$, das mit der Sintertemperatur für 1.4404 gut kompatibel ist, aber für den Werkstoff 1.4841 (Sintertemperatur: $1000^\circ C$) zu niedrig liegt. Hierdurch kam es zu einer schlechteren Anbindung der TiO_2 -Schicht auf dem Grundkörper aus 1.4841 und in der Folge zu einem relativ leichten Abplatzen der TiO_2 -Schicht.

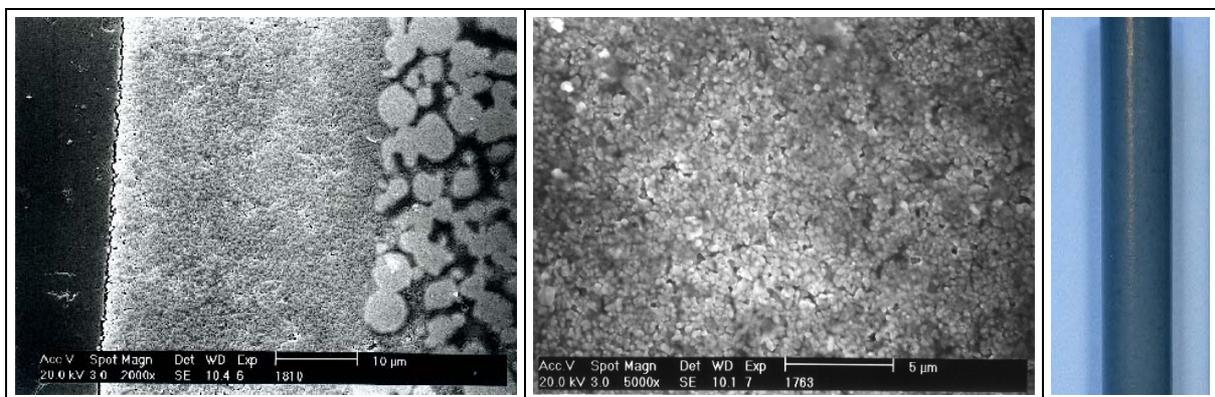


Abb. 10. Naßpulvergespritzte TiO_2 -Zwischenschicht auf einem asymmetrischen porösen Träger aus 1.4841. Links: Querschnitt durch YSZ-Schicht und feinporige Sintermetall-Deckschicht. Mitte: REM-Aufnahme der Oberfläche der TiO_2 -Schicht. Rechts: Foto der Probe G2T-RF525-01A.

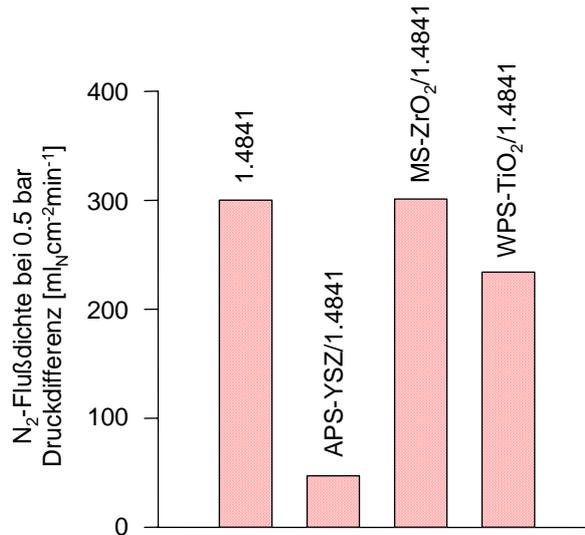


Abb. 11. Gasdurchströmbarkeit der verschiedenen Zwischenschichten und Vergleich mit unbeschichteten asymmetrischen Sintermetallrohren aus 1.4841.

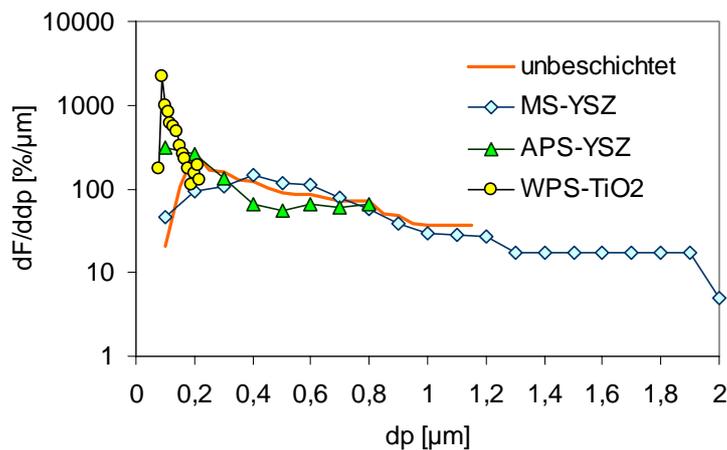


Abb. 12. Normierte fluëbezogene Porengröëenverteilung der nach verschiedenen Verfahren beschichteten Sintermetallrohre aus 1.4841.

Als letzter wichtiger Punkt im Vergleich der verschiedenen keramischen Barrierschichten sei hier auf die Haftung der Palladiummembran hingewiesen, die für alle genügend rauen Oberflächen, d.h. die feinporige Sintermetall-Deckschicht selbst, die thermisch gespritzte YSZ-Schicht und die gesputterte ZrO₂-Schicht generell sehr gut war. Dies äußerte sich u.a. darin, daß beim Sägen der Membranstücke scharfe Kanten zu erhalten waren (vgl. Abb. 13), ein Ablösen der Pd-Schichten oder ein Einreißen an der Oberfläche neben dem Schnitt wurde bei diesen Varianten nicht beobachtet. Zudem erwiesen sich die Pd-Schichten als ausreichend stabil gegenüber stumpfer mechanischer Beanspruchung. Anders die durch WPS erzeugte TiO₂-Schicht: hier war es z.B. nach dem Absägen eines Rohrstückes relativ leicht möglich, den Pd-Film von der TiO₂-Oberfläche abzuziehen. Dementsprechend waren diese Membranen empfindlicher als die anderen Varianten; in punkto Robustheit waren die auf APS-YSZ-Schichten präparierten Pd-Filme am besten (Abb. 13 links unten).

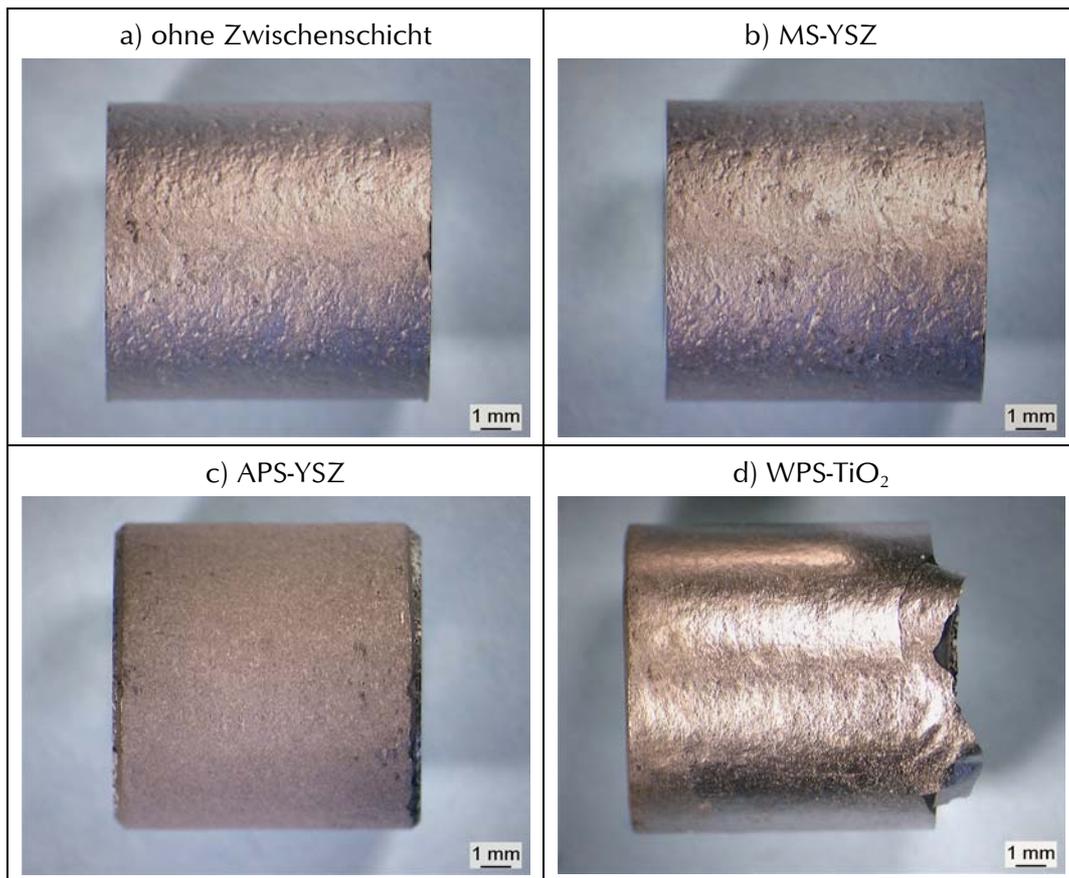


Abb. 13. Durch ELP abgeschiedene Pd-Filme auf verschiedenen keramischen Barrierschichten. Zur Illustration der Haftung des Pd-Films in Abhängigkeit der Rauigkeit.

4.1.3 Beschichtung mit Palladium und Palladium-Legierungen

Zur Palladiumbeschichtung wurden ebenfalls drei verschiedene Verfahren eingesetzt:

- (1) Thermisches Spritzen (APS und HVOF)
- (2) Magnetron Sputtern (MS)
- (3) Chemisch-reduktive Abscheidung aus der Lösung (electroless plating, ELP)

Die Varianten (1) und (2) wurden dabei wieder von EUROMAT durchgeführt, Variante (3) vom KWI.

Neben der Palladiumbeschichtung der unter 4.1.2 beschriebenen Diffusionsspererschichten wurden zu Vergleichszwecken mit ELP auch Sintermetallrohre direkt beschichtet. Darüber hinaus wurden mit diesem Verfahren keramische Mikrofiltrations(MF)-Rohrmembranen aus Al_2O_3 mit Palladium, gefolgt von Silber oder Kupfer beschichtet, um entsprechende Pd/Ag- und Pd/Cu-Legierungen zu erzeugen. Mittels MS wurden schließlich auch Al_2O_3 -Rohrmembranen zu Vergleichszwecken mit Palladium beschichtet.

4.1.3.1 Thermisches Spritzen

Für das thermische Spritzen von Palladium setzte EUROMAT ein konventionelles, durch Verdüsen hergestelltes Pd-Pulver im Korngrößenbereich von $50\mu\text{m}$ und mit 300–500ppm Verunreinigungen durch Ni bzw. Cu ein. Aufgrund der nach den Vorversuchen hiermit zu erwartenden Schichtdicke (vgl. Abb. 1) und Rauigkeit wurde dieses Verfahren nur

für die Beschichtung der ohnehin rauen thermisch gespritzten YSZ-Barriereschichten herangezogen. Als Beschichtungsverfahren wurde APS eingesetzt. Es wurden gut haftende Pd-Schichten mit Dicken um 30–70 µm erreicht. Die Permeationseigenschaften der Membranen werden in Abschnitt 4.4 noch eingehender beschrieben. Es zeigte sich jedoch, daß trotz der großen Schichtdicke keine befriedigende Dichtheit der Pd-Schicht erreicht wurde. Dies konnte auf die aus metallographischen Anschliffen deutlich werdende Restporosität der Schichten zurückgeführt werden (vgl. Abb. 14). Aus diesem Grund, und wegen der mit Pd-Schichtdicken um 50µm verbundenen zu hohen Materialkosten wurden keine weiteren Beschichtungen mit diesem Pulver durchgeführt.

Stattdessen wurde in der Endphase des Vorhabens ein chemisch gefälltes Pulver aus Pd/Ag im Korngrößenbereich unter 10µm für Beschichtungsversuche mit HVOF verwendet. Dabei kamen die größeren Sintermetallrohre (ϕ 18mm, L 650mm) und eine APS-YSZ-Barriereschicht zum Einsatz.

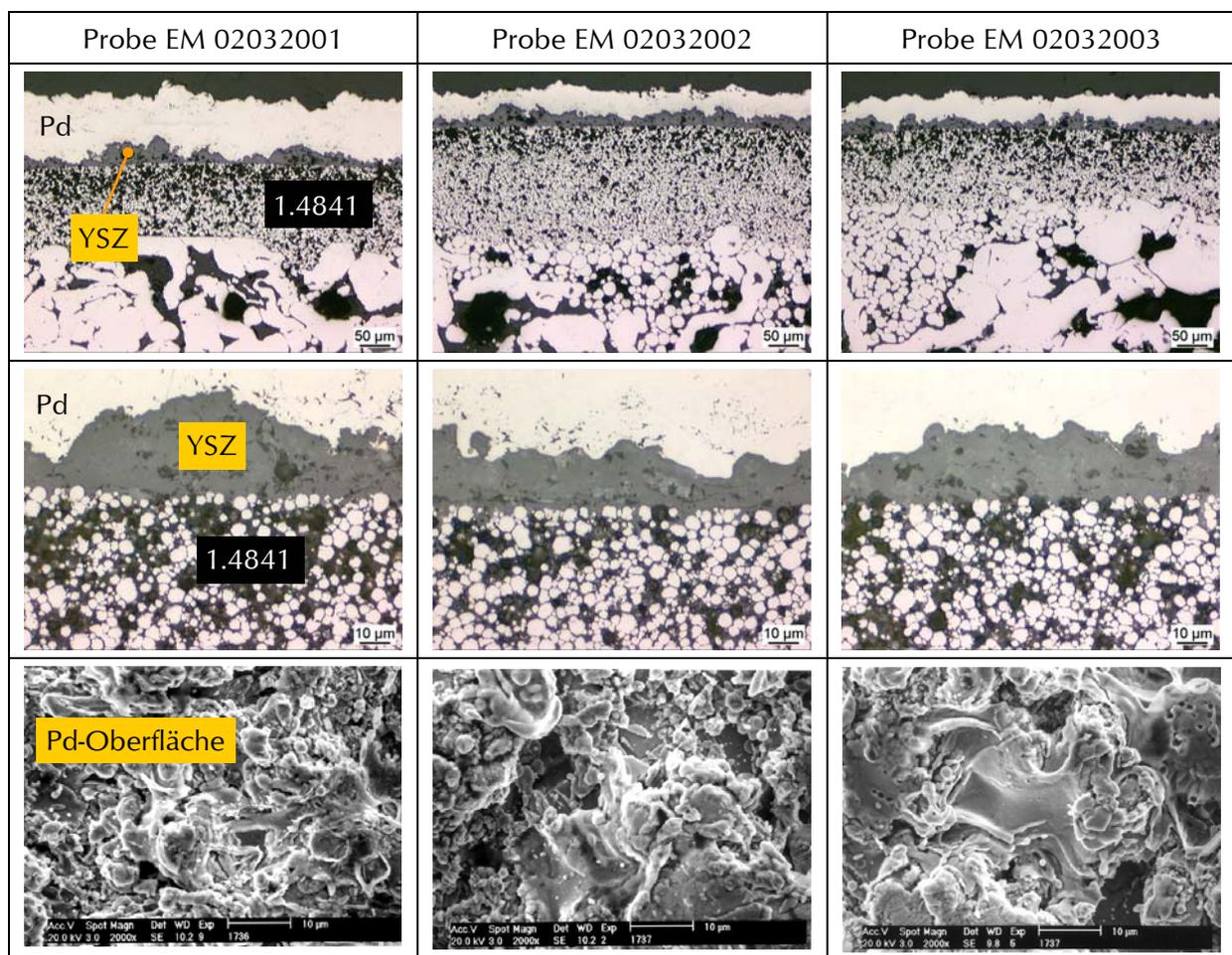


Abb. 14. Querschnitt und Pd-Oberfläche von mit APS präparierten Kompositmembranen auf Sintermetallrohren aus 1.4841. Oben/Mitte: Metallographische Anschliffe der feinporigen Sintermetall-Deckschicht, APS-YSZ-Barriereschicht und APS-Pd-Membran. Unten: REM-Aufnahme der Pd-Oberfläche. Die Proben wurden mit verschiedenen APS-Prozessparametern präpariert.

Im Gegensatz zu den dunkelgrauen Pd-Schichten, die beim APS von Pd auf den selben APS-YSZ-Barriereschichten zuvor erhalten worden waren, zeigten die so beschichteten Membranen eine feste schwarze Farbe. Es hatte sich keine zusammenhängende, gut haftende Pd/Ag-Schicht gebildet, sondern eine lose Schicht des Metallpulvers. Man-

gels positiver Perspektiven wurde dieser Weg daher im Vorhaben nicht weiter beschritten.

4.1.3.2 Magnetron Sputtern

Dieses Verfahren wurde von EUROMAT eingesetzt, um Palladium sowohl auf den thermisch gespritzten YSZ- als auch auf den gesputterten ZrO_2 -Zwischenschichten abzuscheiden. Darüber hinaus wurden zu Vergleichszwecken MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3 durch MS mit Palladium beschichtet.

Mit dieser Technik wurden auf allen eingesetzten Substraten gut haftende Pd-Schichten im Bereich von 1–6 μm Dicke erzeugt. Bei normalen Prozeßbedingungen lag die Pd-Schichtdicke bei etwa 2 μm . Wie beim Sputtern der Barrierschichten zuvor zeigte sich auch hier ein kolumnares Wachstum der Pd-Membran ausgehend von der z.T. sehr unebenen Oberfläche der keramischen Barrierschicht. An den am meisten exponierten Stellen wuchs die Pd-Schicht am schnellsten und erreichte die größte Dicke. An nach innen gewandten Stellen kam es zu Abschattungseffekten; hier wuchs praktisch kein Pd auf. Daraus resultierte auch bei größerer Schichtdicke eine vergleichsweise große Zahl von verbleibenden Poren; eine geschlossene Pd-Schicht wurde nicht beobachtet. Die Problematik ist aus Abb. 15 klar ersichtlich, insbesondere am Beispiel der rechts oben gezeigten APS-YSZ-Barrierschicht.

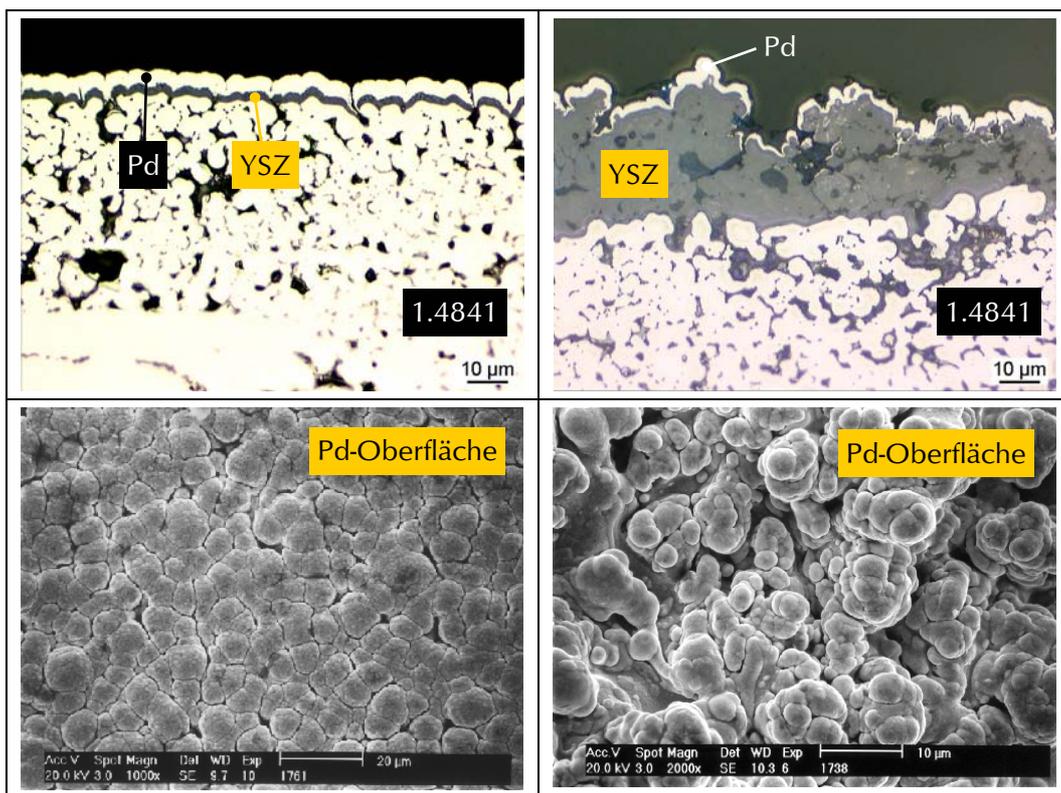


Abb. 15. Pd-Beschichtung durch MS auf ZrO_2 - bzw. YSZ-beschichteten Sintermetallrohren aus 1.4841. Links: ZrO_2 -Schicht durch MS. Rechts: YSZ-Schicht durch APS. Oben: Metallographische Anschliffe des Querschnitts. Unten: REM-Aufnahmen der Pd-Oberfläche.

Inwieweit bei entsprechender Optimierung mit dieser Technik eine geschlossene Pd-Schicht erwartet werden kann, wurde durch Beschichtungsversuche an MF-Rohrmem-

branen aus Al_2O_3 untersucht. Diese vom HITK e.V., Hermsdorf bezogenen Membranen besaßen annähernd die gleiche Geometrie (ϕ 10/7mm) wie die Sintermetallrohre aus 1.4841 und einen mehrschichtigen Aufbau (vgl. Abb. 16 links); der mittlere Porendurchmesser der auf der Rohraußenseite angebrachten Deckschicht betrug etwa $0.1\mu\text{m}$. Probenstücke solcher MF-Membranen wurden für verschieden lange Zeit durch MS mit Pd beschichtet. Dabei wurden Schichtdicken von $3\text{--}6\mu\text{m}$ erzielt. Trotz der annähernd perfekten Oberfläche und der für diese Technik dicken Pd-Schichten gelang es letztlich nicht, ausreichende Porenfreiheit zu erzielen. Ursache ist das säulenartige Wachstum der Pd-Schicht, das insbesondere an unregelmäßigen Stellen in der zu beschichtenden Oberfläche zu Schlauchporen in der aufwachsenden Pd-Schicht führt (vgl. Abb. 16 rechts unten); diese werden auch bei größeren Schichtdicken kaum geschlossen, da das Schichtwachstum quer zur Oberfläche anscheinend sehr langsam (wenn überhaupt) erfolgt. Aus diesem Grund wurde auch die Beschichtung von Pd mittels MS im Vorhaben nicht weiter verfolgt.

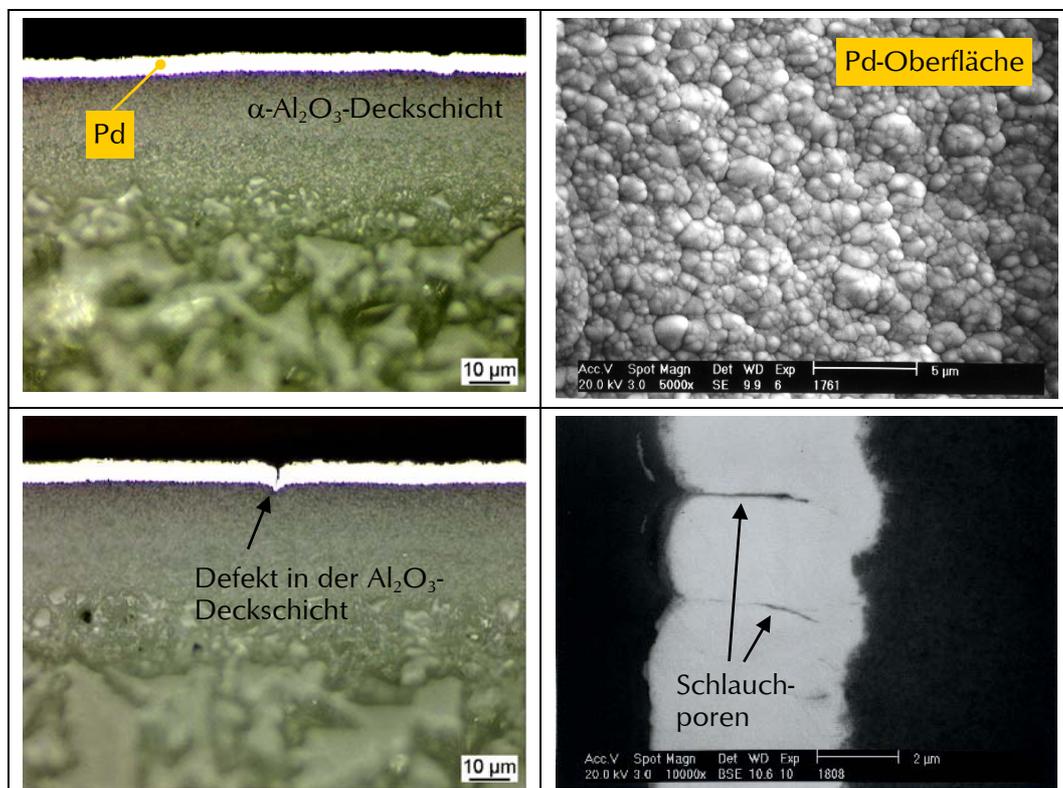


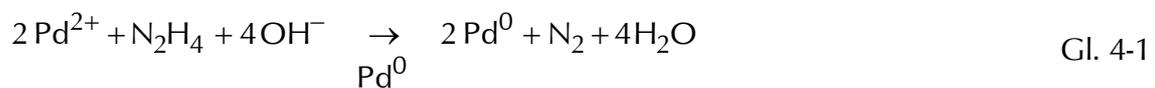
Abb. 16. Pd-Beschichtung durch MS auf Al_2O_3 -MF-Membranrohren (Porendurchmesser: $0.1\mu\text{m}$). Links: Metallographische Anschliffe des Membranquerschnitts. Links unten: Defekt in der zu beschichtenden Oberfläche. Rechts oben: REM-Aufnahme der Pd-Oberfläche. Rechts unten: REM-Aufnahme (BSE) des Querschnitts der Pd-Schicht.

4.1.3.3 Electroless Plating

Die Pd-Beschichtung durch ELP wurde am KWI durchgeführt und bildete einen der Arbeitsschwerpunkte. Die grundsätzliche Durchführung ist aus vielen Literaturstellen und aus den eigenen Vorarbeiten bekannt (z.B. [32,33]); optimiert wurden vor allem die exakten Bedingungen im Hinblick auf die zu beschichtenden keramischen Barrierschichten. Gemäß den geometrischen Anforderungen der im Verlauf des Vorhabens bearbeiteten Proben wurden dazu unterschiedliche Vorrichtungen zur Durchführung der

Pd-Abscheidung aufgebaut. Der wesentliche Gesichtspunkt bestand in der Zielsetzung, während der mehrere Stunden dauernden Beschichtung im gesamten Volumen der Beschichtungslösung einheitliche Temperatur- und vor allem Konzentrationsverhältnisse sicherzustellen. Hierzu muß die Lösung durch geeignete Maßnahmen umgewälzt bzw. zumindest in Bewegung versetzt werden, um so einer Verarmung an Palladium und dem als Reduktionsmittel zugesetzten Hydrazin am Ort der Pd-Abscheidung entgegenzuwirken. Dünne fehlerstellenfreie Schichten erfordern tendenziell niedrige Abscheideraten, d.h. eine relativ niedrige Temperatur und kontrollierte Dosierung bzw. Verteilung des Reduktionsmittels. Dies gilt vor allem für die Beschichtung größerer Rohre, da dabei die Gefahr von Konzentrationsgradienten in der Lösung wegen des größeren Systemvolumens höher ist.

Die Pd-Beschichtung durch ELP beruht auf einer autokatalytischen Reaktion gemäß Gl. 4-1, d.h. vor der eigentlichen Abscheidung muß die zu beschichtende Oberfläche durch Erzeugen bzw. Aufbringen von Pd-Keimen aktiviert werden, an denen im Anschluß das Schichtwachstum erfolgt.



Der Aktivierungsprozedur kommt im Hinblick auf die Qualität der erhaltenen Pd-Schichten große Bedeutung zu. Je gleichmäßiger die Oberfläche mit Pd-Keimen belegt wird, desto gleichmäßiger wächst die Schicht und desto dünner ist bei gegebenem Substrat die für eine geschlossene Schicht notwendige Schichtdicke. Bei porösen Substraten spielt zudem die Frage der Verankerung der Schicht in der porösen Struktur eine wichtige Rolle, d.h. ob die Pd-Keime in die Poren eindringen können oder auf der äußeren Oberfläche bleiben. Schließlich ist auch die Haftung der Pd-Keime von Bedeutung, d.h. durch welche Wechselwirkungen diese an den Träger angebunden werden.

Vorbehandlung der zu beschichtenden Rohre

Nach Zurechtschneiden der Rohre auf die gewünschte Länge erfolgte eine sorgfältige Reinigung. Diese beinhaltete nacheinander folgende Schritte:

- Waschen mit Reinigungslösung (Spülmittel)
- Waschen mit 10%-tiger wässriger NH_3 -Lösung
- Waschen mit destilliertem Wasser
- Waschen mit Isopropanol

Waschen bedeutet hierbei, daß die Rohre für einen Zeitraum von mindestens 1h in die jeweilige Lösung eingetaucht und dann sorgfältig ab gespült wurden. Nach Abschluß der Reinigung wurden die Proben mehrere Stunden lang bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Für eine Außenbeschichtung wurden die Rohre nach dem Reinigen auf den Stirnseiten mit passenden Gummistopfen verschlossen, bei Innenbeschichtung wurde die Außenfläche der Rohre mit Teflonband dicht umwickelt.

Aktivierung durch adsorbierte Sn^{2+} -Ionen

Bei diesem aus der Literatur bekannten Verfahren werden auf der Substratoberfläche durch Eintauchen der Probe in eine SnCl_2 -Lösung zunächst Sn^{2+} -Ionen adsorbiert. Die

Restlösung wird mit destilliertem Wasser abgespült und die Probe daraufhin in eine PdCl₂-Lösung eingetaucht, so daß gemäß der Reaktion



Pd-Keime auf der Oberfläche gebildet werden. Dieser Prozeß wird mehrere Male wiederholt, wobei die Eintauchzeit in der Lösung jeweils mindestens 5min betragen und die Probe danach gründlich mit destilliertem Wasser abgespült werden sollte. Bewährt haben sich 6–10 Wiederholungen dieser Sequenz. Am Ende der gesamten Prozedur wird die Probe für 30min in destilliertes Wasser eingetaucht, danach gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und bei 120°C im Trockenschrank mehrere Stunden lang getrocknet. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen ist Tab. 1 zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, daß die SnCl₂-Lösung an Luft nicht stabil ist; nach etwa 1Tag verfärbt sie sich gelbbraun und sollte dann nicht mehr verwendet werden.

Tab. 1. Zusammensetzung der Tauchbäder zur Aktivierung und Pd-Beschichtung.

SnCl ₂ -Lösung	PdCl ₂ -Lösung zur Aktivierung	Pd-Beschichtungsbad	
<ul style="list-style-type: none"> ■ 500ml H₂O ■ 0.5g SnCl₂ ■ 0.5ml 37%-tige HCl 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 1000ml H₂O ■ 0.2g PdCl₂ ■ 1.0ml 37%-tige HCl 	Lösung A <ul style="list-style-type: none"> ■ 375ml H₂O ■ 70g Na₂-EDTA ■ 125ml 32%-tige wäßrige NH₃-Lösung 	Lösung B <ul style="list-style-type: none"> ■ 375ml H₂O ■ 5g PdCl₂ ■ 125ml 32%-tige wäßrige NH₃-Lösung

Pd-Beschichtung

Die Beschichtung der aktivierten Proben erfolgte in verschiedenen, auf die jeweilige Geometrie abgestimmten Apparaturen. Für außen oder innen zu beschichtenden Rohre mit bis zu ca. 15mm Außendurchmesser und 150mm Länge kam die in Abb. 17 skizzierte einfache aber wirkungsvolle Apparatur zum Einsatz. Hierbei wird die zu beschichtende Probe über eine elastische Aufhängung und einen Exzenter im Beschichtungsbad auf und ab bewegt. Dadurch wird eine konvektive Mischung des Bades bewirkt, die sich positiv auf die Gleichmäßigkeit der Abscheidung auswirkt. Als Befestigung für die Variante der Außenbeschichtung diente entweder ein knapp ins Rohrinne passender Silikon-schlauch oder Teflonband, das mit Hilfe von Gummistopfen festgeklemmt wurde; für die Innenbeschichtung kam Teflonband zum Einsatz, da damit in diesem Fall ohnehin die Außenfläche umwickelt wurde.

Die Abscheidung im Beschichtungsbad, dessen Zusammensetzung in Tab. 1 angegeben ist, wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde nach folgender Prozedur vorgegangen:

- (1) Ansetzen der beiden Lösungen A und B und Stehenlassen für einige Stunden.
- (2) Mischen der beiden Lösungen und erneutes Stehenlassen der Mischung für einige Stunden.
- (3) Einfüllen einer genügend großen Menge Beschichtungslösung in das Beschichtungsgefäß (für eine 11cm lange Membran ca. 10ml) und Hinzugeben von 0.3ml 0.2M Hydrazinhydratlösung (N₂H₄·H₂O).

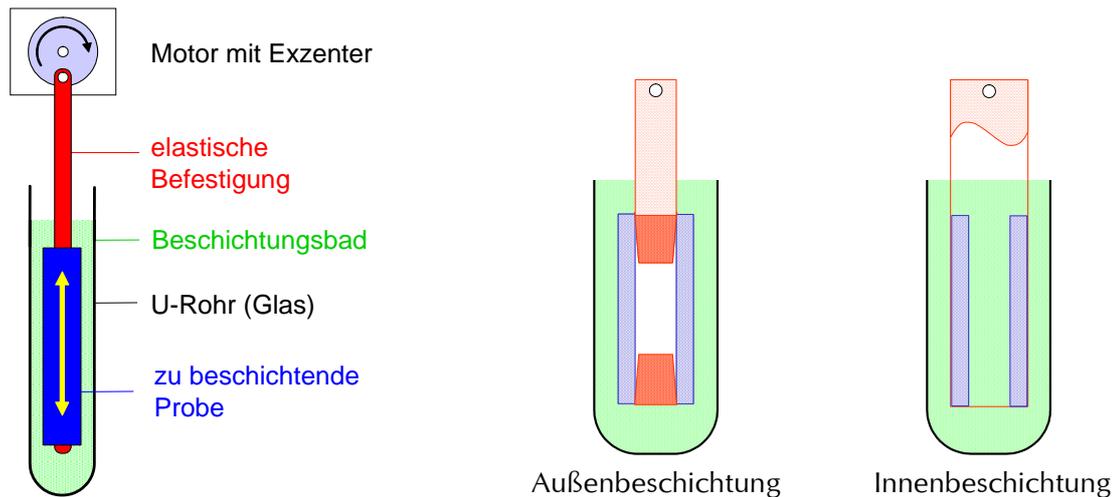


Abb. 17. Apparatur zur Außen- und Innenbeschichtung rohrförmiger Substrate durch ELP (ϕ bis 15mm, L bis 150mm). Bewegung des Substrats durch Exzenter und elastische Aufhängung.

- (4) Befestigen der aktivierten Probe, so daß sie vollständig in die Lösung eintaucht und Einschalten des Motors.
- (5) Jeweils nach ca. 10min zweites und drittes Hinzugeben von 0.3ml 0.2M Hydrazinhydratlösung (HHL), danach abschließende Zugabe von 0.9ml der HHL; vor jeder Zugabe soll die Gasentwicklung jeweils weitgehend abgeklungen sein. Die Beschichtung ist beendet wenn kein Gas mehr gebildet wird.
- (6) Entnehmen der beschichteten Probe; gründliches Reinigen durch Eintauchen zuerst in Leitungswasser bei Raumtemperatur, danach in destilliertes Wasser bei 70°C, wobei das Wasser mindestens einmal gewechselt werden und die Probe in jedem der beiden Schritte für insgesamt 30min eingetaucht bleiben soll.

Pro Plating-Durchgang werden so etwa 0.7 μ m Pd abgeschieden. Für größere Schichtdicken können die Schritte (3)–(6) entsprechend oft wiederholt werden. Dabei wird die Membran vorzugsweise bei jedem neuen Durchgang vertikal gedreht, um Randeﬀekte durch aufsteigende Gasblasen zu minimieren. Am Ende werden Befestigung und Teflonband entfernt und die fertige Membran im Wechsel 5 Mal für jeweils 30min durch Eintauchen in Leitungswasser bei Raumtemperatur und in destilliertes Wasser bei 70°C gewaschen. Danach wird sie noch einmal bei Raumtemperatur in Isopropanol gewaschen (Eintauchen für 30min), und bei 120°C im Trockenschrank mehrere Stunden lang getrocknet.

Nach dieser Methode wurden im Verlauf des Vorhabens ca. 40 Membranen auf unterschiedlichen Rohren (vgl. Tab. 3) präpariert. Die Technik erlaubt auch eine Reparatur von Defekten, wie sie z.B. in den mit MS(Pd) präparierten Membranen vorlagen, wobei in diesem Fall wegen des Vorhandenseins einer Pd-Schicht der Aktivierungsschritt entfallen kann. Generell liefert ELP bei sorgfältiger Durchführung gute Schichtqualitäten, wobei die notwendige Dicke für eine geschlossene Schicht von der Qualität der Substratoberfläche abhängig ist. Für die mit APS-YSZ-Barrierschicht versehenen Sintermetallrohre aus 1.4841 waren Schichtdicken um 15–20 μ m meist ausreichend, bei WPS-TiO₂-beschichteten Substraten genügten etwas geringere Schichtdicken um 10–15 μ m. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die größten Poren, also letztlich etwaige Defekte der feinporigen Sintermetall-Deckschicht oder der keramischen Barrierschicht die nötige Schichtdicke bestimmen. Auf MF-Rohrmembranen aus Al₂O₃, die sich durch sehr gleichmäßige

Porendurchmesser und vergleichsweise wenig Defekte auszeichnen, wurde mit der beschriebenen Methode ab einer Pd-Schichtdicke von etwa 3–4µm Gasdichtheit erzielt, wobei in der Regel erst ab 6–7µm auch eine gute Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen um 500–600°C erhalten wurde. Die H₂/N₂-Trennfaktoren solcher Membranen erreichten Werte von 10.000–100.000, wobei die gemessenen Werte in der Regel durch die Güte der Endabdichtung der Rohre in der Permeationszelle bestimmt wurden.

Ein Beispiel für die Pd-Beschichtung direkt auf der feinporösen Deckschicht aus 1.4841 gibt Abb. 18. Im linken Bildteil ist ein metallographischer Anschliff des Querschnitts der Pd-Membran mit darunter liegender Sintermetall-Deckschicht dargestellt. Die Pd-Schicht ist gut zu sehen; sie ist etwa 6–8µm dick und relativ gleichmäßig. Man erkennt zudem, daß an der Sintermetalloberfläche Porenöffnungen bis zu 10µm und darüber vorliegen; in solchen relativ großen Löchern dringt die Pd-Schicht teilweise bis 10µm tief und mehr in den Träger ein. Hieraus erklärt sich einerseits die gute Verankerung der Schicht, zum anderen aber auch die Notwendigkeit einer ausreichenden Beschichtungsdauer (und damit Pd-Schichtdicke), um alle auf der Oberfläche vorhandenen Poren zu schließen. Zu große bzw. zu tiefe Poren verkörpern zudem Problemstellen, denn die Schicht wächst nicht unbedingt so, daß das Lückenvolumen genau ausgefüllt wird, auch deshalb, weil es tief in den Poren diffusionsbedingt zur Verarmung der Lösung an Reaktionspartnern kommt. Auf diese Weise können in der Schicht eingeschlossene Poren entstehen, die im Hinblick auf die Langzeitstabilität bei höherer Temperatur Schwachstellen darstellen. So ist es denkbar, daß sich an solchen Stellen nach längerem Einwirken von Wasserstoff Poren bilden.

Aus der im rechten Bildteil gezeigten REM-Aufnahme ist das für ELP typische Erscheinungsbild der Pd-Oberfläche zu erkennen; es zeichnet sich aus durch polygonale, zu einer Schicht zusammengewachsene Palladiumkörner, die nach oben hin vorgewölbt sind, so daß ein welliger Eindruck der Schichtoberfläche entsteht. Ebenfalls im rechten Bildteil zu sehen sind einzelne, wie Fraßstellen aussehende Defekte, die vermutlich auf Verunreinigungen oder Staubpartikeln zurückzuführen sind, die das Schichtwachstum stören. Das Ergebnis der Pd-Abscheidung mit ELP auf den thermisch gespritzte YSZ-Schichten ist in Abb. 19 gezeigt. Dargestellt sind REM-Aufnahmen der Pd-Oberfläche in Abhängigkeit des Beschichtungsfortschritts, d.h. der Pd-Schichtdicke. Zum Vergleich ist auch eine Aufnahmen der APS-YSZ-Oberfläche gezeigt. Die Draufsicht der beiden Membranen YH-8 und YH-12 suggeriert, daß die Rauigkeit der Oberfläche mit zunehmender Dicke der Pd-Schicht (YH-12 > YH-8) abnimmt. Der metallographische Anschliff des Querschnitts im linken unteren Bildteil läßt für die Membran YH-8 mit etwa 7µm Pd-Dicke Höhenunterschiede bis etwa 20µm erkennen, die ähnlich, wenn nicht gar größer als für die APS-YSZ-Oberfläche sind. Bei Fortsetzung der Pd-Beschichtung scheint sich dies umzukehren, weil die Täler, sofern sie nicht zu eng und damit unzugänglich sind, zunehmend ausgefüllt werden. Als mögliche Erklärung für ein anfänglich bevorzugtes Wachstum der Schicht an stärker exponierten Stellen könnte eine ungleichmäßige Bekeimung der Oberfläche in Betracht kommen.

Mit dem Schichtwachstum scheint auch die mittlere Größe der Pd-Körner zuzunehmen. Allerdings sind auf dickeren Schichten ebenfalls einzelne kleine Pd-Körner zu erkennen. Daraus kann gefolgert werden, daß nicht nur existente Körner wachsen, sondern auch immer wieder neue gebildet werden. Die Oberfläche der Membran YH-8 weist ähnlich wie die der direkt auf dem Sintermetall präparierten Membran YH-5 (vgl. Abb. 18) einzelne kleine Defekte auf. Dies könnte in Zusammenhang mit der bei beiden Membranen noch recht geringen Pd-Schichtdicke von 7µm stehen, denn die Oberfläche dickerer Pd-Schichten, z.B. die der Membran YH-12 (14µm) scheint keine solchen Defekte aufzuweisen.

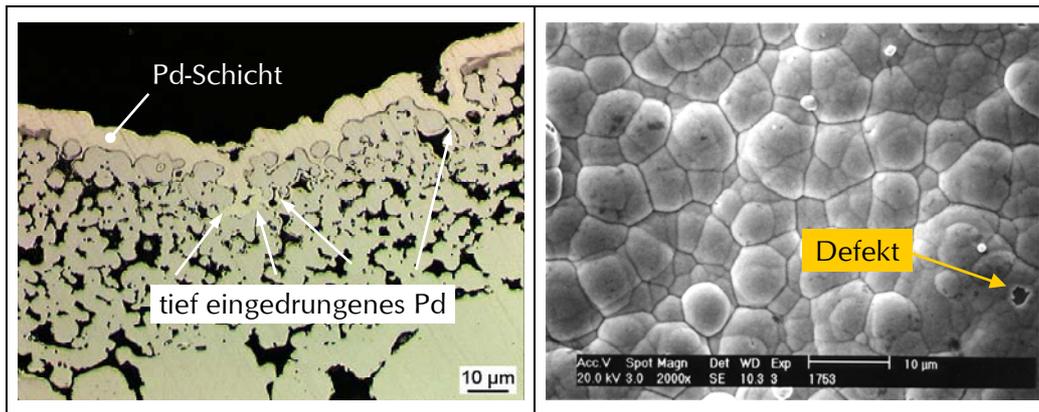


Abb. 18. Pd-Beschichtung mittels ELP direkt auf der feinporösen Sintermetall-Deckschicht aus 1.4841(Membran YH-5).

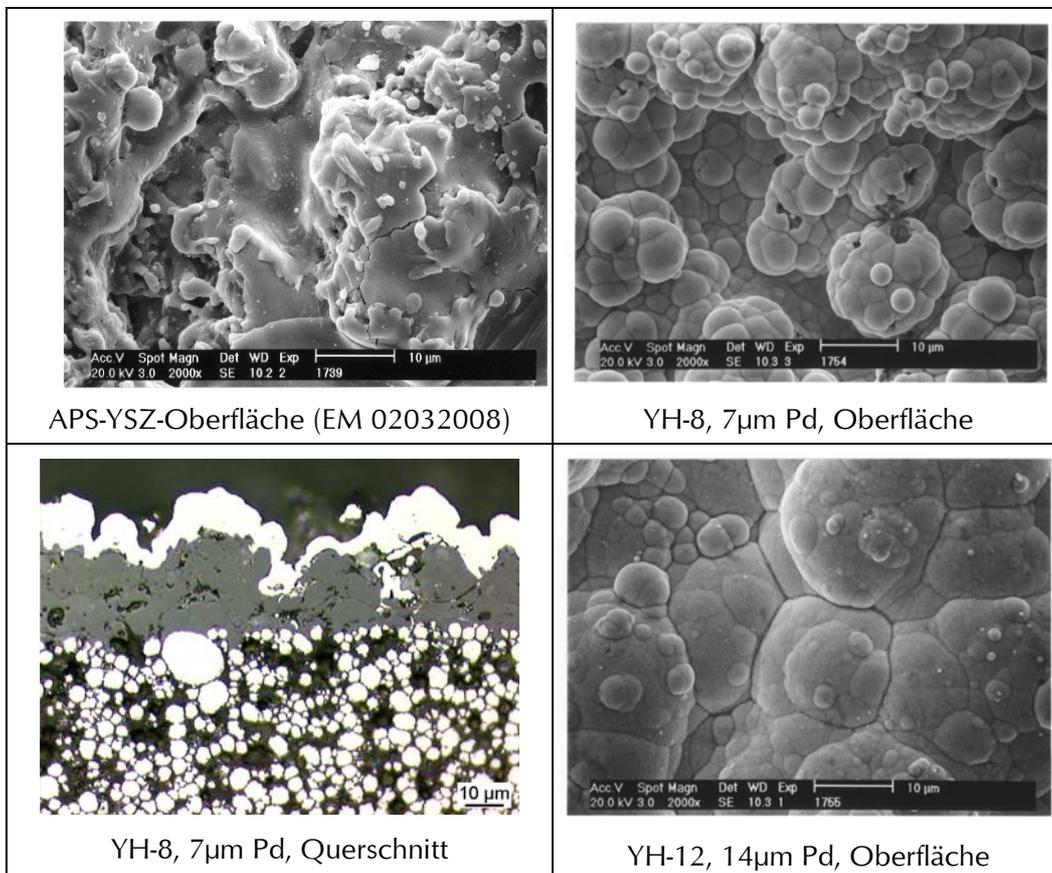


Abb. 19. Pd-Beschichtung mittels ELP auf APS-YSZ-Barrierschichten. Membranen YH-8, YH-12 sowie APS-YSZ-Oberfläche (EM 02032008).

Die *Reparatur* einer dünnen, gesputterten Pd-Schicht durch ELP zeigt Abb. 20. Hierbei wurde die von EUROMAT durch MS mit etwa $2\mu\text{m}$ Pd beschichtete Membran EM 02032005 ohne vorausgehende Aktivierung durch ELP mehrfach mit Pd beschichtet. Es resultierte eine gesamte Pd-Schichtdicke von etwa $14.5\mu\text{m}$. Aus der Abbildung ist sehr gut zu erkennen, daß die Spalten und Poren in der gesputterten Pd-Oberfläche durch ELP geschlossen werden. Die resultierende Pd-Schicht sieht insgesamt sehr viel glatter aus als die Pd-Schichten auf APS-YSZ. Dies liegt daran, daß auch die Oberfläche der

feinporigen Sintermetall-Deckschicht sehr viel glatter ist als die APS-YSZ-Schicht. Weder durch das Sputtern der ZrO_2 -Schicht noch der Pd-Schicht wird die Makro-Rauhigkeit der Oberfläche erhöht. Die im linken Teil der Abbildung gezeigten Aufnahmen mit geringerer Auflösung machen jedoch klar, daß auch in der feinporigen Oberfläche der Sintermetallträgern an manchen Stellen große Unregelmäßigkeiten bestehen können.

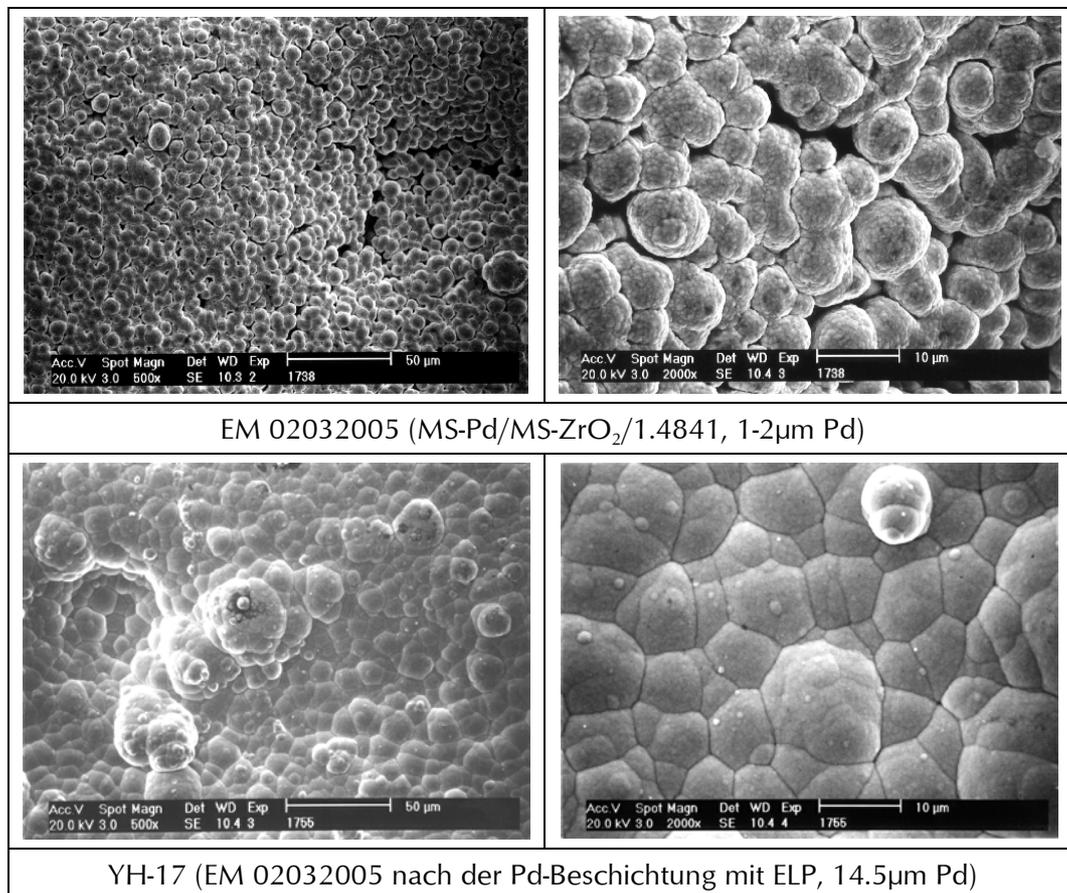


Abb. 20. Pd-Beschichtung mittels ELP auf einer gesputterten Pd-Schicht (EM 02032005) zur *Reparatur* der Defekte.

Die Beschichtung kleiner Sintermetallrohre (ϕ 10/6mm) mit angeschweißten massiven Rohrenden brachte im Hinblick auf die Schichtdicke und die Wasserstoffpermeabilität (vgl. Abschnitt 4.4) ähnliche Ergebnisse; wegen der bereits erwähnten Defekte an den Anschweißstellen war die Trennselektivität jedoch stets mäßig.

Beschichtung größerer Sintermetallrohre für technische Laborversuche

Zur Beschichtung der in Abb. 7 bereits dargestellten Sintermetallrohre mit 18mm oder 16.5mm Außendurchmesser und ca. 650mm Länge wurden zwei verschiedene Apparaturen realisiert:

Abb. 21 zeigt die zunächst bevorzugte Variante, bei der sich das Sintermetallrohr waagrecht im Beschichtungsbad befindet und durch einen Motor in gleichmäßige Rotation versetzt wird; eine Pumpe dosiert kontinuierlich Reduktionsmittellösung nach. Dieses Prinzip scheiterte daran, daß die Sintermetallrohre nicht ausreichend gerade und maßhaltig waren, so daß die Montage durch zwei fluchtende Lagerböcke und zwei Antriebswellendichtungen nicht möglich war.

Abb. 22 stellt eine weniger aufwendige, aber letztlich erfolgreiche Variante dar; hier steht das Sintermetallrohr aufrecht und befindet sich in Ruhe, die Durchmischung des Bades erfolgt von unten durch Zuleiten von N_2 . Zusammen mit dem N_2 wird hier auch die Reduktionsmittellösung kontinuierlich mit ca. $0.5-1\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ nachdosiert. Nach 6–8h ist das gelöste Pd im Beschichtungsbad verbraucht, der Durchgang ist beendet. Die abgeschiedene Pd-Schichtdicke kann aus der anfangs im Bad befindlichen Pd-Menge und der Membranfläche mit akzeptabler Genauigkeit bestimmt werden, da das Pd nahezu vollständig abgeschieden wird. Zur Fortsetzung der Beschichtung muß das Bad erneuert werden. Die Membran wird hierzu wie unter (6) beschrieben gereinigt, vertikal gedreht wieder eingebaut und die Apparatur mit neuer Beschichtungslösung gefüllt.

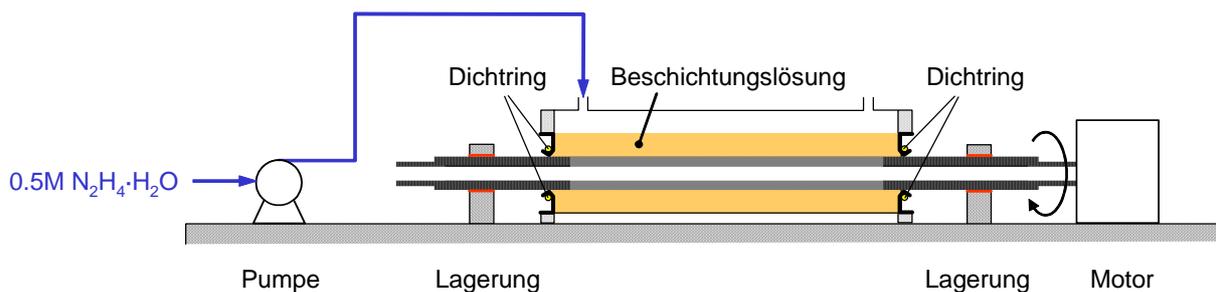


Abb. 21. Apparatur 1 zur außenseitigen Pd-Beschichtung der in Abb. 7 gezeigten Sintermetallrohre mit 18mm oder 16.5mm Außendurchmesser und ca. 650mm Länge. Prinzip: rotierende Membran.

Mit dieser Apparatur wurden alle in der zweiten Projekthälfte präparierte Membranen mit Pd beschichtet (vgl. Tab. 3). Dabei wurden rechnerisch Pd-Schichtdicken von 8-17 μm realisiert. Die Überprüfung der berechneten Schichtdicken durch Charakterisierung mittels REM bzw. Metallographie zeigte im allgemeinen gute Übereinstimmung.

Das Hauptproblem der Pd-Beschichtung der größeren Rohre war nicht das Verfahren an sich, sondern die häufig auftretenden Defekte, vor allem an den Anschweißstellen der massiven Endstücke, seltener im Bereich der keramischen Barrierschicht. Hierdurch gestaltete sich die Beschichtung sehr zeitraubend; manche Rohre konnten wegen zu vieler bzw. zu großer Defekte nicht ausreichend gasdicht beschichtet werden. So zeigten fast alle der von GKN bereitgestellten Rohre aus Inconel 625 Risse in der feinporigen Metall-Deckschicht an den Anschweißstellen. Diese konnten weder durch die TiO_2 - noch durch die YSZ-Zwischenschicht zuverlässig abgedeckt werden. Überraschende Schwierigkeiten bestanden auch in der Reproduzierbarkeit der Zwischenschichten. Bei einigen der auf Inconel 625 präparierten TiO_2 -Barrierschichten waren im Gegensatz zu den 10mm-Proben schon mit bloßem Auge Fehlstellen zu erkennen (vgl. Abb. 23).

Bei einigen der auf Inconel 625 präparierten TiO_2 -Barrierschichten waren im Gegensatz zu den 10mm-Proben schon mit bloßem Auge Fehlstellen zu erkennen (vgl. Abb. 23). Defekte der Oberfläche der APS-YSZ-Schichten waren mit dem Auge nicht zu erkennen, jedoch eine deutlich unterschiedliche Rauigkeit der Proben aus verschiedenen Chargen, wie in Abb. 24 gezeigt. Bedingt durch die größere Rauigkeit gestaltete sich die Pd-Beschichtung der YSZ-Oberfläche auf Proben aus 1.4841 wesentlich schwieriger und erforderte größere Pd-Schichtdicken als im Fall der YSZ-Zwischenschicht auf Rohren aus Inconel 625.

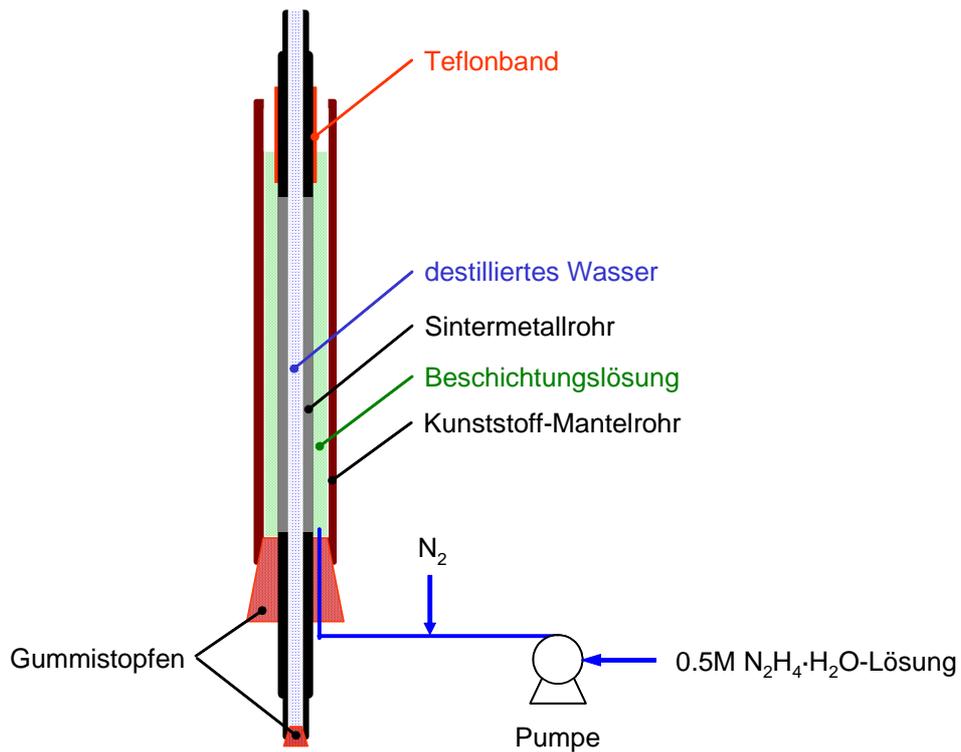


Abb. 22. Apparatur 2 zur außenseitigen Pd-Beschichtung der in Abb. 7 gezeigten Sintermetallrohre mit 18mm oder 16.5mm Außendurchmesser und ca. 650mm Länge. Prinzip: Konvektion durch aufsteigendes Inertgas.

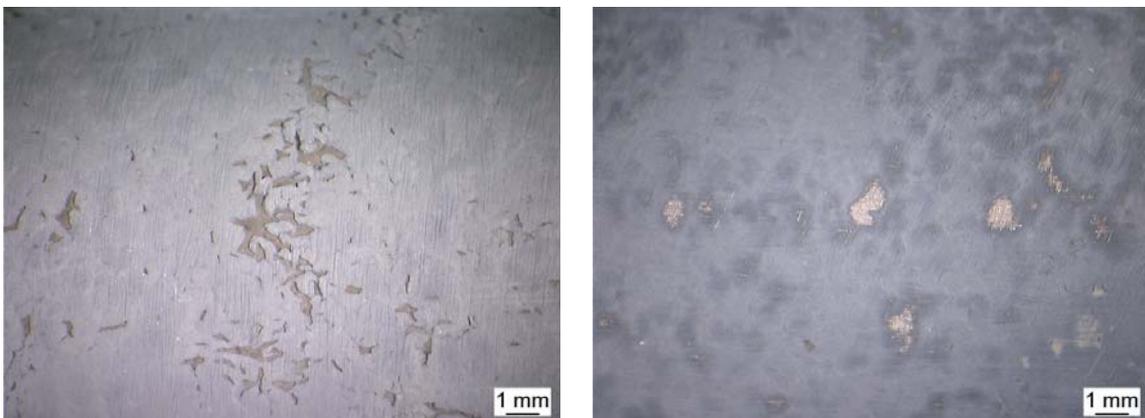
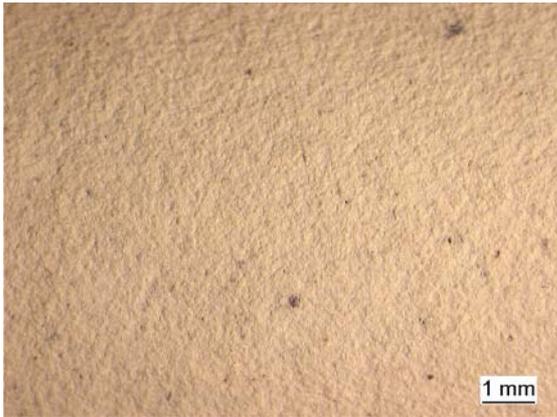


Abb. 23. Mit bloßem Auge sichtbare Defekte auf der Oberfläche der TiO_2 -Zwischenschicht auf 18mm-Rohren aus Inconel 625.

Beschichtung von Pall AccuSep™-Membranen

Die Firma Pall bietet kommerziell Sintermetallrohre als MF-Membranen (AccuSep™) an; diese sind relativ kostengünstig und auch mit einer feinporigen ZrO_2 -Schicht auf der Rohrinneenseite erhältlich. Da dies prinzipiell eine interessante Alternative zu den Sintermetallrohren von GKN darstellt, wurden auch Beschichtungsversuche mit diesen Substraten durchgeführt. Hierzu wurde analogen Überlegungen wie im Abschnitt zuvor folgend die in Abb. 25 skizzierte Beschichtungsapparatur aufgebaut.



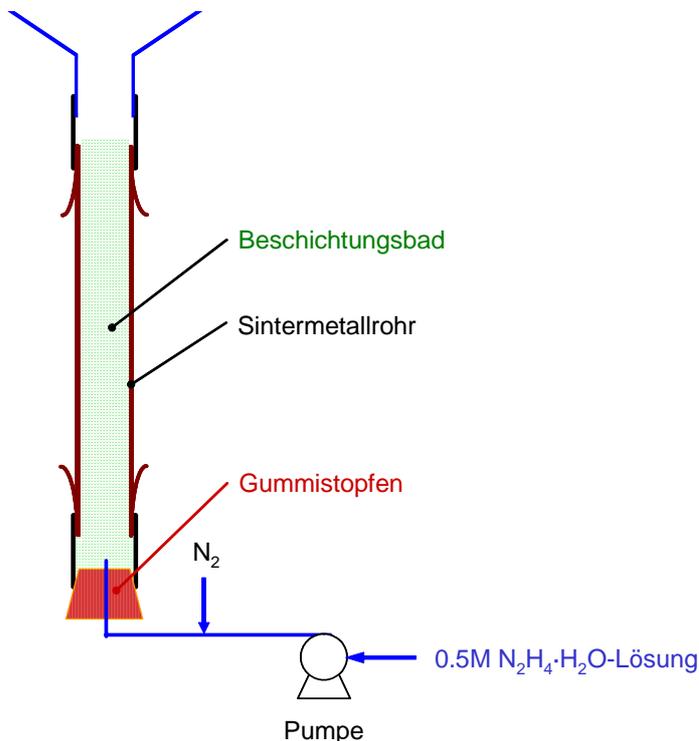
APS-YSZ auf Inconel 625



APS-YSZ auf 1.4841

Abb. 24. Unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der APS-YSZ-Zwischenschicht auf 18mm-Rohren aus Inconel 625 bzw. 1.4841.

Die Funktionsweise ist weitgehend identisch mit der für die Außenbeschichtung der größeren Sintermetallrohre von GKN eingesetzten Apparatur; einziger Unterschied ist, daß für die Innenbeschichtung kein Mantelrohr aus Kunststoff benötigt wird, und daß wegen des geringeren Flüssigkeitsvolumens bezogen auf die Membranfläche die Zeit und die maximal erreichbare Pd-Schichtdicke pro Beschichtungsdurchgang geringer sind.



Pall AccuSep™ Sintermetallrohr
innenseitig mit ZrO_2 beschichtet

Abb. 25. Apparatur zur innenseitigen Pd-Beschichtung von Sintermetallrohren der Fa. Pall (Accu-Sep™). Die Rohre sind 226mm lang, haben einen Innendurchmesser von 11mm und sind auf der Innenseite mit einer feinporösen ZrO_2 -Schicht im Porendurchmesserbereich von etwa $0.1\mu m$ versehen.

Obwohl die Pd-Beschichtung der AccuSep™-Rohre ebenfalls erfolgreich war, wurde dieser Weg letztlich nicht weiter verfolgt. Hauptgrund waren Defekte an den stirnseitigen Schweißstellen der Anschlußhülsen; zudem wäre wegen dieser Hülsen und der geringen Wandstärke der Rohre ein völlig anderes Anschlußkonzept erforderlich geworden.

ELP von Silber, Kupfer und Bildung der entsprechenden Legierungen

Bestimmte Pd-Legierungen besitzen gegenüber reinem Pd als Membranmaterial Vorteile. Für gewalzte planare, in Rohrform gezogene oder gerollte H₂-Diffusionsmembranen kommt häufig eine Legierung mit 23 Gew.-% Ag zum Einsatz, da diese eine etwa um den Faktor 1.7 höhere Permeabilität als reines Pd besitzt, wegen des geringeren Pd-Anteils kostengünstiger ist, und zudem auch geringere Anwendungstemperaturen erlaubt, weil der Bereich des α/β -Phasenwechsels in Gegenwart von H₂ zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben ist.

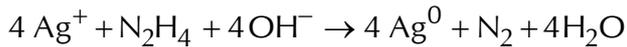
Eine weitere aus Anwendungssicht interessante Variante ist eine Pd/Cu-Legierung mit 40 Gew.-% Cu. Diese Legierung besitzt, bei deutlich reduziertem Pd-Anteil (d.h. Kosten), vor allem eine wesentlich höhere Toleranz gegen H₂S als reines Pd; die Wasserstoffpermeabilität ist ca. 10% höher als die von reinem Pd, allerdings ist sie stark von der Zusammensetzung abhängig. So besitzt eine Legierung mit 30 Gew.-% Cu nur noch 1/10 der Permeabilität der Legierung mit 40 Gew.-% Cu.

Membranschichten aus einer Pd/Ag- oder Pd/Cu-Legierung auf einem porösen Träger können mittels ELP so präpariert werden, daß zunächst nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Prozedur eine Pd-Schicht der gewünschten Dicke abgeschieden wird. Auf dieser reaktiven Pd-Schicht wird das Zweitmetall ebenfalls durch chemische Reduktion aus einem Beschichtungsbad heraus abgeschieden. Die resultierende Doppelschicht wird schließlich bei hohen Temperaturen getempert, so daß sich durch Metaldiffusion die Legierung ausbildet. Die Zusammensetzung ergibt sich aus den abgeschiedenen Schichtdicken der beiden Metalle.

Für die zu Beginn des Vorhabens durchgeführte Präparation von Pd/Ag-Schichten auf MF-Rohrmembranen aus Al₂O₃ mit 10mm Außendurchmesser war ausgehend von Literaturergebnissen [34,35] die in Tab. 2 links aufgelistete Badzusammensetzung als geeignet ermittelt worden. Beschichtet wurden die Membranen in einem Vorläufer der in Abb. 17 gezeigten Apparatur. Dabei kam die oben beschriebene Prozedur zur Aktivierung des Substrats, aber etwas andere (ältere) Bedingungen für die Pd-Abscheidung zum Einsatz:

- es wurde nur eine Beschichtungslösung verwendet (Zusammensetzung siehe Tab. 2, linke Spalte), die vor Einsatz ebenfalls einige Stunden stehen gelassen wurde,
- die Beschichtungstemperatur lag bei 60°C,
- die Reduktionsmittellösung wurde in Portionen zugetropft,
- die Beschichtungslösung wurde alle 30min erneuert; dabei wurde die Membran vertikal gedreht.

Nach Abschluß der Pd-Beschichtung wurden die Membranen gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Beschichtung mit Ag erfolgte danach analog, unter Verwendung der in Tab. 2, mittlere Spalte, angegebenen Badzusammensetzung; die Temperatur betrug 50°C. Die Reaktionsgleichung für die Reduktion von Ag⁺ mit Hydrazin entspricht der für die Reduktion von Pd²⁺ (Gl. 4-1). Es gilt:



Gl. 4-3

Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wurden die Membranen abschließend gründlich gereinigt und im Trockenschrank bei 120°C mehrere Stunden lang getrocknet. Die Bildung der Pd/Ag-Legierung wurde im Anschluß durch Tempern bei 700°C für 12h in Argonatmosphäre erreicht.

Tab. 2. Zusammensetzung der Tauchbäder zur Abscheidung von Ag und Cu.

Pd-Beschichtungsbad (alt)	Ag-Beschichtungsbad	Cu-Beschichtungsbad
<ul style="list-style-type: none"> ■ 500ml H₂O ■ 5g PdCl₂ ■ 70g Na₂-EDTA·2H₂O ■ 200ml 28%-tige wäßrige NH₃-Lösung ■ 10ml N₂H₄·2H₂O 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 500ml H₂O ■ 0.5g PdCl₂ ■ 5g AgNO₃ ■ 35g Na₂-EDTA·2H₂O ■ 500ml 28%-tige wäßrige NH₃-Lösung ■ 5ml N₂H₄·2H₂O 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 1000ml H₂O ■ 15g CuSO₄·5H₂O ■ 15g NaOH ■ 30g Na₂-EDTA·2H₂O ■ 167 ml HCHO (37%)

In Abb. 26 sind Ergebnisse von XRD-Messungen an solchen Membranen unmittelbar nach der Beschichtung und nach dem Tempern gezeigt. Es ist klar zu sehen, daß zunächst – neben Al₂O₃ – getrennte Peaks für Pd und Ag vorlagen. Diese waren nach dem Tempern jedoch verschwunden; stattdessen wurden dazwischen liegende neue Peaks für die Pd/Ag-Legierung detektiert. Abb. 27 zeigt REM-Aufnahmen von der Oberfläche sowie vom Querschnitt einer Pd/Ag-Membran mit etwa 2µm Schichtdicke. Die Pd/Ag-Oberfläche sieht glatter aus als die Oberfläche entsprechender Pd-Schichten; es sind keine Korngrenzen zu erkennen. Es ist davon auszugehen, daß die hohe Temperatur von 700°C während des Temperns für die Glättung der Oberfläche verantwortlich ist.

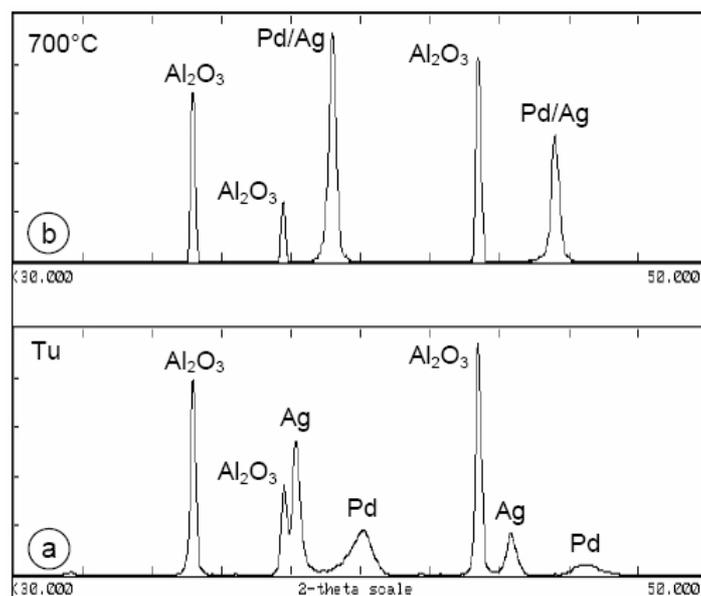


Abb. 26. Röntgen-Diffraktogramme einer durch ELP präparierten Pd/Ag-Schicht (ca. 25% Ag) auf einer MF-Rohrmembran aus Al₂O₃ (a) vor und (b) nach Tempern bei 700°C in Argon.

Annähernd defektfreie, bis 450°C in Wasserstoff beständige Pd/Ag-Membranen konnten ab 6–8µm Schichtdicke erhalten werden und wurden für Untersuchungen zur Effektivität der Wasserstoffentfernung durch Spülgas eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.4).

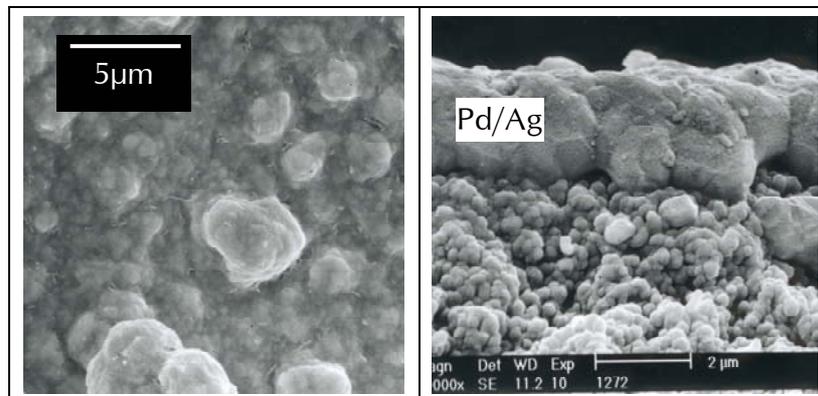


Abb. 27. REM-Aufnahmen einer durch ELP präparierten Pd/Ag-Schicht (ca. 25% Ag) auf einer MF-Rohrmembran aus Al₂O₃. Links: Oberfläche. Rechts: Querschnitt.

Bei der Präparation von Pd/Cu-Schichten wurde analog vorgegangen. Für die Pd-Beschichtung wurde dabei jedoch die zuvor beschriebene, neue Verfahrensweise und Badzusammensetzung angewandt (vgl. Tab. 1), die bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Auch die Cu-Beschichtung wurde bei Raumtemperatur vorgenommen; die Zusammensetzung des verwendeten Bades ist in Tab. 2, rechte Spalte, angegeben. Sie beruht auf Angaben aus der Literatur [36] sowie auf eigenen Versuchen. Die Abscheidung von Cu wird in diesem Fall durch Formaldehyd als Reduktionsmittel erreicht. Zur Beschichtung einer Al₂O₃-MF-Rohrmembran wurden pro Durchgang etwa 18ml Beschichtungslösung verwendet, der über einen Zeitraum von ca. 1h chargenweise bis zu 30 Tropfen (3ml) der Formaldehydlösung zugesetzt wurden. Dabei bildete sich eine etwa 1.6µm dicke Schicht von Cu gemäß der Reaktionsgleichung:



Die Beschichtung wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Cu-Menge abgeschrieben war. Die Pd/Cu-Legierung wurde daraufhin unter vergleichsweise schonenden Bedingungen gebildet; nach dem Waschen und Trocknen gemäß der auf Seite 23 in Zusammenhang mit der Pd-Abscheidung beschriebenen Prozedur wurden die Membran dazu unter N₂-Atmosphäre zunächst langsam auf 300°C aufgeheizt. Danach wurde auf H₂-Atmosphäre gewechselt, die Temperatur auf 450°C erhöht und die Membran für 6 Tage behandelt. Vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der H₂ wieder durch N₂ ersetzt. Auf diese Weise wurden porenfreie Membranen mit Schichtdicken um 10µm erhalten. Eine dieser Membranen wurde für Permeationsexperimente mit H₂ bei Temperaturen bis 500°C eingesetzt und danach mit REM, ESMA und Metallographie untersucht. Abb. 28 links zeigt eine Aufnahme im BSE-Modus, aus der mehrere Schichten im Bereich der Membran ersichtlich sind. Oben befindet sich eine relativ stark zerklüftete Zone (a) von etwa 5–7µm Dicke, darunter ein weitgehend porenfreier Bereich (b) von etwa 10µm Dicke. Daran anschließend ist eine etwa 2µm dicke Zone (c), die bereits innerhalb der feinporigen Deckschicht des Trägers liegt, und darunter noch eine etwa 5µm dicke Schicht (d) zu erkennen. Die in den drei Bildern rechts daneben gezeigten Vertei-

lungen von Al, Pd und Cu erlauben eine relativ klare Zuordnung der Metalle zu diesen Schichten, die in Abb. 29 dargestellt ist. Danach findet sich Pd in den Schichten (a)–(c), wobei die Intensitätsverteilung ein Konzentrationsmaximum nahe der Grenze der feinkörnigen Al_2O_3 -Schicht zur aufgetragenen Metallschicht suggeriert, während zu der zerklüfteten Oberfläche hin ein Konzentrationsabfall erkennbar ist. Bei Cu verhält sich das genau umgekehrt: hier ist ein Maximum nahe der zerklüfteten Oberfläche sichtbar, während die Konzentration zum Träger hin etwas abnimmt. Überraschend ist nun, daß die Schicht (c) nur wenig Cu, insbesondere weniger als die darunter liegende Schicht (d) enthält. Da im Rahmen der Beschichtung zuerst Pd, dann Cu abgeschieden wird, muß daraus geschlossen werden, daß Cu durch die Pd-Schicht hindurch in Richtung des Al_2O_3 diffundiert. Möglicherweise bilden sich dort durch Reaktion mit dem Al_2O_3 Phasen vom Typ CuAlO_2 or CuAl_2O_4 . Hierüber liegen jedoch bislang keine gesicherten Erkenntnisse vor.

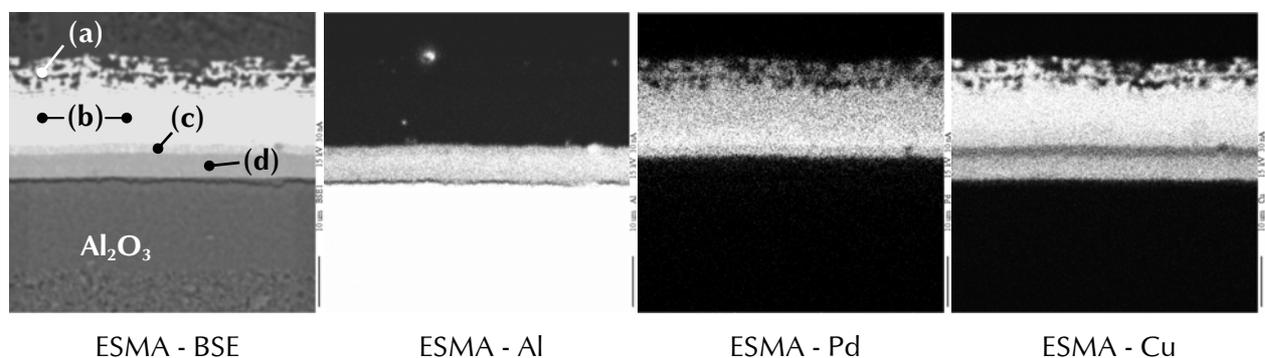


Abb. 28. Mittels ESMA bestimmte Verteilung der Elemente Al, Pd und Cu über dem Querschnitt einer Pd/Cu-Schicht auf einer MF-Rohrmembran aus Al_2O_3 .

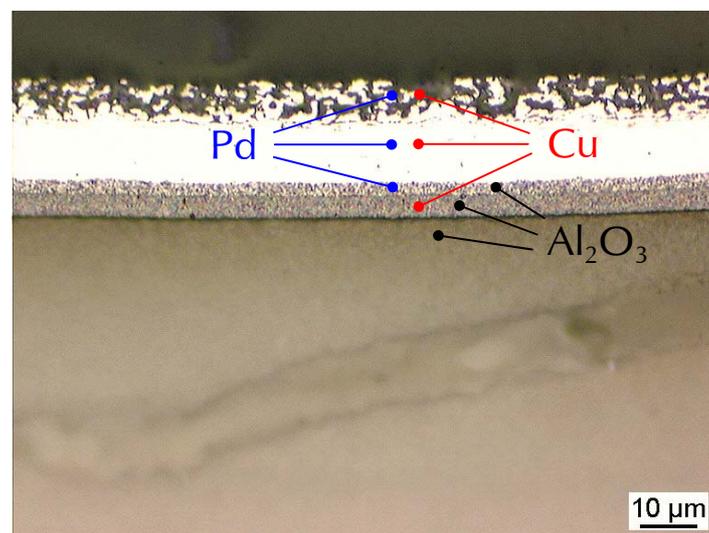


Abb. 29. Metallographischer Anschliff des Querschnitts der Pd/Cu-Membran aus Abb. 28. Pd dringt etwa $2\mu\text{m}$ tief in die Al_2O_3 -Deckschicht ein; Cu diffundiert anscheinend durch die Pd-Schicht hindurch und gelangt tiefer in die Al_2O_3 -Deckschicht hinein; möglicherweise bildet sich dort CuAlO_2 oder CuAl_2O_4 , denn die Intensitätsverteilung suggeriert ein Konzentrationsminimum von Cu in der oberflächennahen Zone der Al_2O_3 -Deckschicht.

Aktivierung der Substratoberfläche durch MOCVD

Überlegungen zur gleichmäßigeren Bekeimung der zu beschichtenden Oberfläche mit Pd und zur besseren Verankerung der Pd-Schicht bei porösen, insbesondere wenig rauen Oberflächen wie z.B. im Fall der WPS-TiO₂-Barrierschichten, führten zur Erprobung eines alternativen Aktivierungsverfahrens, das primär zur Präparation katalytisch aktiver Membranen für Gas/Flüssig-Reaktionen entwickelt worden war. Es handelt sich um ein Verfahren zur metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD), das von Pd-Hexafluoroacetylacetonat (Pd(hfac)₂) als Precursor ausgeht. Details dieses Verfahrens sind in [37] beschrieben worden; die wesentlichen erwarteten Vorteile im Kontext der Aktivierung von Oberflächen für die Pd-Abscheidung sind:

- höhere mögliche Beladung der Oberfläche mit Pd
- kleinere Pd-Partikeln (nm-Bereich) und damit eine gleichmäßigere Bekeimung der Oberfläche; zudem kann das Verfahren so gesteuert werden, daß die Abscheidung oberflächennah in den Poren der Barrierschicht erfolgt
- verbesserte Haftung der Pd-Partikeln (und damit auch der aufwachsenden Pd-Schicht) durch Zersetzung des Precursors an der Oberfläche des Substrats bei erhöhter Temperatur (ca. 250°C, „reaktive Verankerung“)
- keine Verwendung von Sn, das nach publizierten Ergebnissen aufgrund von Legierungsbildung die Langzeitstabilität der Membranen herabsetzt

Daß diese Überlegungen prinzipiell greifen, konnte durch Anwendung der neuen Aktivierungsprozedur auf einige Membranen anhand von Charakterisierungsergebnissen nachgewiesen werden. Hierzu ist in Abb. 30 eine TEM-Aufnahme der mittels MOCVD in der feinporösen Deckschicht einer MF-Rohrmembran aus Al₂O₃ abgeschiedenen Pd-Partikeln zu sehen, die belegt, daß die Pd-Partikelgröße bei diesem Verfahren im Bereich um 10nm liegt. Aus Untersuchungen der Pd-Verteilung ist bekannt, daß durch entsprechende Steuerung der Beschichtungsparameter eine gezielte Abscheidung nahe der Oberfläche oder in die Tiefe der porösen Struktur (bis über mehrere mm Tiefe) möglich ist. Das Ergebnis der Präparation für beide Aktivierungsarten ist in Abb. 31 dargestellt.

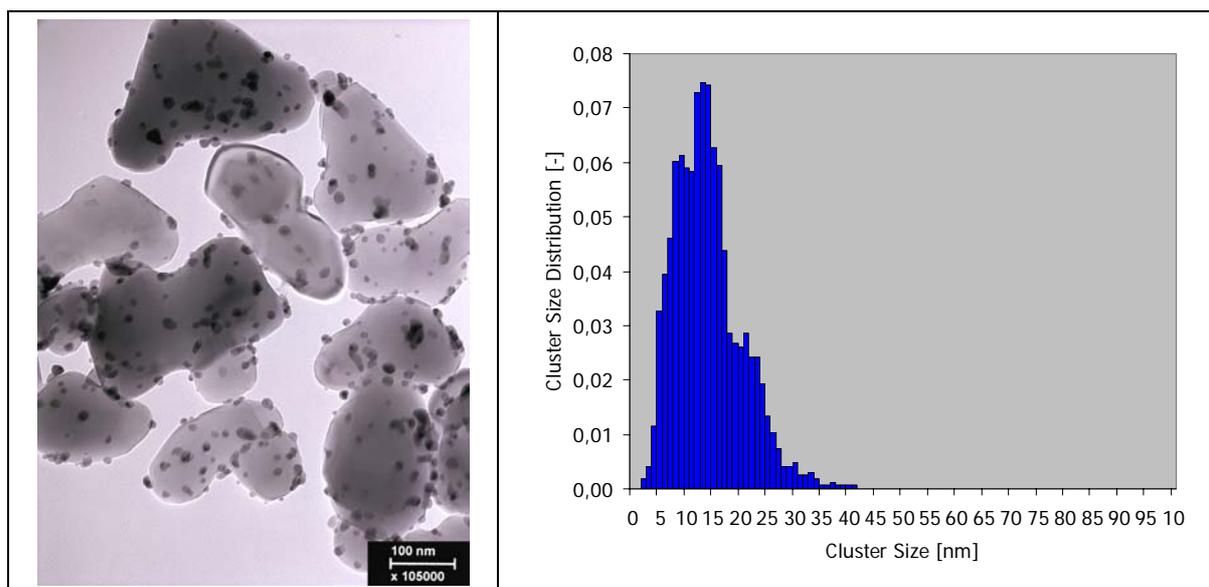


Abb. 30. TEM-Aufnahme der mittels MOCVD von Pd(hfac)₂ in der feinporigen Deckschicht (Porengröße ca. 100nm) einer MF-Rohrmembran aus Al₂O₃ abgeschiedenen Pd-Partikeln mit Darstellung der Partikelgrößenverteilung (Anzahlverteilungskurve).

Die Abbildung zeigt metallographische Anschliffe des Querschnitts von Pd-Membranen, die auf einer APS-YSZ-Barrierschicht unter Anwendung der gleichen Beschichtungsprozedur erhalten wurden. Es wird deutlich, daß die ausgehend von der MOCVD-Aktivierung gebildete Pd-Schicht der Kontur im Gegensatz zu der durch die klassische Aktivierung erzeugten Pd-Schicht sehr gut folgt. Jedoch zeigen die Bilder auch (unter der Prämisse, daß die erfaßten Ausschnitte tatsächlich repräsentativ sind), daß die YSZ-Zwischenschicht der klassisch aktivierten Membran hier sehr viel rauher ist als die der durch MOCVD aktivierten Membran.

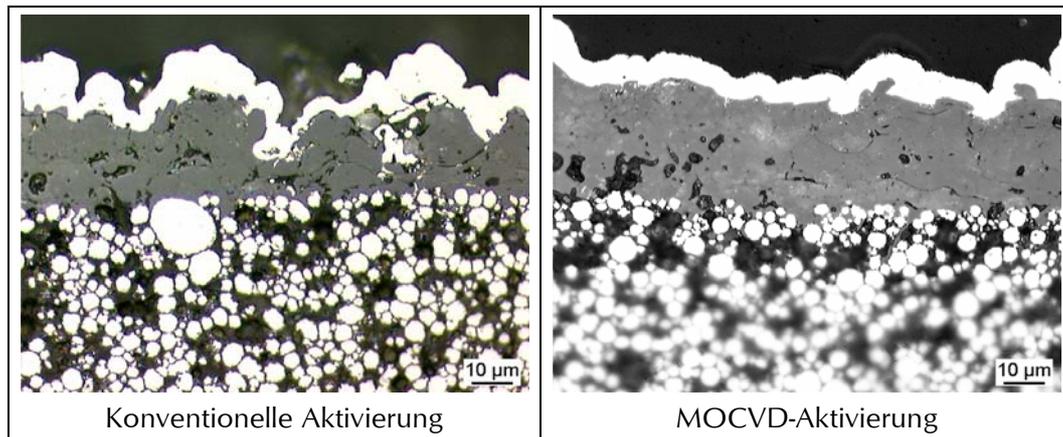


Abb. 31. Vergleich der nach konventioneller Aktivierung (Gl. 4-2) und nach Aktivierung durch MOCVD mit gleichen Beschichtungsbedingungen erreichten Pd-Membranen auf APS-YSZ-Barrierschichten.

Bisher liegen aber, nicht zuletzt wegen der Reproduzierbarkeitsprobleme bei der Herstellung der Sintermetallrohre und der keramischen Barrierschichten, die einen systematischen Vergleich erschweren, noch nicht genügend Daten vor, um die erwarteten Vorteile der MOCVD-Aktivierung zuverlässig nachzuweisen. So wurde in Permeationsexperimenten (vgl. Abschnitt 4.4) überraschend gefunden, daß die in Abb. 31 gezeigte, durch MOCVD aktivierte Membran trotz der nur wenig dickeren Pd-Schicht eine wesentlich geringere Wasserstoffpermeation zeigte als die konventionell aktivierte Membran. Durch systematische Untersuchungen auf identischen Substraten muß geklärt werden, ob die erhofften Vorteile durch andere Effekte (z.B. zu starke Pd-Abscheidung in den Poren) wieder kompensiert werden, oder ob diese Beobachtung wie zu vermuten auf unterschiedliche Eigenschaften der Zwischenschicht zurückzuführen ist (z.B. einen Unterschied der Porosität der Barrierschicht).

Tab. 3. Zusammenstellung aller durch ELP mit Pd beschichteter Membranen

Code	Träger	Aktivierung			Schichtdicke	
		SnCl ₂ /PdCl ₂ Zyklenzahl bzw. MOCVD	Länge (cm)	m(Pd) (g)	berechnet* (µm)	REM bzw. Metallographie (µm)
YH-1	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.0924	3.1	-
YH-2	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.1637	5.5	-
YH-3	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.1559	5.2	-
YH-4	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.1379	4.6	5-6

Code	Träger	Aktivierung			Schichtdicke	
		SnCl ₂ /PdCl ₂ Zyklenzahl bzw. MOCVD	Länge (cm)	m(Pd) (g)	berechnet* (µm)	REM bzw. Metallographie (µm)
YH-9	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.1328	4.4	-
YH-10	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.1301	4.3	-
YH-13	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.29	9.5	-
YH-14	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.22	7.3	-
YH-37	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.14	6.2	-
YH-38	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	0.11	4.9	-
YH-39	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	n.d.	-	-
YH-40	Al ₂ O ₃ (Innen)	6	11	n.d.	-	-
YH-31	Al ₂ O ₃ (Außen)	6	11	n.d.	-	-
YH-32	Al ₂ O ₃ (Außen)	6	11	n.d.	-	-
YH-46	Al ₂ O ₃ (Außen)	4	15	0.352	-	-
YH-47	Al ₂ O ₃ (Außen)	4	15	0,289	-	-
YH-48	Al ₂ O ₃ (Außen)	4	15	0.352	-	-
YH-29	Al ₂ O ₃ (Außen)	MOCVD	11	n.d.	-	-
YH-30	Al ₂ O ₃ (Außen)	MOCVD	11	n.d.	-	-
YH-5	1.4841	10	11	0.3056	7.3	6-8
YH-6	1.4841	10	11	0.3165	7.5	-
YH-7	EM-02032207, APS-YSZ/1.4841	10	11	0.3170	7.5	-
YH-8	EM-02032208, APS-YSZ/1.4841	10	11	0.3024	7.0	2-10
YH-11	EM-02032207, APS-YSZ/1.4841	6	11	0.9957	23.3	-
YH-12	EM-02032208, APS-YSZ/1.4841	6	11	0.6262	14.7	-
YH-17	EM-02032005, Pd/MS-ZrO ₂ /1.4841	0	11	0.6197	14.5	-
YH-18	G2T-RF525-01A, TiO ₂ /1.4841	6	11	0.53	12.3	10
YH-19	G2T-RF525-01A, TiO ₂ /1.4841	6	11	0.56	13.2	11
YH-20	EM-02032010, MS-ZrO ₂ /1.4841	6	11	0.43	10.0	8-12
YH-21	EM-02032010, MS-ZrO ₂ /1.4841	6	11	0.42	9.9	10
YH-22	EM-02032010, MS-ZrO ₂ /1.4841	6	11	0.58	13.6	-
YH-23	EM-02032010, MS-ZrO ₂ /1.4841	6	11	0.83	19.4	-
YH-24	EM-02032010, MS-ZrO ₂ /1.4841	6	11	0.85	19.9	18-20
YH-25	G2T-RF525-01B, TiO ₂ /1.4841	6	11	0.43	10.2	-
YH-26	TiO ₂ /PSS, massive Endstücke	6	11	0.37	8.8	-
YH-27	TiO ₂ /PSS, massive Endstücke	6	11	0.39	9.1	-
YH-28	TiO ₂ /PSS, massive Endstücke	6	11	0.38	9.0	-
YH-33	MS-ZrO ₂ /TiO ₂ /1.4841, massive Endstücke	6	11	n.d.	-	-
YH-15	APS-YSZ/1.4841	MOCVD	11	0.44	10.4	-
YH-16	APS-YSZ/1.4841	MOCVD	11	0.43	10.0	-

Code	Träger	Aktivierung			Schichtdicke	
		SnCl ₂ /PdCl ₂ Zyklenzahl bzw. MOCVD	Länge (cm)	m(Pd) (g)	berechnet* (µm)	REM bzw. Metallographie (µm)
YH-41	φ 18mm TiO ₂ /Inconel 625	5	27.5	n.d.	8	-
YH-42	φ 18mm TiO ₂ /Inconel 625	5	27.5	n.d.	8	-
YH-43	φ 18mm TiO ₂ /Inconel 625	6	27.5	n.d.	8	-
YH-44	φ 18mm APS-YSZ/Inconel 625	6	27.5	n.d.	12	-
YH-45	φ 18mm APS-YSZ/Inconel 625	6	27.5	n.d.	12	-
YH-49	φ 18mm TiO ₂ /1.4841	5	25	n.d.	12	-
YH-50	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	15	-
YH-51	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	14	-
YH-52	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	8	25	n.d.	17	-
YH-53	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	9	-
YH-54	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	13	-
YH-55	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	9	25	n.d.	11	-
YH-56	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	12	-
YH-57	φ 18mm APS-YSZ/1.4841	7	25	n.d.	15	-
YH-34	Pall AccuSep™-G50	6	22.6	1.05	10.5	-
YH-35	Pall AccuSep™-G38	6	22.6	1.25	12.5	-
YH-36	Pall AccuSep™-G60	6	22.6	1.04	10.4	-

*φ 10mm und AccuSep™: Schichtdicke aus der gemessenen Gewichtszunahme der Probe berechnet.
φ 18mm: Schichtdicke aus der Pd-Menge im Beschichtungsbad berechnet.

4.2 Beständigkeit der asymmetrischen Sintermetallrohre gegen die Prozeßatmosphäre der PDH

4.2.1 Aufkohlung und Metal Dusting

Aufkohlung ist eine innere Karbidbildung, die bei hohen Temperaturen und Kohlenstoffaktivitäten der Gasatmosphäre $a_c < 1$ (vgl. Gl. 4-5) abläuft und zu einer Versprödung und Rißbildung im Werkstoff führt. Liegt die Kohlenstoffaktivität $a_c > 1$ (d.h. fester Kohlenstoff kann aus der Gasatmosphäre ausgeschieden werden), kann es im Temperaturbereich von 400–800°C zum Metal Dusting kommen. Dabei zerfällt der metallische Werkstoff in feinen Staub aus Metallpartikeln und Graphit. Probleme bereitet diese Art der Korrosion beispielsweise bei der Herstellung von Synthesegas oder bei der Direktreduktion von Eisenerz zu Eisenschwamm [38-40]. Metal Dusting kann aber auch bei der Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe auftreten. Für diesen Fall ist in Abb. 32 der Korrosionsverlauf an einem ferritischen Stahl schematisch skizziert [41-43]:

- Zunächst wird Kohlenstoff an der Metalloberfläche freigesetzt. Dies geschieht bei Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe z.B. über folgende Zerfallsreaktion:



Die Kohlenstoffaktivität a_c ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$a_c = K_p \cdot \left(\frac{p_{C_nH_{2n+2}}}{p_{H_2}^{n+1}} \right)^{1/n} \quad \text{Gl. 4-6}$$

wobei K_p die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nach Gl. 4-5 bezeichnet.

- Nach der Kohlenstoffbildung verursacht dessen Diffusion in den Werkstoff eine Übersättigung der Metallmatrix mit gelöstem Kohlenstoff (Abb. 32 a).
- Als Folge dieser Übersättigung bilden sich an der Metalloberfläche und an den Korngrenzflächen metastabile Eisenkarbide (Fe_3C : Zementit, Abb. 32 b).
- Zementit wirkt als Diffusionsbarriere einer weiteren Kohlenstoffaufnahme entgegen, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in dem Karbid um ein Vielfaches geringer ist als in Eisen. Es kommt zu einer Koksabscheidung auf der Zementitoberfläche. Durch diese Ablagerungen verringert sich die Kohlenstoffaktivität an der Grenzfläche Zementit/Koks auf das Gleichgewichtsniveau ($a_c = 1$, Abb. 32 c).
- Zementit ist jedoch nur stabil bei Kohlenstoffaktivitäten $a_c > 1$. Fällt die Aktivität auf den Gleichgewichtswert oder darunter, führt dies zum Zerfall des Eisenkarbids. Es bilden sich Koks und feine Eisenpartikel (Abb. 32 d).
- Die Metallteilchen wirken zusätzlich katalytisch auf die weitere Kohlenstoffabscheidung, weshalb nach dem erstmaligen Auftreten von Metal Dusting der ganze Vorgang noch beschleunigt wird.

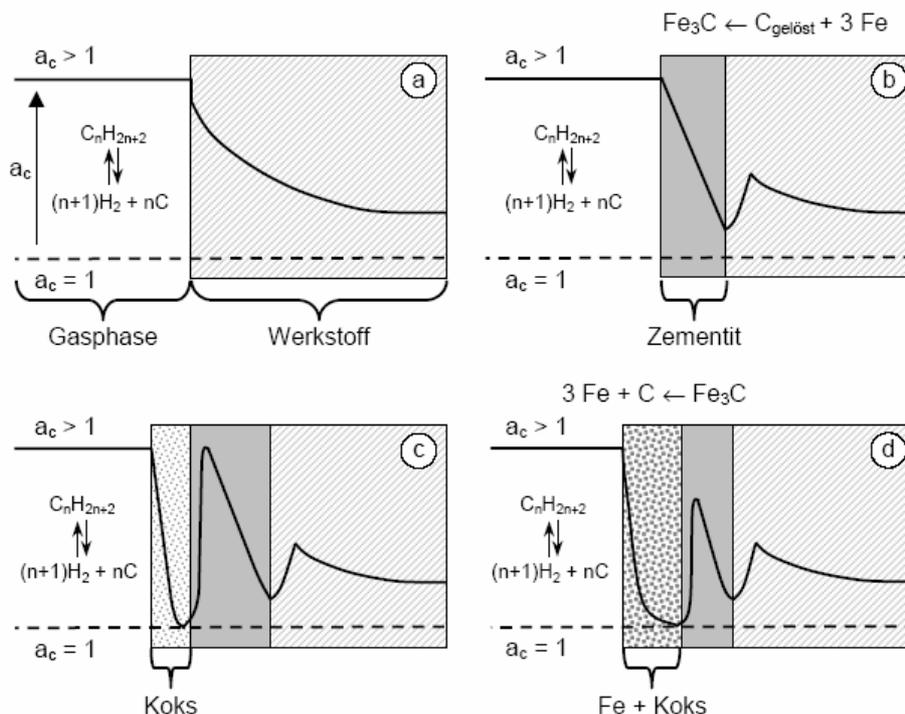


Abb. 32. Schematische Darstellung des Metal Dusting-Mechanismus für Eisen und niedriglegierte Stähle in einer kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre [33].

- Folgt wie bei der PDH nach der Reaktion eine Regeneration mit einem sauerstoffhaltigen Gemisch, wird der Koks verbrannt und es bleibt ein feiner Metallstaub auf dem Werkstück übrig.

Konventionelle austenitische Chrom/Nickel-Stähle sind in der Regel anfällig für Metal Dusting. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist der Zusatz geringer Mengen schwefelhaltiger Komponenten wie Schwefelwasserstoff zum Prozeßgas [43,44]. Durch Adsorption des Schwefels auf der Metalloberfläche wird die Kohlenstoffübertragungsreaktion ins Metall blockiert und somit das Metal Dusting gestoppt, da der Eintritt des Kohlenstoffs in den Werkstoff Grundvoraussetzung für den Korrosionsvorgang ist. Allerdings ist die Zugabe schwefelhaltiger Verbindungen in vielen Fällen problematisch. Schwefel wirkt meist auch als Katalysatorgift, so daß diese Verfahrensvariante für einen Großteil der heterogen katalysierten Reaktionen nicht in Frage kommt.

Für katalytische Prozesse bei Temperaturen über 500°C in aufkohlenden Atmosphären haben sich deshalb Legierungselemente bewährt, die zur Ausbildung schützender Deckschichten führen. Beispielsweise entstehen bei Chrom- und Nickelgehalten im Stahl größer 20 Gew.-% schon bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken schützende Chromoxide (Cr_2O_3) und chromreiche Spinelle $(\text{Fe,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Diese Oxide sind thermodynamisch stabiler als Karbide und weisen eine vernachlässigbare Löslichkeit für Kohlenstoff auf. Folglich wird dessen Diffusion in den Werkstoff verhindert [42,43].

Aus diesen Gründen setzt Linde im PDH-Verfahren den höherlegierten austenitischen Stahl 1.4841 mit 24-26 Gew.-% Chrom, 19-22 Gew.-% Nickel und 1.5-2.5 Gew.-% Silizium als Werkstoff für die mit Katalysator gefüllten Reaktorrohre ein. Dieser Werkstoff wurde deshalb auch für die als Membranträger fungierenden porösen Sintermetallrohre ausgewählt.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen zur Beständigkeit der Sintermetallrohre unter den Reaktionsbedingungen der PDH wurden an 1cm langen Rohrstücken durchgeführt, die in einem von außen beheizten Quarzglasrohr der vorbeiströmenden Gasatmosphäre ($60\text{ml}_N/\text{min}$) ausgesetzt wurden (vgl. Abb. 33). Die Beheizung erfolgte mit einem Röhrenofen; die Proben wurden dabei im Bereich der isothermen Zone plaziert. Bei 600°C und 1bar Gesamtdruck wurden sukzessive Prozeßzyklen bestehend aus 8h Reaktionsperiode und 16h Regeneration über Nacht durchfahren. Als Reaktionsatmosphäre kam Propan zum Einsatz, optional wurde Wasserdampf in einem bestimmten Molverhältnis zugemischt. Regeneriert wurde mit 2% Sauerstoff in Stickstoff; zur Detektion der dabei entstehenden Kohlenoxide stand ein Gaschromatograph zur Verfügung. Auf diese Weise konnten der Endpunkt der Regeneration und die abgeschiedene Kohlenstoffmenge bestimmt werden.

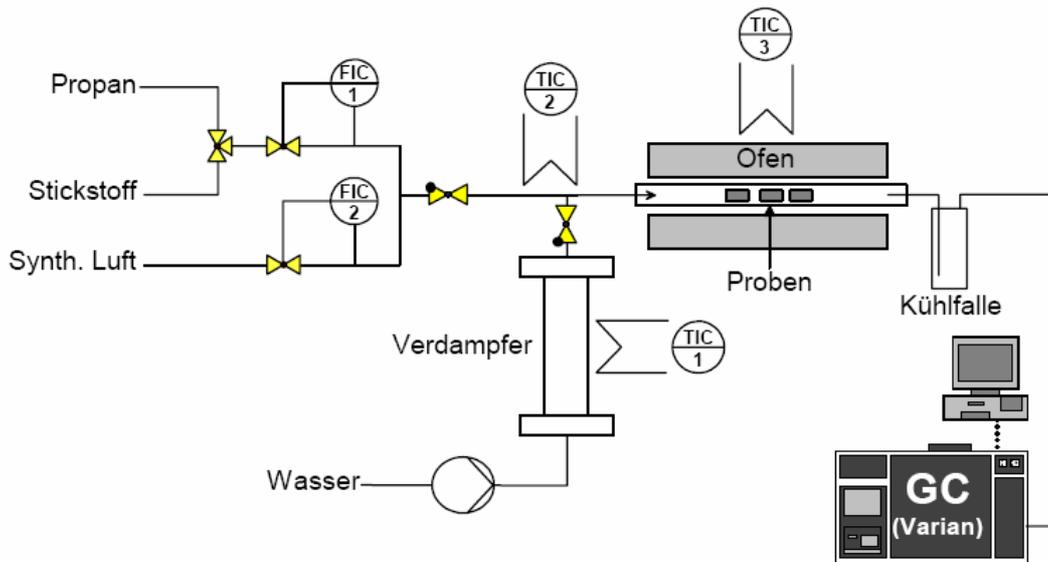


Abb. 33. Versuchsaufbau für die Ermittlung der Beständigkeit der Sintermetallrohre unter den Prozeßbedingungen der PDH.

4.2.3 Ergebnisse

Im Verlauf des Vorhabens wurden Proben aus verschiedenen Werkstoffen getestet:

- 1.4841, asymmetrisch porös (Charge 1, Charge 2)
- 1.4841, asymmetrisch porös, alitiert (Charge 2)
- 1.4841, massiv (Vergleichsprobe)
- Inconel 625, symmetrisch porös

Rohrstücke aus 1.4841 wurden zunächst in reiner Propanatmosphäre – entsprechend den Prozeßbedingungen für den zu Beginn des Vorhabens favorisierten Chromoxid-Katalysator – getestet (Charge 1). Während massive Vergleichsproben identischer Geometrie unter diesen Bedingungen keinen Schaden nahmen, ließen die porösen Rohrstücke schon nach wenigen Zyklen starke Korrosionserscheinungen erkennen. Der beschleunigte Korrosionsverlauf ist somit auf die poröse Struktur der Proben zurückzuführen. Die um ein Vielfaches größere Oberfläche erschwert vermutlich die Ausbildung einer deckenden Oxidschicht bzw. erhöht die Wahrscheinlichkeit von Defekten. An diesen Stellen kann Kohlenstoff ungehindert eindringen. Da Chrom eine höhere Kohlenstoffaffinität als Eisen besitzt, bilden sich chromreiche Karbide des Typs $M_{23}C_6$ (M: Cr, Fe, Ni) mit Chromgehalten bis zu 80 Gew.-%. Mit fortschreitender Kohlenstoffaufnahme erfolgt unter Metallausscheidung eine Umwandlung zu den kohlenstoffreichen Phasen M_7C_3 und M_3C . Auf diesen Karbiden kommt es analog Abb. 32 zunächst zur Kohlenstoffabscheidung und im Anschluß zum Zerfall des Werkstoffs in Metallpartikel und Graphit. Mit der Bildung chromreicher Karbide ist zudem eine Verarmung des Metalls an Chrom verbunden. Infolgedessen wird die Chromoxidschutzschicht weiter geschädigt. Die Zerstörung der Probe kann ungehindert und beschleunigt ihren Lauf nehmen [42]. Diese Schlußfolgerungen werden durch die Beobachtung gestützt, daß der Korrosionsverlauf in der feinporigen Schicht beginnt.

Die Zugabe von Wasserdampf ist eine bekannte Maßnahme, um die Kohlenstoffabscheidung zu unterdrücken und somit auch das Problem des Metal Dusting abzumildern. Dies erfordert im Kontext der PDH allerdings auch einen wasserdampfstabilen Katalysator. Der zu Projektbeginn favorisierte Chromoxid-Katalysator kann nicht mit nennenswerten Wasserdampfgehalten im Feed betrieben werden; jedoch ergab sich aufgrund eines Wechsels des Katalysator-Entwicklungspartners bei LE diesbezüglich eine neue Situation: es wurde auf einen Pt/Sn-Katalysator übergegangen, der zum einen höhere Ausbeuten an Propen erzielt und zum anderen mit Wasserdampf-Zugabe zum Propan betrieben werden muß, um die Kohlenstoffabscheidung am Katalysator in Grenzen zu halten.

Aus diesem Grund wurden weitere Aufkohlungsversuche mit porösen Rohren aus 1.4841 unter Zugabe von Wasserdampf durchgeführt. Mit steigendem Wasserdampfgehalt nimmt die Kohlenstoffaktivität der Gasatmosphäre über die heterogene Wasser-gasreaktion ab:



Zudem steigt der Sauerstoffpartialdruck mit höherem Wasserdampfgehalt über das Teilgleichgewicht der Wasserzersetzung:



Folglich erhöht sich durch den Wasserdampfbzusatz die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre und es steht mehr Sauerstoff zur Bildung einer schützenden Chromoxid-schicht zur Verfügung.

Wie zu erwarten, ließ sich das Ausmaß der Korrosion durch Metal Dusting dadurch zurückdrängen. In Abb. 34 ist die Veränderung der Proben mit fortschreitender Zyklenzahl bei einer Wasserdampfbzugabe im Molverhältnis Wasserdampf:Propan von 1:1 während der Dehydrierung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen dokumentiert. Die Korrosion schreitet klar erkennbar langsamer voran; der Angriff erscheint gleichmäßiger, allerdings unverändert zerstörerisch, so daß auch unter diesen Bedingungen kein stabiler Dauerbetrieb zu erwarten ist. Abb. 35 zeigt ergänzend metallographische Querschnittsaufnahmen dieser Proben, die den Zerfall der feinporigen Deckschicht aus mikroskopischer Perspektive illustrieren.

Durch thermodynamische Berechnungen (Minimierung der freien Gibbs'schen Enthalpie) kann ein kritisches Wasserdampf:Propan-Verhältnis abgeleitet werden, oberhalb dessen nicht mehr mit Kohlenstoffabscheidung zu rechnen ist. In Abhängigkeit von Temperatur und Druck ist dieses Verhältnis in Abb. 36 angegeben. Bei 873K und 1bar sollte danach ein Wasserdampf:Propan-Verhältnis von etwa 4.6:1 ausreichend sein, um Kohlenstoffabscheidung zuverlässig zu vermeiden. Daher wurde eine weitere Meßreihe mit Wasserdampfbzugabe im Molverhältnis von 5:1 durchgeführt.

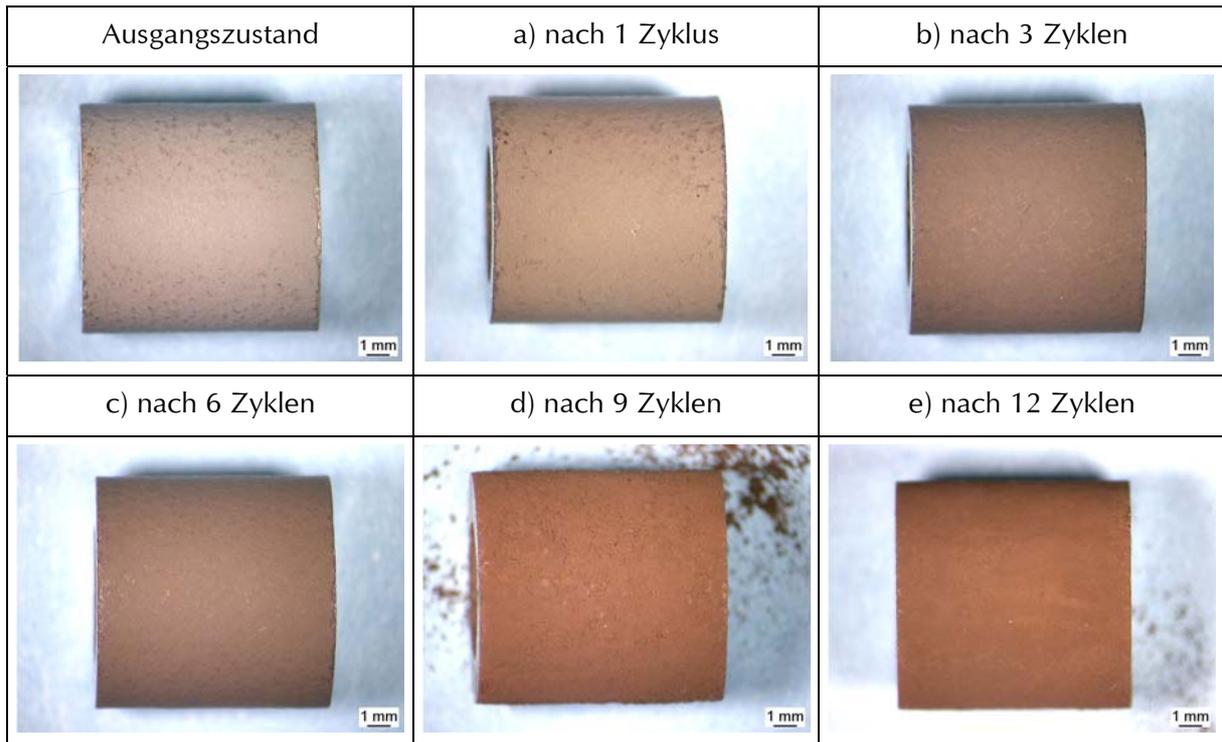


Abb. 34. Asymmetrische poröse Sintermetallrohrstücke aus 1.4841 (Charge 1) im Ausgangszustand und mit fortschreitender Zyklenzahl Dehydrierung/Regeneration bei 600°C und 1bar. Dehydrierung in H₂O:Propan = 1:1, Regeneration in 2% O₂ in N₂.

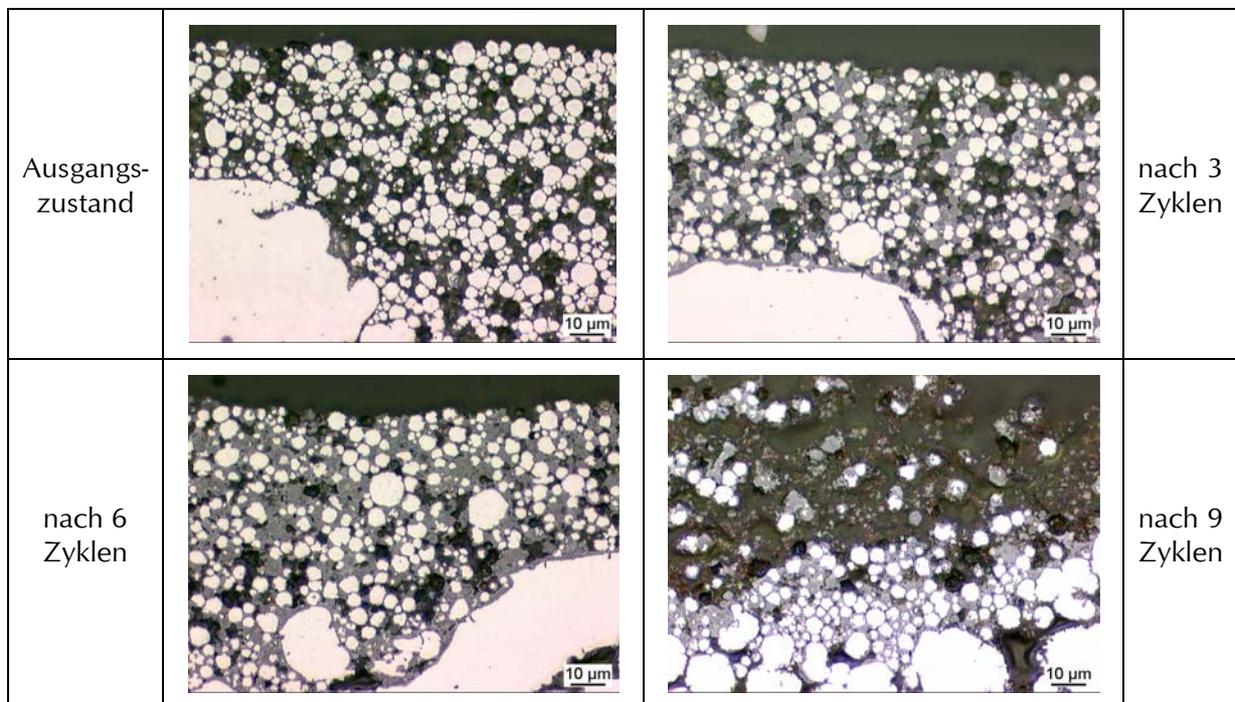


Abb. 35. Querschnitte einiger Proben aus Abb. 34.

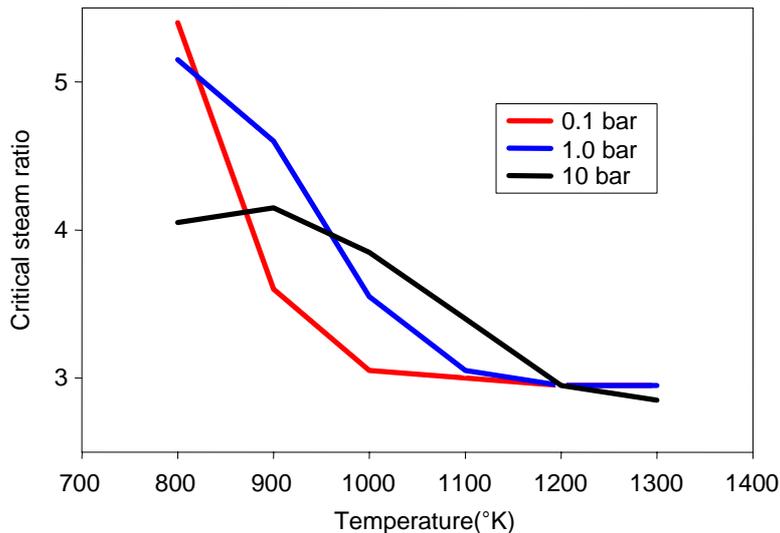


Abb. 36. Kritisches molares Verhältnis Wasserdampf zu Propan, oberhalb dessen im thermodynamischen Gleichgewicht keine Kohlenstoffabscheidung zu erwarten ist [45].

Die Ergebnisse sind in Abb. 37 und Abb. 38 zusammengefaßt. Bei dieser Meßreihe kam es im 3. und 4. Zyklus zu einer Undichtigkeit der Wasserdampf-Zufuhrleitung, die zu einem verringerten Wasserdampf:Propan-Verhältnis führte (das Ausmaß der Störung ist nicht bekannt). Trotz dieser Panne wurde das Experiment wie geplant bis zum 21. Zyklus durchgeführt. Makroskopisch war an den Proben keine signifikante Veränderung feststellbar, d.h. kein Anzeichen für eine Schädigung durch Metal Dusting (vgl. Abb. 37). Das Bild nach 4 Zyklen (Mitte oben) läßt im Vergleich mit den anderen eine leichte Rotbraunfärbung erahnen, die mit dem verringerten Wasserdampf-Anteil in Verbindung gebracht werden könnte. Darüber hinaus ist aus dem Vergleich der Bilder vor und nach der Regeneration im 15. Zyklus (unten links, unten Mitte) eine Dunkelfärbung nach der Dehydrierungsphase sichtbar, die mit einer nicht vollständig unterdrückten Kohlenstoffabscheidung erklärt werden könnte. Auch die Proben aus dieser Meßreihe wurden metallographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 38 auszugsweise dargestellt. Das linke Bild gibt erneut den Ausgangszustand wieder, während das mittlere Bild die Situation nach 4 Zyklen und das rechte Bild die nach 9 Zyklen zeigt. Auffällig sind lediglich Veränderungen in den dunklen Bereichen zwischen den Metallpartikeln; hier ändert sich die Farbe mit steigender Zyklenzahl zunehmend von schwarz nach grau; auch sind bei größeren Zyklenzahlen stärker ausgeprägte Schichten um die Metallpartikeln erkennbar, die möglicherweise auf einsetzende Korrosion hindeuten könnten.

Aufgrund dieser Hinweise, die eine Schädigung der aus dem Werkstoff 1.4841 gefertigten porösen Rohre nach entsprechend langer Betriebszeit nicht mit Sicherheit ausschließen lassen, wurden im weiteren Projektverlauf alternative, gegen Metal Dusting beständige Materialien wie Cr/Ni-Stahl 50:50, FeCrAl (1.4767 + seltene Erden), Inconel 625 und eine Alitierung⁹ der Rohre aus 1.4841 in Betracht gezogen. Allerdings konnten die bevorzugten Werkstoffe Cr/Ni-Stahl 50:50 und FeCrAl nicht in der für das Sintern erforderlichen Pulverform beschafft werden, so daß auf Inconel 625 und die Alitierung von Rohren aus 1.4841 ausgewichen werden mußte.

⁹ Hierbei läßt man flüchtige Aluminiumverbindungen bei ca. 1000°C für mehrere Stunden auf die Probe einwirken. Es bilden sich oberflächlich eine Aluminiumoxidschicht (ca. 100 µm) und darunter eine metallische Schicht (ca. 100 µm) mit bis zu 10 Gew.-% Aluminium aus.

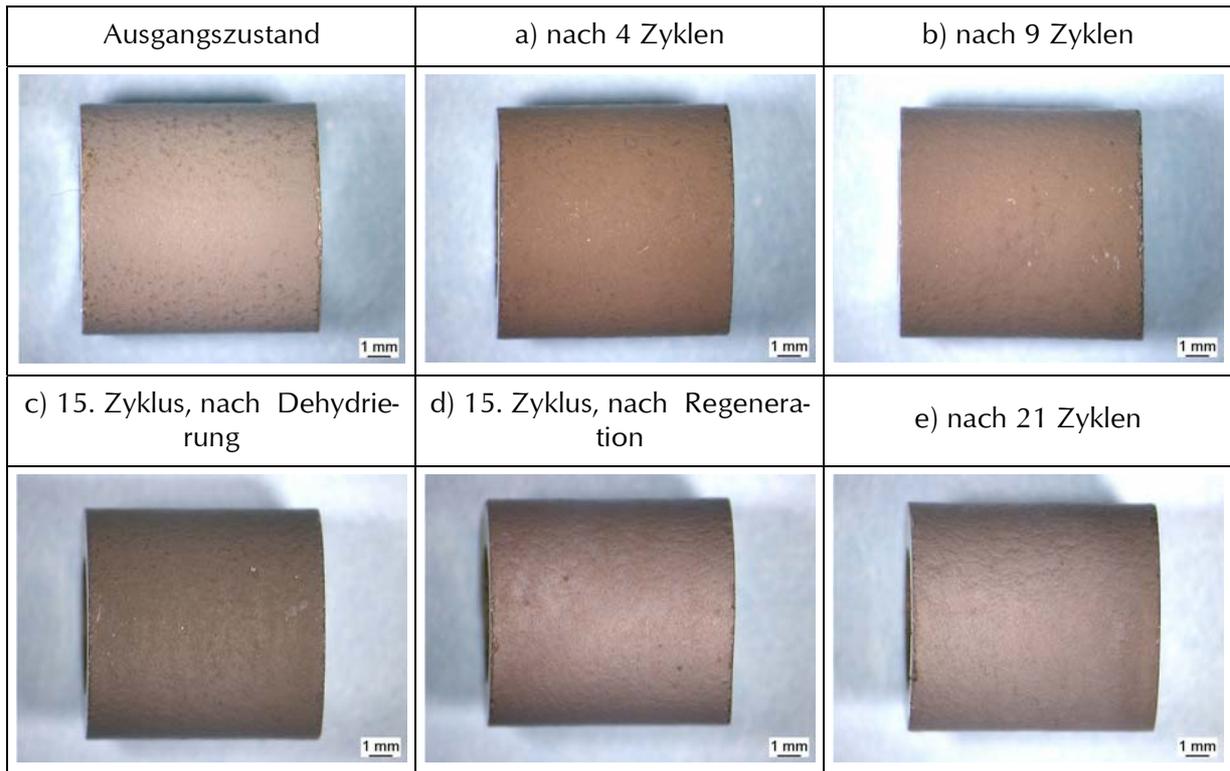


Abb. 37. Asymmetrische poröse Sintermetallrohrstücke aus 1.4841 (Charge 1) im Ausgangszustand und mit fortschreitender Zyklenzahl Dehydrierung/Regeneration bei 600°C und 1bar. Dehydrierung in H₂O:Propan = 5:1, Regeneration in 2% O₂ in N₂.

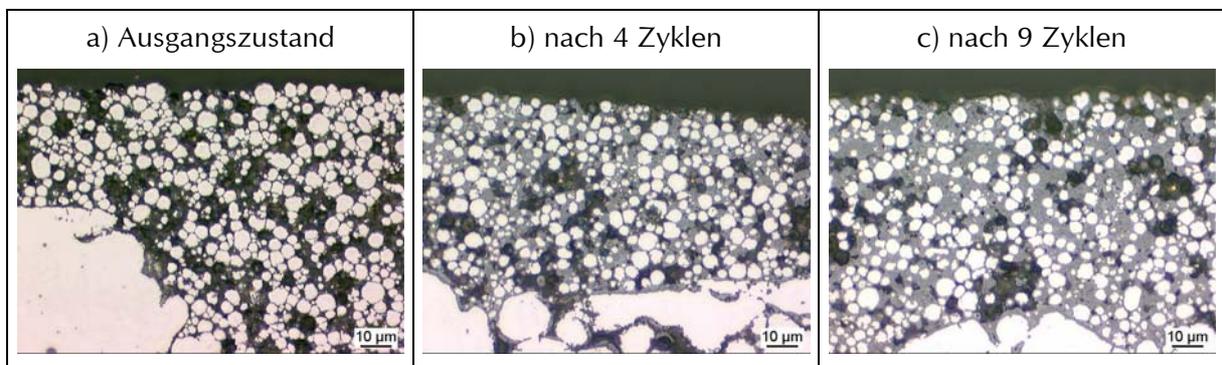


Abb. 38. Querschnitte einiger Proben aus Abb. 37.

Die Beständigkeit von Inconel 625 in der PDH-Prozeßatmosphäre wurde an symmetrischen porösen Rohren, d.h. ohne feinporige Deckschicht, untersucht, da sich die Beschichtung mit Inconel 625 als unerwartet schwierig herausstellte; aufgrund von Schwindungsproblemen gelang es zunächst nicht, rißfreie asymmetrische Membranen aus diesem Material herzustellen.

Durch die Alitierung wurden die feinen Poren der Deckschicht weitgehend verlegt; die Gasdurchlässigkeit wurde dadurch so stark verringert (vgl. Abb. 39), daß auch diese Methode wegen zu geringer Erfolgsaussichten nicht weiter verfolgt wurde.

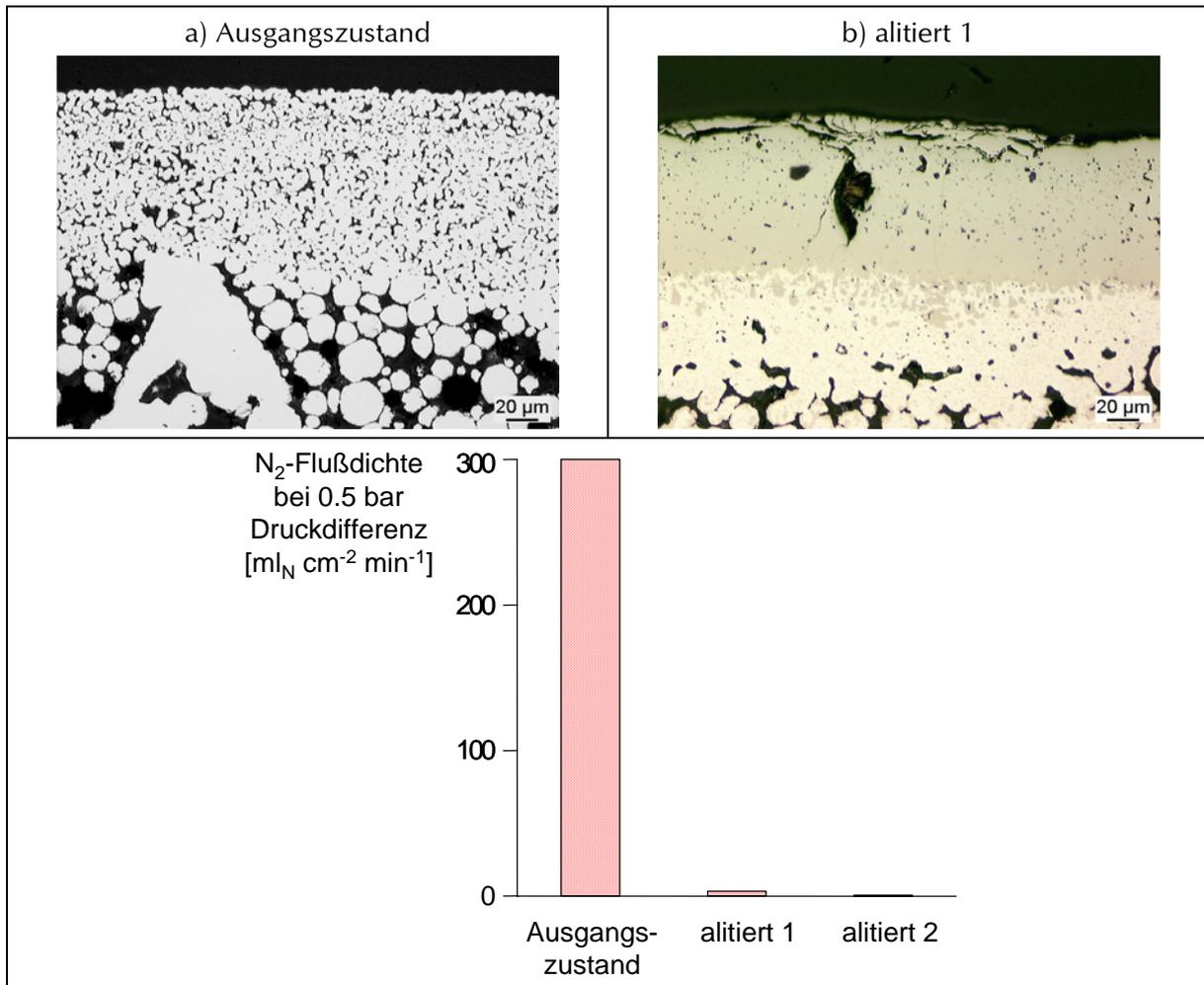


Abb. 39. Alitierung der Rohre aus 1.4841.

Somit mußte für die Membranpräparation trotz der Bedenken bezüglich der Langzeitbeständigkeit des Werkstoffs 1.4841 weiterhin auf dieses Material zurückgegriffen werden. Allerdings kam eine neue Charge asymmetrischer Rohre zum Einsatz, die infolge einer Optimierung des Sinterprozesses bessere Beständigkeit gegen Metal Dusting zeigte. Dies wurde durch weitere Tests zum Metal Dusting nachgewiesen, bei denen zusätzlich auch Proben aus Inconel 625 bzw. alitierte Proben aus 1.4841 mit untersucht wurden. Für die Dehydrierungsperiode wurde dabei ein Wasserdampf:Propan-Verhältnis von 1:1 eingestellt, das zu diesem Zeitpunkt auch für den technischen Betrieb des alleine in Frage kommenden Pt/Sn-Katalysators favorisiert wurde. Abb. 40 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Aus der Abbildung wird deutlich, daß die Proben aus Inconel 625 wie die alitierten Proben aus 1.4841 auch nach 25 Zyklen von Dehydrierung und Regeneration keine Veränderung erlitten. Auch die Proben aus 1.4841 zeigten im Gegensatz zu den Beobachtungen mit der 1. Charge keinerlei signifikante Veränderungen. Hauptursache dieser unterschiedlichen Beständigkeit war eine ungenügende Versinterung der Rohre der ersten Charge. Hierzu sind in Abb. 41 REM-Aufnahmen der Oberfläche der feinporigen Deckschicht von Proben aus beiden Chargen gezeigt.

Zykluszahl	Inconel 625	1.4841 alitiert (Charge 2)	1.4841 (Charge 2)
4			
11			
18			
25			

Abb. 40. Asymmetrische poröse Sintermetallrohre aus Inconel 625, alitiertem 1.4841 (Charge 2) sowie 1.4841 (Charge 2) mit fortschreitender Zykluszahl (8h Reaktion und 16h Regeneration bei 600°C, 1 bar). Dehydrierung: Propan/H₂O = 1/1 (molar), Regeneration: 2% O₂ in N₂.

Der Vergleich der beiden Oberflächen zeigt eindeutig, daß im Fall der Probe aus der 1. Charge die Metallpartikeln eine kugelige Gestalt aufweisen, während bei der aus der 2. Charge stammenden Probe ausgeprägte Sinterhälse zwischen den Metallpartikeln zu erkennen sind. Die metallographischen Anschliffe in Abb. 42 unterstreichen diesen Eindruck. Hier sticht besonders der große dunkel gefärbte Zwischenraumanteil bei der Probe aus Charge 1 ins Auge, der möglicherweise auf oberflächlich oxidierte Metallpartikeln oder auf einen nichtmetallischen Binder zurückzuführen ist. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der beiden in Abb. 42 gezeigten Proben ergab einen erheblich höheren Sauerstoffanteil der Probe aus Charge 1 (24.6 Gew.-% gegenüber 10.6 Gew.-%, vgl. Tab. 4), der mit dem größeren Zwischenraumanteil zusammenhängen könnte. Es sind jedoch auch relativ große Abweichungen zwischen den beiden in der Tabelle aufgeführten Messungen der Zusammensetzung der feinporigen Deckschicht für Charge 1 zu konstatieren (v.a. beim Si-Gehalt), so daß unklar bleibt, welche Werte diesbezüglich repräsentativ sind. Andererseits sind schon in Bezug auf das makroskopische Erscheinungsbild der Proben aus beiden Chargen Unterschiede festzustellen: die Proben der ersten Charge hatten eine blaugraue Farbe, während die der 2. Charge matt silbrig glänzten.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß für die asymmetrischen porösen Rohre aus 1.4841 aus der 2. Charge aufgrund der besseren Versinterung eine für die in diesem Vorhaben verfolgten Zwecke ausreichende Langzeitstabilität garantiert werden konnte. Daß der Werkstoff 1.4841 in Form poröser Rohre unter realen Bedingungen tatsächlich auch über Zeiträume im Bereich von mehreren 1000 Stunden beständig ist, kann auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse allerdings nicht mit Sicherheit behauptet werden. Insbesondere das Verhalten der Proben aus der 1. Charge gibt diesbezüglich Anlaß zur Besorgnis.

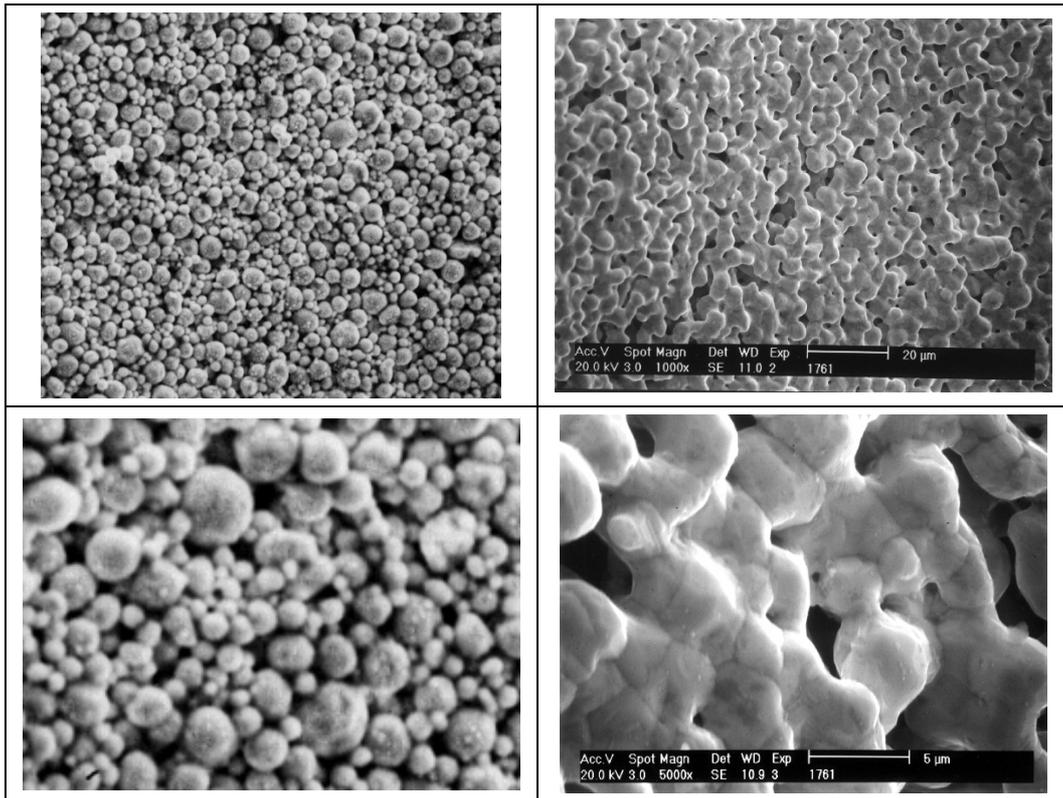


Abb. 41. SEM-Aufnahmen von der Oberfläche der feinporigen Deckschicht der asymmetrischen Rohre aus 1.4841. Links: Charge 1, rechts: Charge 2.

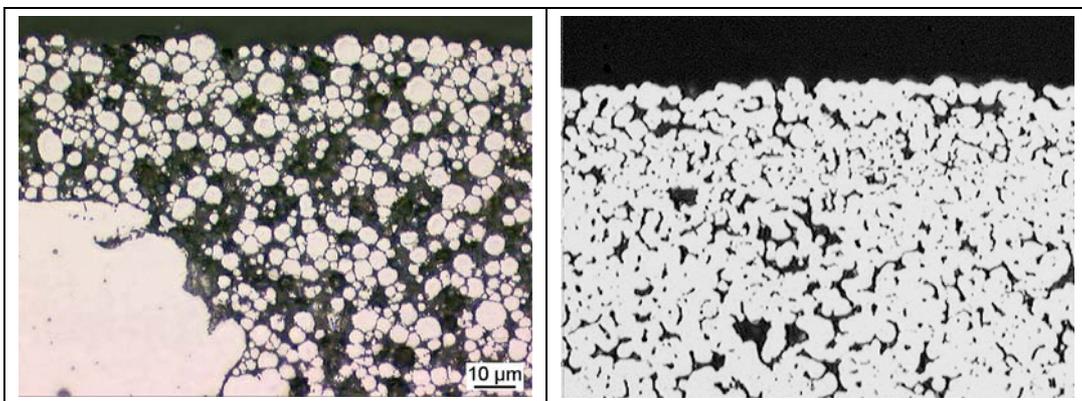


Abb. 42. Metallographische Aufnahmen vom Querschnitt der feinporigen Deckschicht der Proben aus Abb. 41. Links: Charge 1, rechts: Charge 2.

Tab. 4. Mittels EDX bestimmte Zusammensetzung von Grundkörper und Deckschicht der porösen Rohre aus 1.4841. Vergleich verschiedener Proben aus Charge 1 und 2.

Probe	Zusammensetzung (Gew.-%)				
	Si	Cr	Ni	Mn	Fe
Massive Vergleichsprobe	2.5	24.6	19.7	1.7	51.5
Grobporiger Träger, Charge 1	1.8	25.2	19.5	0.3	53.2
Feinporige Deckschicht, Charge 1, Messung 1	2.6	31.5	16.5	3.2	46.3
Feinporige Deckschicht, Charge 1, Messung 2 (Abb. 42 links)	10.0	26.5	16.0	1.8	45.6
Feinporige Deckschicht, Charge 2, Messung 2 (Abb. 42 rechts)	3.4	26.6	18.5	0.5	51.0
Spezifikation für 1.4841	1.5-2.5	24-26	19-22	-	55-50

4.3 Metaldiffusion zwischen Palladiumschicht und Sintermetallträger

4.3.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche zur Barrierewirkung der keramischen Zwischenschichten gegen Metaldiffusion wurden ebenfalls in der in Abb. 33 skizzierten Apparatur durchgeführt. Da bekannt ist, daß die Diffusion in Wasserstoffatmosphäre besonders schnell vonstatten geht, wurden die Versuche in reinem Wasserstoff bei 600°C und 1bar durchgeführt. Nach 7 und nach 23 Versuchstagen wurden Proben entnommen und anhand von REM-Aufnahmen im BSE-Modus sowie mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA, wellenlängendispersive Detektion) in Bezug auf die Metallverteilung untersucht.

4.3.2 Ergebnisse

Als Referenz für diese Untersuchungen dienten Proben, bei denen Palladium per ELP direkt auf der feinporigen Sintermetall-Deckschicht abgeschieden wurde. Hierzu kamen die konventionelle Aktivierung der Oberfläche durch sukzessive SnCl₂/PdCl₂-Tauchbäder sowie Standard-Bedingungen bei der Palladiumabscheidung zum Einsatz. Die in Abb. 43 zusammengefaßten Ergebnisse belegen eindeutig, daß mit fortschreitender Zeit immer mehr Pd in den Sintermetallträger gelangt und im Gegenzug Metalle aus dem Träger in die Pd-Schicht diffundieren.

Das Ausmaß der Metaldiffusion war an allen mit keramischer Barrierschicht ausgerüsteten Proben erheblich geringer. Die thermisch gespritzte YSZ-Schicht (vgl. Abb. 44) und die durch Naßpulverspritzen aufgebrachte TiO₂-Schicht (vgl. Abb. 46) unterdrückten die Metaldiffusion in betrachteten Zeitraum völlig, während zumindest die ESMA-Aufnahmen von Palladium an den Proben mit aufgesputterter ZrO₂-Schicht nach 23 Tagen Anzeichen einer Diffusion des Palladiums in den Träger erkennen lassen (vgl. Abb. 45). Es ist davon auszugehen, daß diese Beobachtung mit der unvollständigen Abdeckung der Sintermetalloberfläche durch die gesputterte ZrO₂-Schicht zusammenhängt. Allerdings ist bei den nur ca. 2µm dünnen gesputterten Schichten ohnehin schon bei der Palladiumabscheidung durch ELP damit zu rechnen, daß ein Teil des Palladiums im oberen Bereich der feinporigen Sintermetall-Deckschicht abgeschieden wird. Inwieweit dies das

Vorhandensein von Palladium in den feinporigen Deckschicht erklärt oder doch mit fortschreitender Zeit immer mehr Palladium in den Sintermetallträger eindiffundiert, müßten Versuche über längere Zeiträume zeigen.

In jedem Fall bleibt festzuhalten, daß unter dem Gesichtspunkt der Barrierewirkung entweder die durch APS erzeugte YSZ-Schicht oder die durch WPS aufgebrachte TiO_2 -Schicht ohne Bedenken eingesetzt werden können.

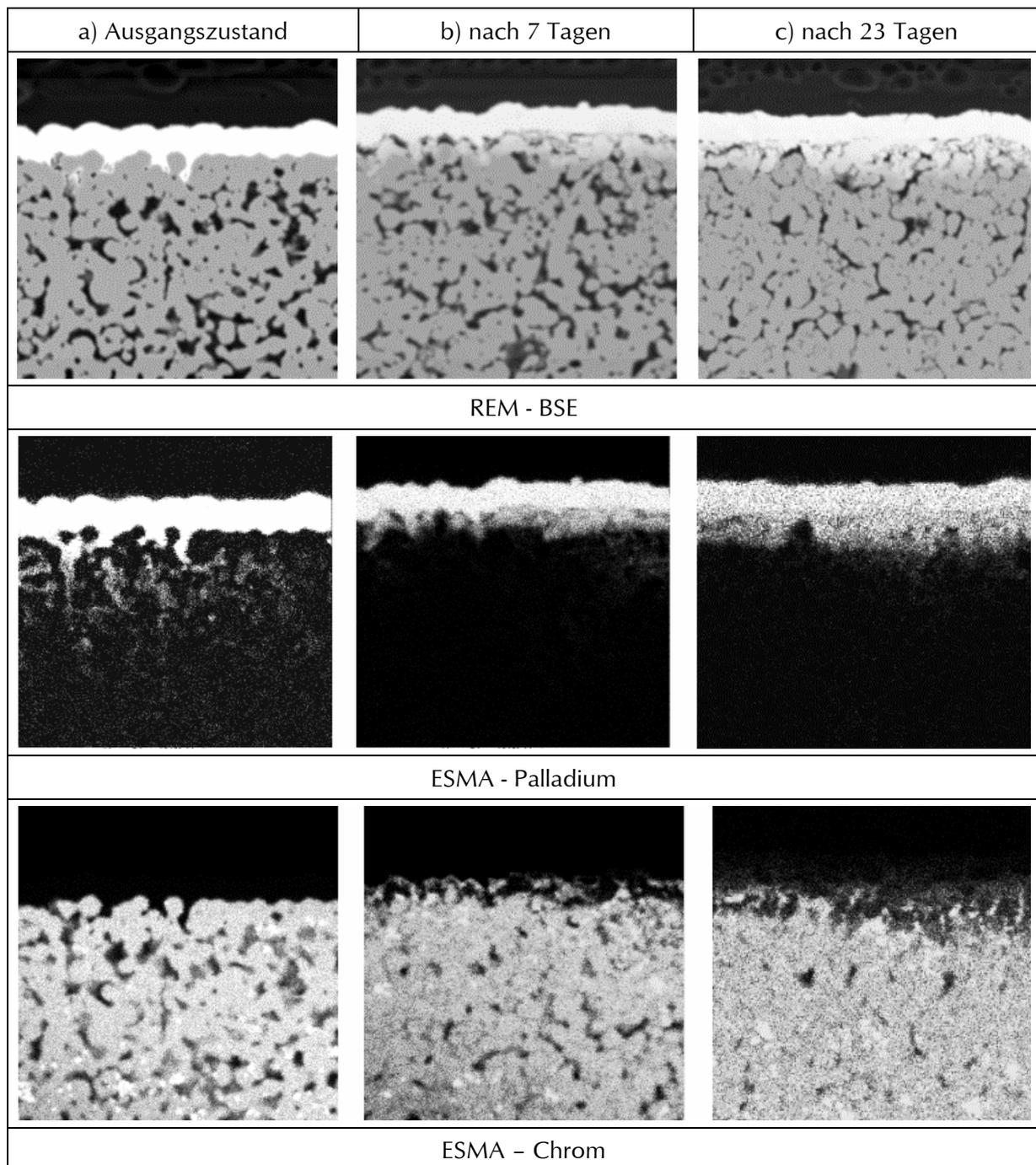


Abb. 43. Diffusion von Pd in den Sintermetallträger bzw. von Metallen aus dem Träger in die Pd-Schicht bei direkter Pd-Abscheidung auf der feinporigen Sintermetall-Deckschicht. REM (BSE) und ESMA (WDX) Aufnahmen. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, reine H_2 -Atmosphäre.

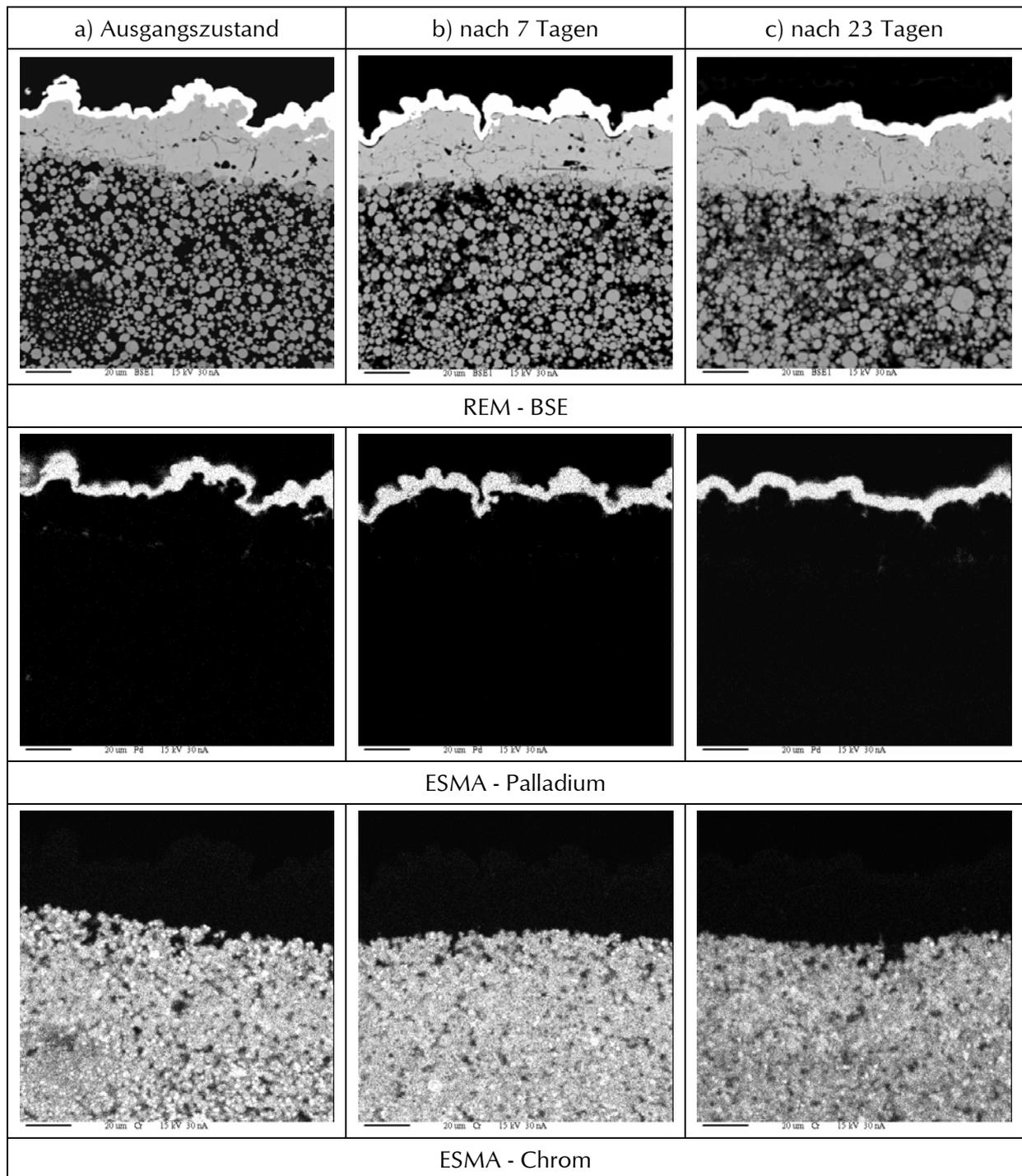


Abb. 44. Barrierewirkung der thermisch gespritzten YSZ-Schicht gegen die Metalldiffusion zwischen der Pd-Membran und dem Sintermetallträger. REM (BSE) und ESMA (WDX) Aufnahmen. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, reine H₂-Atmosphäre.

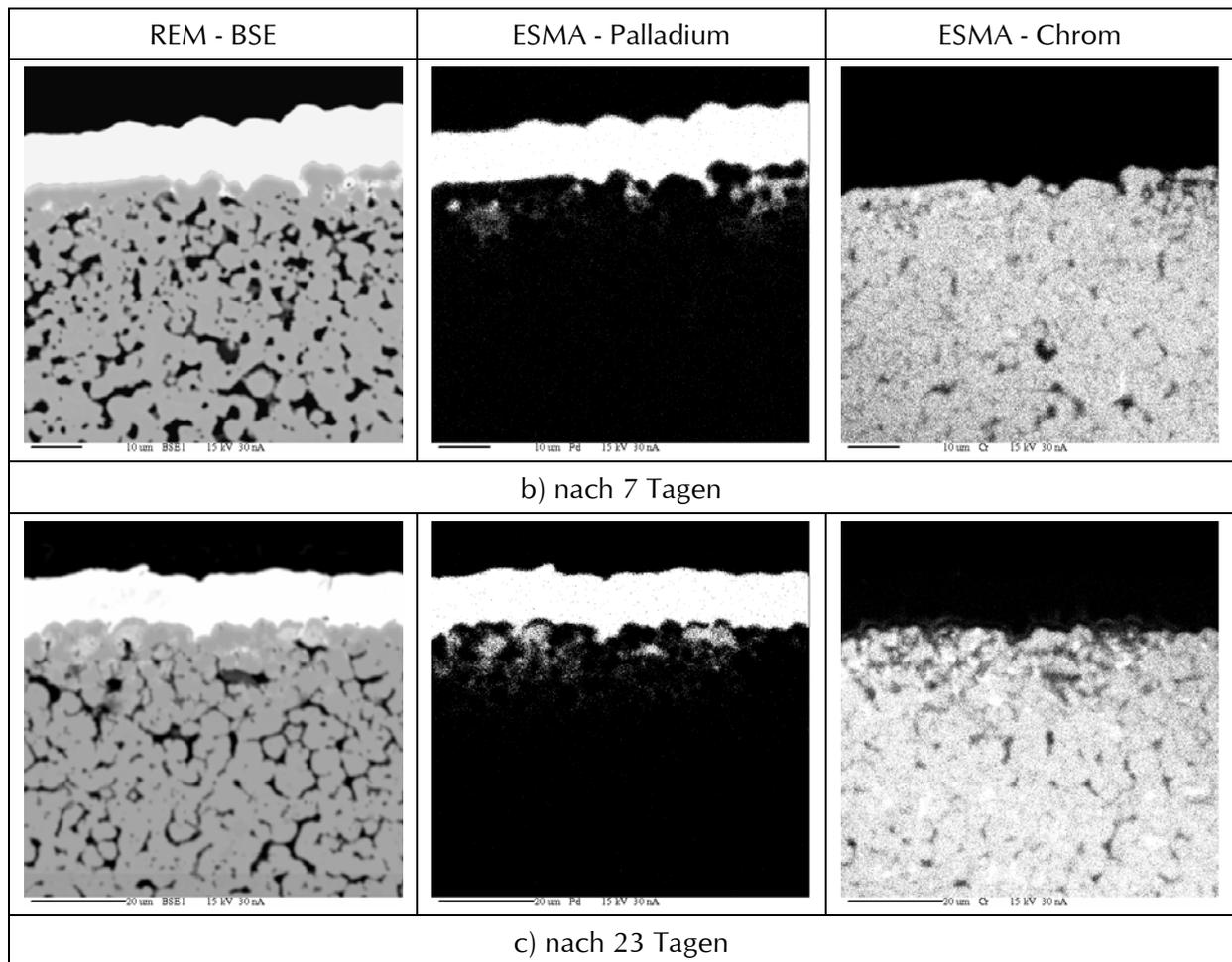


Abb. 45. Barrierewirkung der gesputterten ZrO_2 -Schicht gegen die Metaldiffusion zwischen der Pd-Membran und dem Sintermetallträger. REM (BSE) und ESMA (WDX) Aufnahmen. Versuchsbedingungen: $600^\circ C$, 1bar, reine H_2 -Atmosphäre.

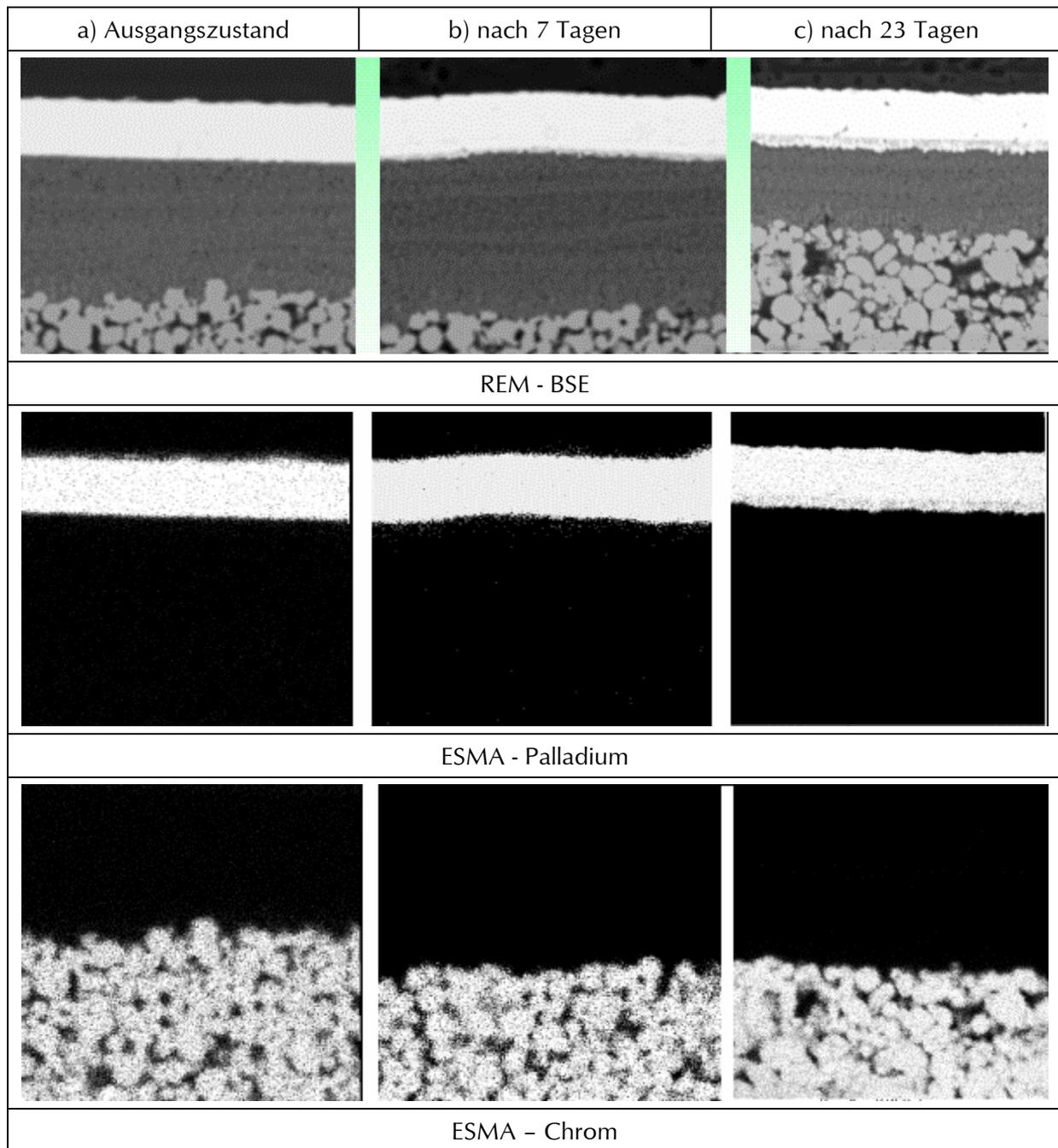


Abb. 46. Barrierewirkung der durch WPS aufgetragenen TiO_2 -Schicht gegen die Metalldiffusion zwischen der Pd-Membran und dem Sintermetallträger. REM (BSE) und ESMA (WDX) Aufnahmen. Versuchsbedingungen: 600°C , 1bar, reine H_2 -Atmosphäre.

4.4 Permeationsverhalten der mit Palladium beschichteten Membranen

4.4.1 Versuchsanlage für Membranen mit 10mm Außendurchmesser

Die Dichtheit der mit Pd beschichteten, während der ersten Projekthälfte ca. 10–15cm langen Membranrohre wurde zunächst durch einfache Druckhaltetests mit Stickstoff bei Raumtemperatur bestimmt, wozu die in Abb. 47 skizzierte Apparatur eingesetzt wurde. In dieser Apparatur wurden weiche Silikon-Flachdichtungen verwendet, um Leckagen bei der oft problematischen Abdichtung der Rohrenden zu vermeiden. Verursacht wird die-

ses Problem dadurch, daß die Abdichtung an der Stirnseite der porösen Rohre auf einer sehr kleinen und wegen der Porosität der Rohre sehr unebenen Dichtfläche erfolgt. Für Membranrohre, die nach der Pd-Beschichtung zurechtgeschnitten wurden (Beschichtungsverfahren APS und MS), ist die Situation, wie Abb. 48 zeigt, besonders kritisch, weil hier nur die durchgeschnittene, wenige Mikrometer dünne Palladiumschicht als Dichtfläche bzw. -kante fungiert, während bei Membranrohren, die zuerst geschnitten und dann mit Pd beschichtet wurden (ELP), sich die Pd-Schicht auch über die Stirnseiten erstreckt.

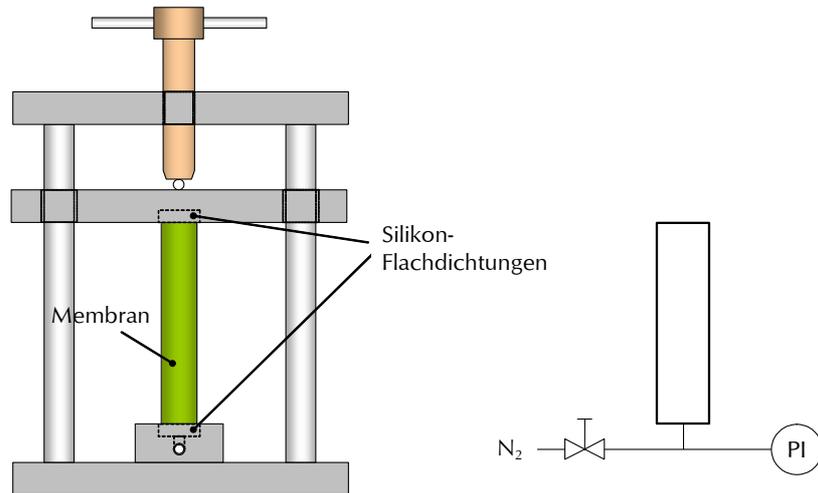


Abb. 47. Apparatur für Druckhaltetests mit Stickstoff bei Raumtemperatur.

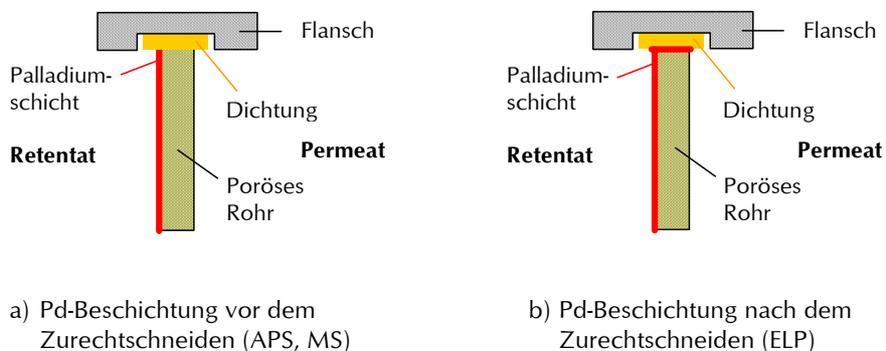


Abb. 48. Zur Problematik der stirnseitigen Abdichtung von mit Pd beschichteten porösen Membranrohren.

Die Versuche zur Wasserstoffpermeation im Temperaturbereich 350–650°C wurden in der in Abb. 49 gezeigten Versuchsanlage durchgeführt. Kernstück der Anlage ist die im rechten Bildteil dargestellte Permeationszelle. Die Abdichtung des Membranrohres gegenüber den Metallflanschen erfolgt hier mit Hilfe von Graphitdichtungen, da aufgrund der hohen Temperaturen keine Polymerdichtungen eingesetzt werden können. Hiermit verbunden sind kleinere unvermeidbare Leckageflüsse, die eine Korrektur der Meßwerte erfordern. Diese beruht auf den im folgenden geschilderten Überlegungen.

Der durch eine Druckdifferenz erzeugte Gasfluß durch Defekte in der Membran bzw. an den Einspannstellen erfolgt je nach Größe der Defekte entweder durch Knud-

sen-Diffusion (vgl. Gl. 4-9) oder durch Poiseuille-Strömung (vgl. Gl. 4-13). Knudsen-Diffusion tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle groß ist gegenüber den Abmessungen der Defekte. In diesem Fall überwiegen Stöße zwischen den Molekülen und der Wand. Für die Stoffstromdichte der Komponente i gilt:

$$J_i^K = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{RT} \frac{1}{d} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} (p_{i,R} - p_{i,P}) \quad \text{Gl. 4-9}$$

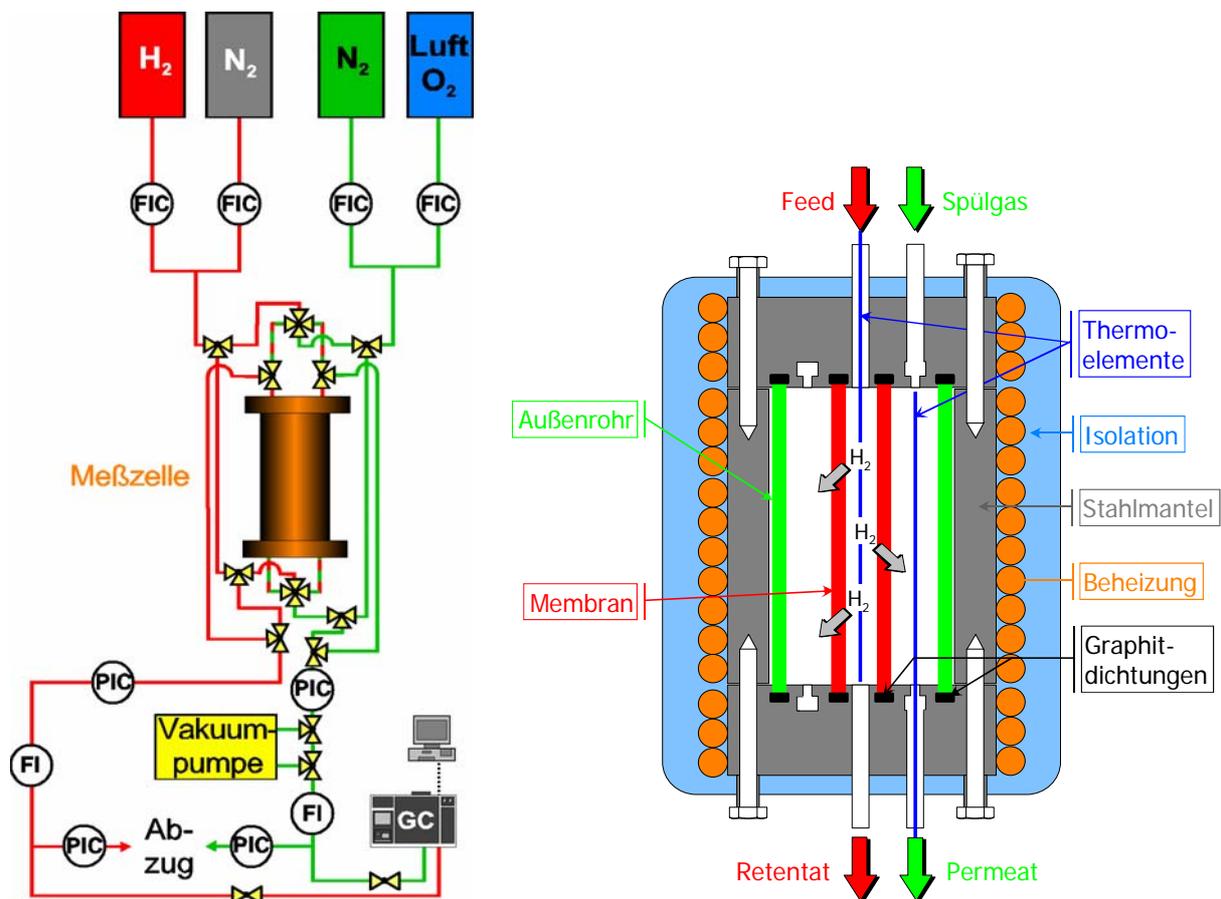


Abb. 49. Versuchsanlage für Permeationsmessungen an 11cm langen Membranrohren mit 10mm Außendurchmesser. Links: schematisches Fließbild. Rechts: Konstruktion der Permeationszelle.

ε in Gl. 4-9 ist die (Flächen-)Porosität der Membran, d.h. der Anteil der Poren an der geometrischen Oberfläche der Membran; τ wird als Tortuositätsfaktor bezeichnet und beschreibt die Verlängerung des Transportweges gegenüber der nominellen Membrandicke durch die im allgemeinen dreidimensional gewundenen Poren.

Das Verhältnis der Stoffstromdichten zweier Einzelgase i und k bei gleichen Bedingungen (Druck, Temperatur) wird als idealer Trennfaktor (Permselektivität) bezeichnet:

$$\alpha_{i/k} = \frac{J_i}{J_k} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Aus Gl. 4-9 und Gl. 4-10 ergibt sich die Permselectivität für die Komponente i im Verhältnis zu k bei Vorliegen von Knudsen-Diffusion als Wurzel aus dem reziproken Verhältnis der Molekülmassen.

$$\alpha_{i/k}^K = \sqrt{\frac{M_k}{M_i}} \quad \text{Gl. 4-11}$$

Für das Beispiel H_2/N_2 resultiert daraus ein Zahlenwert von $\alpha^k(H_2/N_2)=3.74$. Die Flußdichte ist gemäß Gl. 4-9 proportional $T^{0.5}$, nimmt also mit steigender Temperatur ab. Bei Einzelgasen steigt sie linear mit der Druckdifferenz.

Ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein im Verhältnis zur Größe der Defekte, dominieren Stöße der Moleküle untereinander. Der Transport durch Diffusion wird in diesem Fall nicht von der Porengröße beeinflusst; maßgeblich sind die molekularen Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der Mischung. Die Permselectivität für die Komponente i bezüglich k ist dann gegeben durch das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten:

$$\alpha_{i/k}^M = \frac{D_{i,m}}{D_{k,m}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Die Flußdichte ist proportional $T^{1.75}$, bei Einzelgasen unabhängig von der Druckdifferenz.

Liegt hierbei aber ein merklicher Druckunterschied zwischen Retentat und Permeat vor, ist der diffusiv Anteil des Transports durch die Poren in der Regel vernachlässigbar; es dominiert eine druckgetriebene laminare Strömung, die durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschrieben wird. Für die Stoffstromdichte resultiert:

$$J^P = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{RT} \frac{1}{d} \frac{r_p^2}{8\eta} \bar{p} (p_R - p_P) \quad \text{Gl. 4-13}$$

Das Fehlen des Komponentenindex i in Gl. 4-13 bringt zum Ausdruck, daß unter diesen Bedingungen *keine Trennung* durch die Membran möglich ist. Die Flußdichte der Poiseuille-Strömung ist in etwa proportional T^2 sofern man die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität berücksichtigt; sie steigt annähernd quadratisch mit der Druckdifferenz. Die aus Einzelgasexperimenten nach Gl. 4-10 formal ableitbare Permselectivität wird durch das reziproke Verhältnis der Viskositäten der Gase bestimmt.

$$\alpha_{i/k}^{\text{Pois}} = \frac{\eta_k}{\eta_i} \quad \text{Gl. 4-14}$$

Hierzu geht aus den in Tab. 5 zusammengestellten Zahlenwerten der dynamischen Viskosität von H_2 und N_2 hervor, daß der H_2 -Fluß durch große Defekte unter gleichen Bedingungen doppelt so hoch sein sollte wie der N_2 -Fluß.

Zur Abschätzung der mittleren freien Weglänge dient die Beziehung:

$$\bar{\lambda} [\text{nm}] = \frac{100}{p/[\text{bar}]} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Als Anhaltswert gilt somit, daß bei einem Druck von 1bar mit Knudsen-Diffusion zu rechnen ist, wenn die Defekte deutlich kleiner als 100nm sind.

Tab. 5. Dynamische Viskosität von H₂ und N₂ als Funktion von Temperatur und Druck bzw. Viskositätsverhältnis N₂/H₂.

T °C	P bar	Dynamische Viskosität [×10 ⁻⁵ Pa·s]		
		H ₂	N ₂	N ₂ /H ₂
25	1	0.88	1.76	2.00
400	1	1.538	3.194	2.08
500	1	1.686	3.405	2.02
600	1	1.828	3.665	2.00
25	2	0.892	1.78	2.00
25	5	0.893	1.784	2.00

Zur Korrektur der mit Graphitdichtungen gemessenen Flußdichten wurde nun folgende Prozedur angewandt:

1. Die bei 25°C mit Polymerdichtungen bestimmte N₂-Flußdichte wurde allein auf Defekte in der Pd-Membran zurückgeführt, d.h. es wurde angenommen, daß unter diesen Bedingungen keine Leckage an den Einspannstellen auftritt.
2. Die N₂-Flußdichte bei 25°C wurde unter der Annahme, daß Knudsen-Diffusion vorliegt, auf die jeweilige Untersuchungstemperatur extrapoliert ($J_{N_2} \sim T^{-0.5}$).
3. Von der mit Graphitdichtungen gemessenen N₂-Flußdichte wurde die extrapolierte N₂-Flußdichte durch die Defekte abgezogen, um die N₂-Leckage zu bestimmen.
4. Basierend auf der Annahme, daß der Leckage-Fluß durch das Poiseuille-Gesetz beschrieben werden kann, wurde die Menge H₂ bestimmt, die durch Leckage ins Permeat gelangt (doppelter N₂-Leckage-Fluß).
5. Von der mit Graphitdichtungen gemessenen H₂-Flußdichte wurde der so abgeschätzte H₂-Leckage-Fluß subtrahiert, um die tatsächliche H₂-Flußdichte zu erhalten.
6. Das Verhältnis der so korrigierten H₂- und N₂-Flußdichte durch die Membran (H₂ gelangt durch die Pd-Schicht und durch Defekte, N₂ nur durch Defekte) ist die gesuchte Permselectivität.

4.4.2 Versuchsanlage für Membranen mit 16-18mm Außendurchmesser

Zur Untersuchung der Permation durch die für technische Laborversuche gedachten größeren Membranen mit 18mm bzw. 16.5mm Außendurchmesser wurde die vorhandene Versuchsanlage ergänzt. Kernstück der Erweiterung ist ein auf maximal 650°C beheizbarer Reaktor, der Experimente an den genannten Membranen sowohl zur Wasserstoffabtrennung ohne Reaktion als auch zur PDH im Membranreaktorbetrieb erlaubt. Das Prinzip des Reaktors ist Abb. 50 zu entnehmen; seine Integration in die Versuchsanlage erfolgte analog dem Schema von Abb. 49, wobei die Dosierung der gasförmigen Reaktanden mit neuen, für größere Durchsatzbereiche geeigneten thermischen Massendurchflußreglern erfolgte. Zusätzlich wurde ein CEM-Dosiersystem (Controlled Evaporator Mixer) für Wasserdampf und ein beheizbarer Druckregler nach dem Reaktor auf der Retentatseite installiert, da durch den Übergang zu dem neuen Katalysator in der ersten Projekthälfte ein Betrieb der PDH mit Wasserdampfzugabe notwendig wurde; zur

Druckregelung auf der Permeatseite wurde ein auf dem MFC-Prinzip beruhender neuer Druckregler eingesetzt. Darüber hinaus wurden volumetrische Durchflußmesser für Retentat- und Permeatseite sowie ein Feuchtemeßgerät zur Detektion von Wasser bei Verwendung von Luft als Spülgas eingesetzt. Die Software Labview® diente dazu, wichtige Versuchsdaten erfassen und Teile der Anlage steuern zu können.

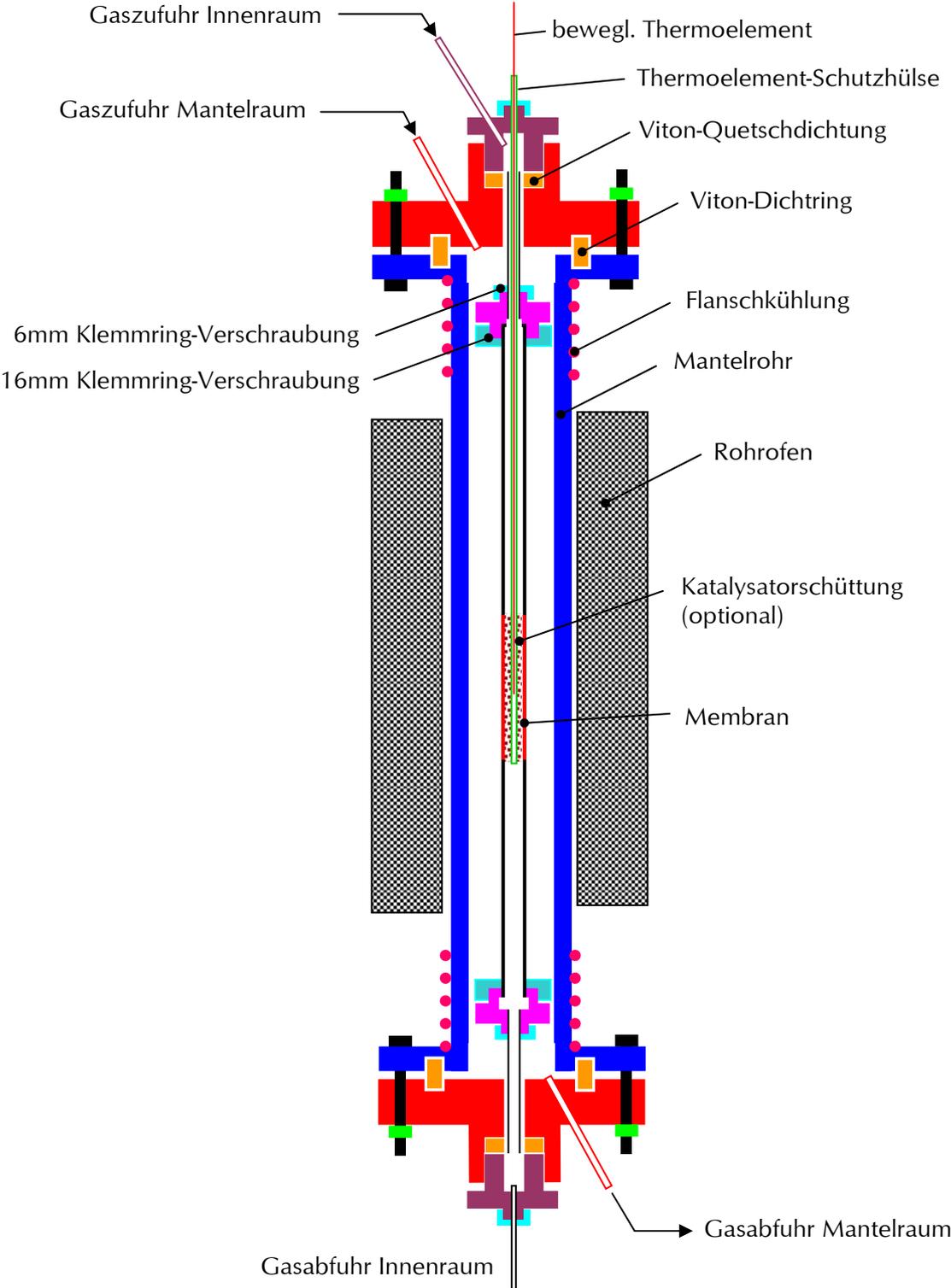


Abb. 50. Konstruktionsprinzip des neuen Reaktors für Experimente zur Wasserstoffabtrennung ohne Reaktion und zur PDH im Membranreaktorbetrieb an Rohrmembranen mit 18mm bzw. 16.5mm Außendurchmesser.

4.4.3 Aufrechterhaltung der Triebkraft für die Wasserstoffpermeation

In der Anfangsphase des Vorhabens wurde der Einfluß der verschiedenen Methoden zur Wasserstoffentfernung anhand von Pd-Schichten auf porösen MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3 untersucht. Betrachtet wurden dabei die Varianten:

- Erhöhter Druck auf der Retentatseite
- Reduzierter Druck auf der Permeatseite
- Spülen mit Inertgas (N_2)
- Spülen mit Reaktivgas (Luft)

Dabei zeigte sich, daß die Wasserstoffpermeation, unabhängig davon, wie die treibende H_2 -Partialdruckdifferenz erzeugt wird, mit guter Genauigkeit durch folgenden, formal dem Gesetz von Sievert entsprechenden Ansatz für die H_2 -Stoffstromdichte:

$$J_{\text{H}_2} = \frac{q}{l} \cdot \left(p_{\text{H}_2,\text{R}}^n - p_{\text{H}_2,\text{P}}^n \right) \quad \text{Gl. 4-16}$$

beschrieben werden kann. Für den Exponenten n wurden Zahlenwerte im Bereich von 0.6–0.7 gefunden. Dies bedeutet, daß die H_2 -Permeation im wesentlichen durch den Diffusionswiderstand der Pd-Schicht bestimmt wurde, während die Oberflächenschritte keine limitierende Rolle spielten. Unterstützt wird diese Interpretation durch die gemessenen Wasserstoffflüsse, die bei Berücksichtigung der jeweiligen Schichtdicke in guter Näherung mit den in der Literatur angegebenen Permeabilitäten für Pd- und Pd/Ag-Folien bzw. -Rohren übereinstimmen. Dies ist in Abb. 51 am Beispiel eines Vergleichs einer mit Pd und einer mit Pd/Ag beschichteten Al_2O_3 -Membran sowie einer Pd/Ag-Folie gezeigt. Das für die Membranen bestimmte Verhältnis der Flußdichten von Pd/Ag zu Pd ist mit ca. 1.6:1 nahe an dem theoretisch zu erwartenden Wert von 1.7:1. Zudem stimmt – auf die Schichtdicke bezogen – die Flußdichte der Pd/Ag- Al_2O_3 -Membran recht gut mit der Flußdichte der Pd/Ag- Al_2O_3 -Folie überein.

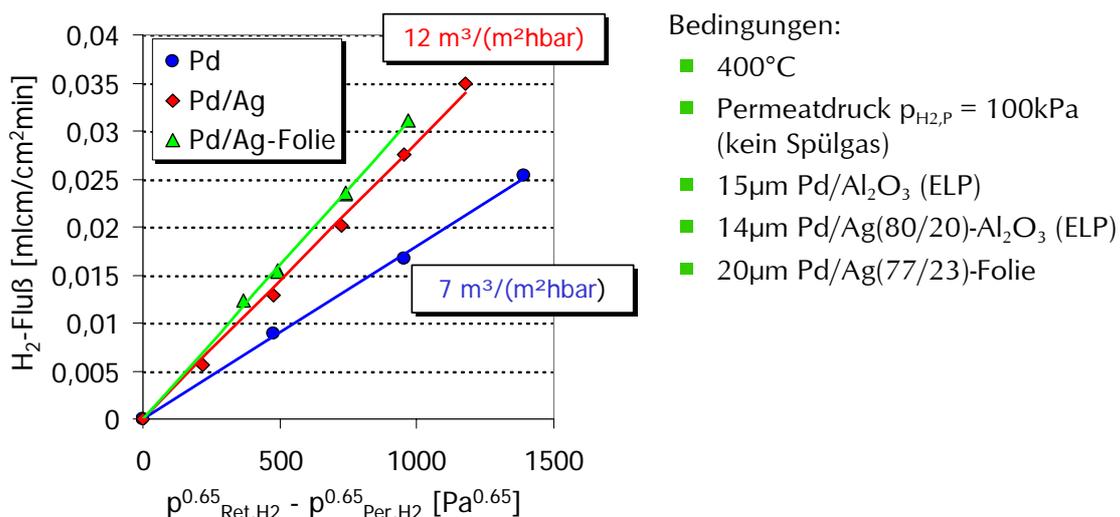


Abb. 51. Wasserstofffluß durch mit ELP präparierte Pd- und Pd/Ag-Schichten auf MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3 . Vergleich mit dem H_2 -Fluß durch eine gewalzte Pd/Ag-Folie (Degussa AG). Zur Einordnung sind die bei 1 bar Druckdifferenz beobachteten Flußdichten mit angegeben.

Weitere Permeationsergebnisse der mit Pd beschichteten Al_2O_3 -Membranen sind in Abb. 52 und Abb. 53 dargestellt. Gezeigt wird in Abb. 52 links der Einfluß der Temperatur auf den H_2 -Fluß im Betrieb ohne Spülgas und bei Normaldruck auf der Permeatseite für verschiedene Retentatdrücke. Abb. 52 rechts dokumentiert am Beispiel von Messungen bei 400°C , daß Gl. 4-16 mit einem fixiertem Exponenten n unabhängig davon gilt, ob der Partialdruck von H_2 im Retentat erhöht oder derjenige im Permeat erniedrigt wird. Abb. 53 links zeigt den Einfluß eines inerten Spülgases, mit dessen Hilfe die H_2 -Partialdruckdifferenz bei fester Druckdifferenz zwischen Retentat und Permeat noch weiter erhöht werden kann; dadurch steigt der Wasserstofffluß. Allerdings wird der Spülgaseinsatz mit zunehmendem Durchsatz immer weniger effizient; der Einfluß ist um so geringer, je größer die Druckdifferenz (und damit das Niveau des H_2 -Flusses) ist. Daß dies teilweise auf den Einfluß der Diffusion des Spülgases gegen den übertretenden H_2 zurückzuführen ist, verdeutlicht Abb. 54. Hier werden Experimente verglichen, bei denen das Spülgas entweder auf der Seite des porösen Al_2O_3 -Trägers (Fall A), oder auf der dem Pd-Film zugewandten Seite (Fall B) zugeführt wurde. Klar erkennbar ist die Effizienz des Spülgases unter sonst gleichen Bedingungen besser, wenn die Zugabe auf der Seite des Pd-Films erfolgt. In diesem Fall befindet sich auf der Seite des porösen Trägers reiner H_2 , so daß keine Gegendiffusion stattfindet. Die gute Übereinstimmung beim Vergleich zwischen Messung und Rechnung für den mathematisch einfacher zu beschreibenden Fall B unterstützt diese Interpretation.

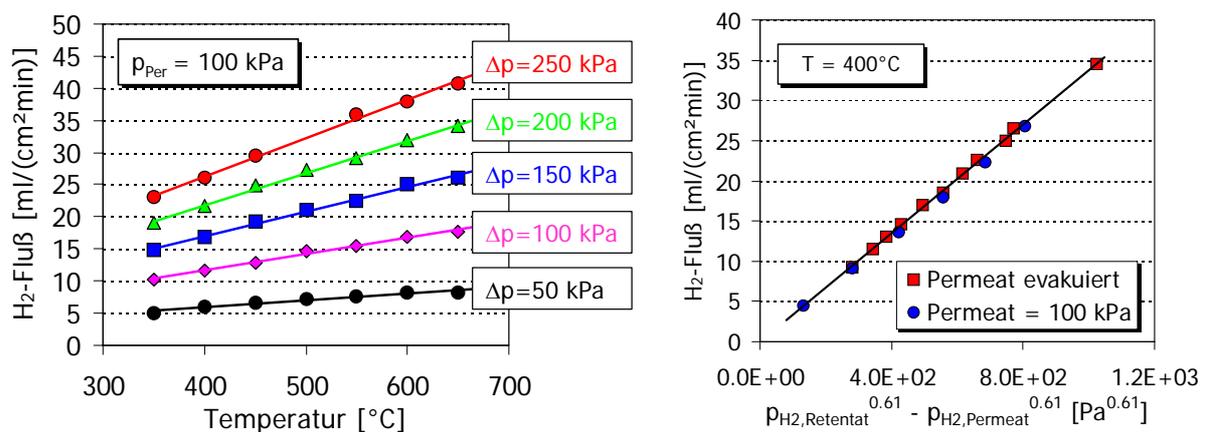


Abb. 52. H_2 -Fluß durch mit ELP beschichtete Pd/ Al_2O_3 -Membranen. Atmosphäre 100% H_2 , kein Spülgas. Links: Einfluß der Temperatur und des Retentatdrucks (Pd-Schichtdicke ca. $15\mu\text{m}$). Rechts: Vergleich Überdruck Retentat und Unterdruck Permeat (Pd-Schichtdicke ca. $7\mu\text{m}$).

Die Effektivität des Spülgases kann auch gesteigert werden, indem ihm eine reaktive Komponente zugesetzt wird. Dies verdeutlicht Abb. 53 rechts, in der der Einsatz von N_2 und Luft, jeweils auf der Seite des porösen Trägers, miteinander verglichen wird. Auch hier ist klar erkennbar, daß der in der Luft vorhandene Sauerstoff den Wasserstofffluß durch die Membran erhöht. Dabei sind allerdings zwei Effekte von Bedeutung: zum einen wird durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem übertretenden Wasserstoff an der Pd-Oberfläche die H_2 -Partialdruckdifferenz erniedrigt und so die Triebkraft für die Permeation erhöht. Zum anderen kommt es durch die Wärmetönung bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu einer Temperaturerhöhung, die bei größerer zugeführter Luftmenge einige 10K erreicht und eine Steigerung der Permeabilität der Pd-Schicht bewirkt. Ergänzend sei hier darauf hingewiesen, daß unter den Bedingungen von Abb. 53 der Großteil

des übertretenden H_2 nicht umgesetzt wurde, weil nicht genügend Luft zugeführt wurde. Andernfalls wäre ein zu großer Temperaturanstieg zu befürchten gewesen.

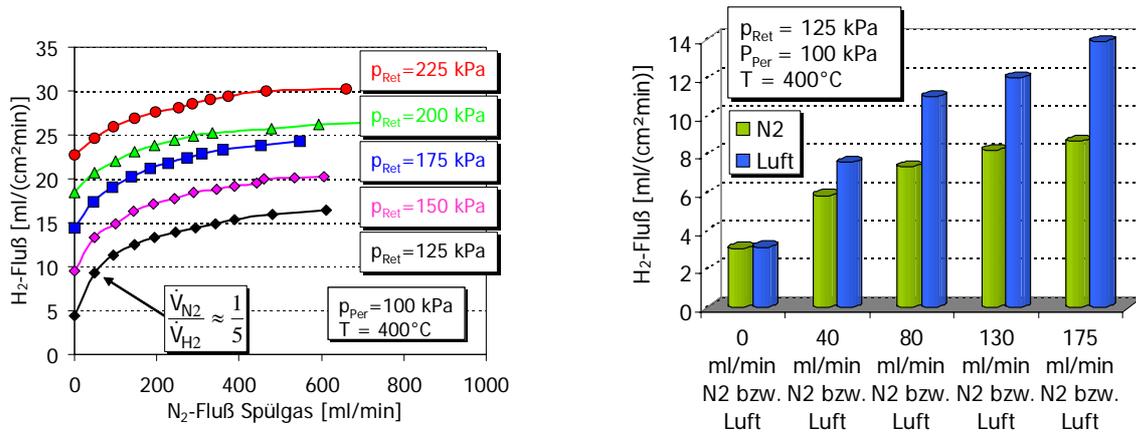


Abb. 53. H_2 -Fluß durch mit ELP beschichtete Pd/Al_2O_3 -Membranen. Retentat 100% H_2 , Links: Einfluß von Spülgasdurchsatz (N_2) und Retentatdruck (Pd-Schichtdicke ca. $7\mu m$). Rechts: Vergleich von N_2 und Luft als Spülgas (Pd-Schichtdicke ca. $13\mu m$).

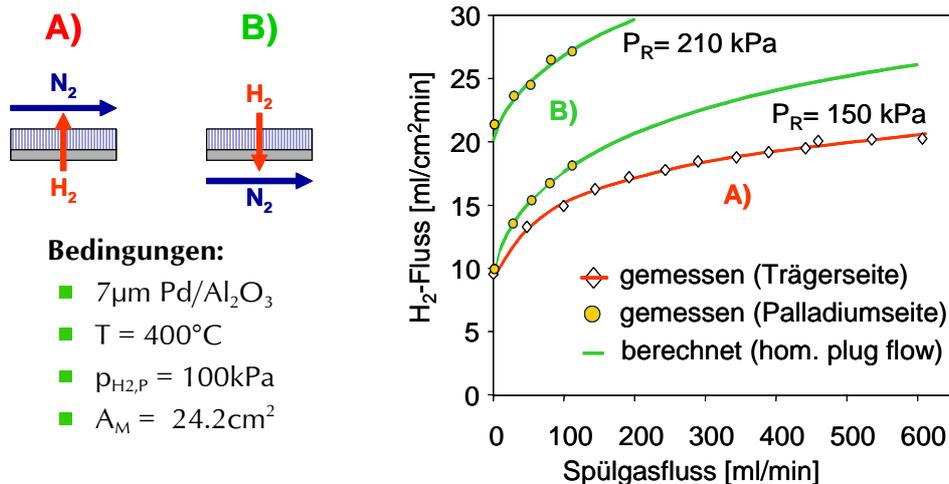


Abb. 54. H_2 -Fluß durch mit ELP beschichtete Pd/Al_2O_3 -Membranen. Retentat 100% H_2 , Pd-Schichtdicke ca. $7\mu m$. Vergleich des Spülgaseinsatzes auf der Träger- bzw. dem Pd-Film zugewandten Seite der Membran.

4.4.4 Palladiumschichten durch Thermisches Spritzen

Wie im Abschnitt 4.1.3.1 bereits geschildert, waren die von EUROMAT durch APS mit Pd beschichteten Membranproben trotz der durch das Beschichtungsverfahren und das eingesetzte Pd-Pulver bedingten relativ dicken Pd-Schichten nicht ausreichend gasdicht. Dies ist aus den in Abb. 55 im linken Bildteil gezeigten, an 1cm langen Probenstücken bei $25^\circ C$ mit Luft gemessenen⁸ Druck/Durchfluß-Kurven klar ersichtlich. Von allen thermisch gespritzten Pd-Schichten zeigte die Probe EM 02032001 die beste Gasdichtheit; der mit der Kapillar-Porometrie detektierte Bereich der Porengrößen lag bei allen Proben deutlich unter den Werten für den nackten Sintermetallträger und die ebenfalls durch

APS erzeugte YSZ-Zwischenschicht; im Fall der Probe EM 02032001 konnten im untersuchten Bereich bis 8bar zwar keine Poren detektiert werden¹⁰. Im trockenen Zustand wurde jedoch auch durch diese Probe noch ein erheblicher Gasfluß registriert, der eine ausreichende Trennwirkung der Membran verhinderte. Dies wird aus dem rechten Bildteil von Abb. 55 deutlich. Dargestellt sind die an einem 11cm langen Membranstück der Probe EM 02032001 in der Permeationszelle (vgl. Abb. 49) gemessene H₂-Flußdichte und der aus H₂- und N₂-Einzelgasexperimenten berechnete ideale Trennfaktor (vgl. Gl. 4-10) als Funktion der Druckdifferenz und der Temperatur.

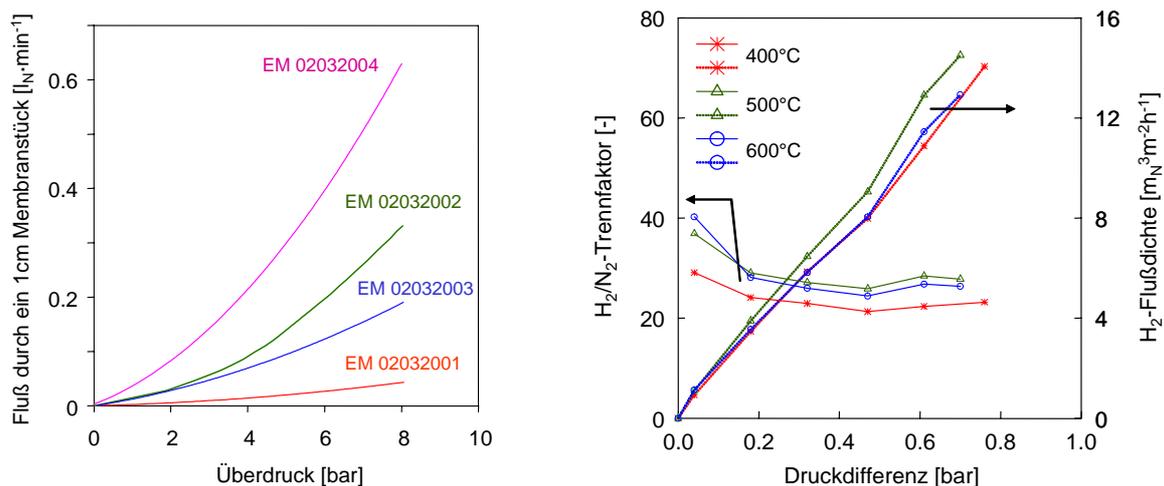


Abb. 55. Permeationsverhalten der durch APS mit Pd beschichteten Membranen. Links: mit Luft bei 25°C an 1cm langen Rohrstücken gemessene⁸ Druck/Durchfluß-Kurven. Rechts: H₂-Flußdichte und H₂/N₂-Einzelgas-Trennfaktor der Membran EM 02032001 (ca. 50µm Pd) in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz bei verschiedenen Temperaturen. Flüsse jeweils bei Normbedingungen (0°C, 1.013bar). In Abb. 14 links ist eine metallographische Aufnahme des Querschnitts der Membran EM 02032001 dargestellt.

Die H₂-Flußdichte und der H₂/N₂-Trennfaktor sind im betrachteten Bereich von 400–600°C anscheinend nur schwach von der Temperatur abhängig. Der H₂-Fluß steigt annähernd linear mit der Druckdifferenz an, der Trennfaktor ist weitgehend konstant und liegt im Bereich von 25–30. Lediglich bei geringen Druckdifferenzen unter 0.2bar steigt der Trennfaktor auf Werte bis etwa 40 an. Diese Ergebnisse sind konsistent, da die Abhängigkeit der N₂-Flußdichte von der Druckdifferenz stärker ist als die der H₂-Flußdichte. Bemerkenswert sind die angesichts der Pd-Schichtdicke von ca. 50µm relativ hohen H₂-Flußdichten im Bereich von 8.5–10 m_N³·m⁻²·h⁻¹ bei einer Druckdifferenz von 0.5bar.

Die hohe Flußdichte war der Grund, weswegen trotz der Schichtdickenproblematik einige weitere Versuche zum thermischen Spritzen von Pd (HVOF) auf porösen Trägerrohren aus Inconel 625 (18mm Durchmesser, vgl. Abb. 7) durchgeführt wurden. Mit dem hierfür eingesetzten, erheblich feinkörnigeren, chemisch gefällten Pd/Ag-Pulver konnte jedoch entgegen den Ergebnissen vielversprechender Vorarbeiten [33] keine geschlossene, auf der YSZ-Zwischenschicht haftende Membran erzeugt werden, so daß keine Untersuchungen zur H₂-Permeation durchgeführt werden konnten.

¹⁰ Bei dem verwendeten Benetzungsmittel Galden HT 230 ($\sigma = 20\text{mN/m}$) bedeutet dies einen maximalen Porendurchmesser kleiner als ca. 0.1µm.

4.4.5 Palladiumschichten durch Magnetron Sputtern

Das Permeationsverhalten der durch MS mit Pd beschichteten Proben ist in Abb. 56 dargestellt. Wie in Abschnitt 4.1.3.2 bereits ausgeführt, konnten auch mit MS keine ausreichend dichten Pd-Schichten präpariert werden. Wie aus dem linken Bildteil erkennbar, wurde die Durchströmbarkeit des porösen Sintermetallträgers durch die Pd-Beschichtung nur unwesentlich verringert. Bemerkenswert ist, daß die unbeschichteten Proben EM 02032007 und EM 02032008 erheblich geringere Flüsse zeigten als die mit Pd beschichteten Proben EM 02032005 und EM 02032006. Dies ist insofern verwunderlich, als für diese 4 Proben die selben Sintermetallträger und die gleiche Zwischenschicht (YSZ-APS) zum Einsatz kamen. Dagegen besaß die Probe EM 02032009 eine gesputterte ZrO_2 -Schicht; dies erklärt das weitgehend identische Durchströmungsverhalten wie für den nackten Sintermetallträger. Durch Metallographie konnte nachgewiesen werden, daß die feinporige Zwischenschicht der Proben EM 02032005 und EM 02032006 wesentlich stärker gesintert war als die der Proben EM 02032006 und EM 02032008. Möglicherweise können diese Veränderungen auf den Sputterprozeß zurückgeführt werden. Dabei werden im Vakuum Temperaturen bis etwa $450^\circ C$ erreicht. Es ist zumindest denkbar, daß eine nicht richtig versinterte feinporige Deckschicht hierdurch nachgesintert wird bzw. daß Verunreinigungen in dieser Schicht, die aus Problemen bei der Beschichtung resultieren könnten, hierdurch entfernt werden.

Im rechten Bildteil der Abb. 56 sind entsprechende Kurven für die gesputterten Pd-Schichten auf MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3 gezeigt (vgl. Abschnitt 4.1.3.2, v.a. Abb. 16). Es ist zwar zu erkennen, daß der Fluß durch diese Membranen erheblich geringer ist als durch die links dargestellten Membranen EM 02032005 und EM 02032006 und auch mit zunehmender Pd-Dicke abnimmt, allerdings sind die Leckströme auch hier noch viel zu hoch, um akzeptable Trennfaktoren erwarten zu lassen.

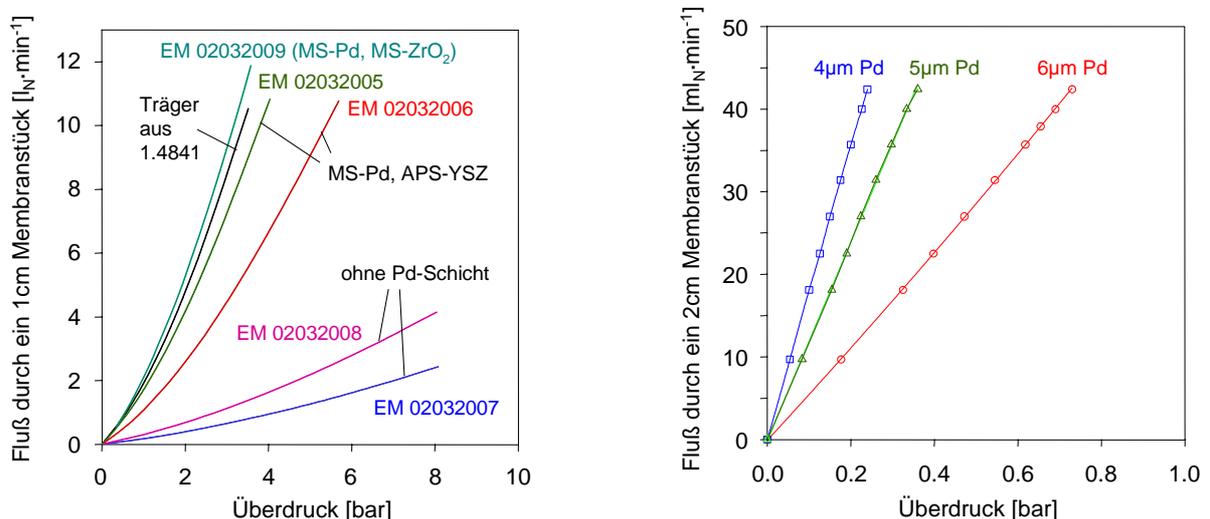


Abb. 56. Permeationsverhalten der durch MS mit Pd beschichteten Membranen: bei $25^\circ C$ an Rohrstücken gemessene⁸ Druck/Durchfluß-Kurven. Links: Messung mit synthetischer Luft an 1cm langen Proben (Sintermetallträger). Rechts: Messung mit N_2 an 2cm langen Proben (Al_2O_3 -Träger).

Aus diesem Grund wurden mit den durch MS mit Pd beschichteten Membranen keine Permeationsexperimente mit H_2 durchgeführt.

4.4.6 Palladiumschichten durch Electroless Plating

ELP stellte sich wie in Abschnitt 4.1.3.3 bereits erläutert als die erfolgreichste Variante zur Pd-Beschichtung heraus. Bei sorgfältiger Durchführung und genügend langer Beschichtungsdauer konnten damit auch auf sehr rauen Oberflächen zusammenhängende und weitestgehend gasdichte Membranen erzeugt werden.

Auf sehr ebenen, glatten Oberflächen mit feinen Poren im MF-Bereich ($d_p \leq 0.1\mu\text{m}$) betrug die erforderliche Mindestdicke der Pd-Schicht etwa $3\text{-}4\mu\text{m}$. Abb. 57 zeigt ein Beispiel für die mit solchen Membranen typischerweise erzielten Ergebnisse. Die bei 320°C und 1bar Druckdifferenz für die Membran YH-4 gemessene H_2 -Flußdichte beträgt ca. $17\text{m}_\text{N}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, der ideale H_2/N_2 -Trennfaktor lag im Bereich von 11.000–15.000. Diese Experimente wurden mit speziellen Polymerdichtungen durchgeführt, da bei Verwendung von Graphitdichtungen aufgrund der nie ganz vermeidbaren Leckage an den Rohrenden (vgl. Abschnitt 4.4.1) unrealistisch geringe Trennfaktoren erhalten werden.

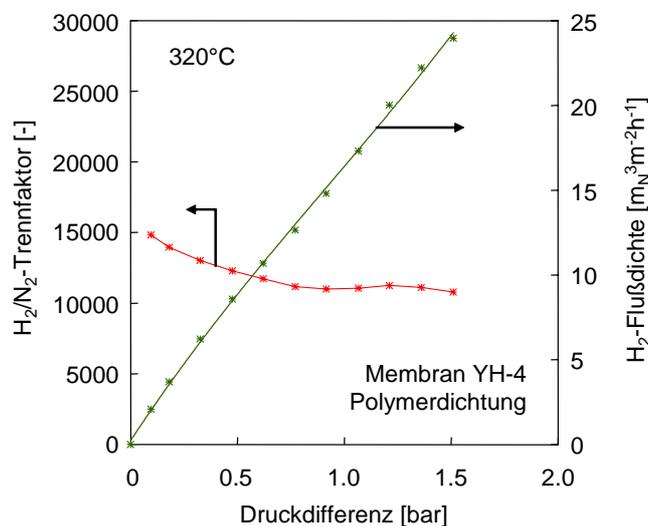


Abb. 57. H_2 -Flußdichte und H_2/N_2 -Einzelgas-Trennfaktor der Membran YH-4 ($5\mu\text{m}$ Pd auf Al_2O_3 -MF-Rohrmembran) in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz bei verschiedenen Temperaturen. Flüsse bei Normbedingungen (0°C , 1.013bar). Abdichtung mit Polymerdichtungen.

Auf allen drei Barriereschichten (APS-YSZ, MS-ZrO₂, WPS-TiO₂) sowie auch direkt auf dem porösen Sintermetall wurden Pd-Schichten mittels ELP präpariert. Bezüglich der H_2 -Permeation wurden nur die Proben mit Barriereschichten vermessen, während die direkt beschichteten Träger als Referenzproben zur Untersuchung der Metaldiffusion zwischen Pd-Schicht und Träger dienen.

4.4.6.1 Palladium auf thermisch gespritztem YSZ

Gegenüber den im vorherigen Abschnitt beschriebenen keramischen MF-Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ besaßen die auf den porösen Sintermetallträgern durch atmosphärisches Plasmaspritzen erzeugten YSZ-Schichten eine erheblich geringere Porosität (und damit Gasdurchlässigkeit), eine viel rauhere Oberfläche und wesentlich größere Poren. Hinzu kamen zum Teil unterschiedliche Eigenschaften der Proben aus verschiedenen Chargen, die auf unterschiedliche Parameter des eingesetzten Pulvers (Korngröße, Morphologie)

oder des APS-Verfahrens zurückzuführen waren. Die Proben einer Charge zeigten gewöhnlich weitgehend ähnliche Eigenschaften.

Wegen der größeren Oberflächenrauigkeit erforderte die gasdichte Beschichtung dieser Proben relativ große Pd-Dicken. Dies wird aus Abb. 58 links erkennbar, die den Druckabfall der auf APS-YSZ-Schichten erzeugten Pd-Membranen über der Zeit im Dichtheitstest mit N_2 bei $25^\circ C$ (Polymerdichtungen) als Funktion der Pd-Schichtdicke darstellt. Es wird deutlich, daß Schichtdicken unter $20\mu m$ noch mit sehr hohen Leckraten verbunden waren. Zum Vergleich ist der Druckabfall der Membran YH-1 mit angegeben. Deren auf einer keramischen MF-Membran aus $\alpha-Al_2O_3$ mit $0.1\mu m$ mittlerem Porendurchmesser erzeugte Pd-Schicht war trotz der wesentlich geringeren Pd-Dicke von $3\mu m$ erheblich besser gasdicht als die Membran YH-11 mit $23\mu m$ Pd auf einer APS-YSZ-Barrierschicht. Die Permeationsergebnisse der Membran YH-11 im Einzelgastest mit H_2 sind im rechten Bildteil gezeigt. Diese Membran erreichte bei $400, 500$ und $600^\circ C$ ideale H_2/N_2 -Trennfaktoren von etwa $300, 450$ und 600 sowie H_2 -Flußdichten von ca. $7, 9$ und $11 m_N^3 m^{-2} h^{-1}$.

Damit waren die bei Projektbeginn vereinbarten Ziele bezüglich der Permeationseigenschaften¹¹ mit dieser Variante der Zwischenschicht nachgewiesen. Dünnere Pd-Schichten – ohne Abstriche bezüglich der Trennselektivität – sollten bei entsprechender Optimierung der Rauigkeit der YSZ-Zwischenschicht möglich sein, so daß auch höhere H_2 -Flußdichten erreichbar sind.

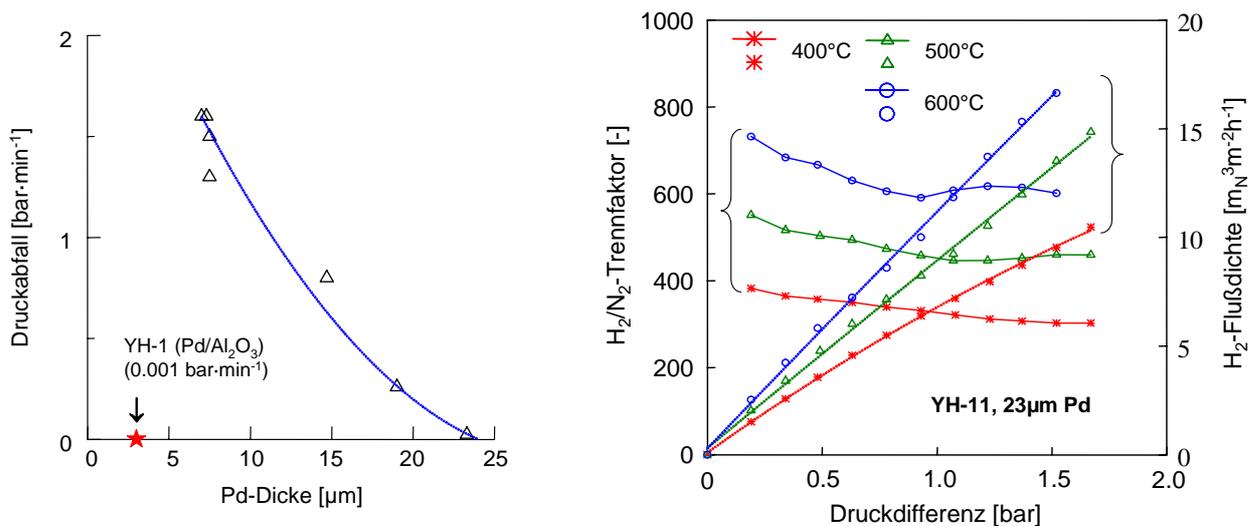


Abb. 58. Permeationsergebnisse der mittels ELP auf APS-YSZ-Zwischenschichten präparierten Pd-Membranen. Links: N_2 -Druckabfall im Dichtheitstest bei $25^\circ C$ für Membranen mit verschiedener Pd-Dicke. Rechts: H_2/N_2 -Trennfaktor und H_2 -Flußdichte der Membran YH-11 ($23\mu m$ Pd) als Funktion der H_2 -Druckdifferenz bei verschiedenen Temperaturen.

4.4.6.2 Palladium auf gesputtertem ZrO_2

Die Problematik der Beschichtung dieser Substrate ist in Abb. 59 gezeigt. Da die gesputterte ZrO_2 -Zwischenschicht aufgrund ihrer geringen Dicke größere Poren oder Rauigkeiten in der Oberfläche der feinporigen Sintermetall-Deckschicht nicht abdecken kann, ist die Beschichtung mit Pd erschwert, vor allem bei schlecht reproduzierbaren

¹¹ Permeanz mindestens $5 m_N^3 m^{-2} h^{-1} bar^{-1} H_2$ bei einem idealen Trennfaktor H_2/N_2 größer als 300 .

Eigenschaften der Sintermetallträger. Daraus resultieren im N₂-Dichtheitstest bei Raumtemperatur mit Polymerdichtungen relativ hohe Flüsse, die auch bei vergleichbarer Pd-Schichtdicke mitunter weit streuen. Tendenziell nimmt die Dichtheit mit der Pd-Dicke zu. Für eine ausreichend dichte Beschichtung werden jedoch ebenfalls bis zu 20µm Pd und darüber benötigt.

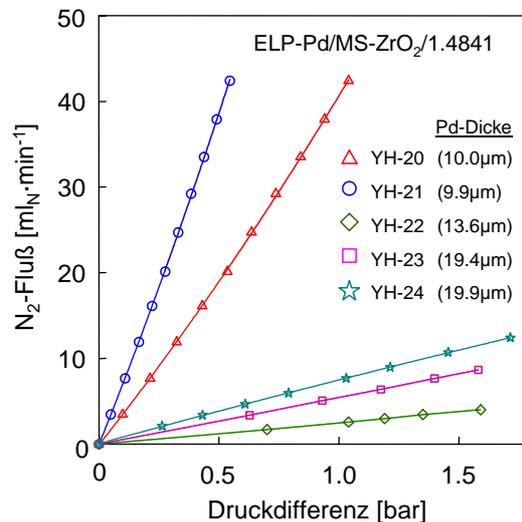


Abb. 59. N₂-Fluß bei Raumtemperatur durch ELP-Pd-beschichtete Rohrmembranen mit MS-ZrO₂-Barriere (L 11cm, ϕ 10mm) in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz.

Die Membran YH-22 erzielte trotz der noch mittleren Pd-Dicke von 13.6µm die beste Dichtheit; daher wurde diese Membran für H₂-Permeationsmessungen herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 60 links zusammengefaßt. Im rechten Bildteil ist der zeitliche Verlauf der Experimente in einem Zeit-Temperatur-Diagramm skizziert. Nach Versuchsbeginn zeigte sich im Temperaturbereich von 350-450°C eine überraschend niedrige und mit steigender Temperatur zudem zurückgehende H₂-Flußdichte; bei 400°C und 1bar H₂-Druckdifferenz lag das Niveau bei 3.5m_N³m⁻²h⁻¹. Aufgrund der unzureichenden Gasdichtheit der Membran ergaben sich in diesem Bereich niedrige ideale H₂/N₂-Trennfaktoren um 100-200. Beim Übergang von 450°C auf 500°C kam es plötzlich zu einem starken Anstieg der H₂-Flußdichte auf etwa 9.5m_N³m⁻²h⁻¹, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 550°C wurde nochmals eine Steigerung auf 12m_N³m⁻²h⁻¹ beobachtet; der H₂/N₂-Trennfaktor erhöhte sich wegen der höheren H₂-Flußdichte auf etwa 500. Diese Temperatur wurde für einige Tage gehalten. Nach 24h bei 550°C war die H₂-Flußdichte jedoch wieder auf ungefähr 10m_N³m⁻²h⁻¹ gesunken (vgl. Abb. 61 links). Nach weiteren 3 Tagen mußte der Versuch wegen des Versagens einer der Graphitdichtungen abgebrochen werden, noch bevor weitere Messungen durchgeführt werden konnten.

Aus dem beobachteten Permeationsverhalten ist zu schließen, daß die Membran während der Messungen offenbar Veränderungen unterworfen war. Diese können die Zwischenschicht, die Pd-Schicht, oder die Interaktion zwischen beiden Schichten betreffen. Es ist jedoch festzuhalten, daß während der Dauer einer Meßreihe, d.h. während der Variation der Druckdifferenz bei konstanter Temperatur, keine signifikanten Änderungen auftraten; die Meßreihen sind also für den jeweiligen momentanen Zustand der Membran repräsentativ.

Abb. 61 rechts zeigt Photographien der Membran vor der Pd-Beschichtung, nach der Pd-Beschichtung und nach dem Einsatz in den Permeationsmessungen. Zwei Dinge werden daraus deutlich: zum einen die sehr dunkle Farbe der gesputterten ZrO_2 -Schicht (man würde eine altweiße bis beige Färbung erwarten), zum anderen die Veränderung der Farbe der Pd-Schicht von Silber ins Bläuliche nach den Permeationsexperimenten. Über die Ursachen dieser Blaufärbung kann derzeit nur spekuliert werden. Die Oberfläche der gesputterten ZrO_2 -Schicht wurde mittels EDX untersucht. Neben kleineren Anteilen von Fe, Cr und Ni aus der darunter liegenden feinporigen Sintermetall-Deckschicht wurde dabei vor allem ein Defizit von O gegenüber Zr – gemessen an der Stöchiometrie von ZrO_2 – gefunden (vgl. Tab. 6).

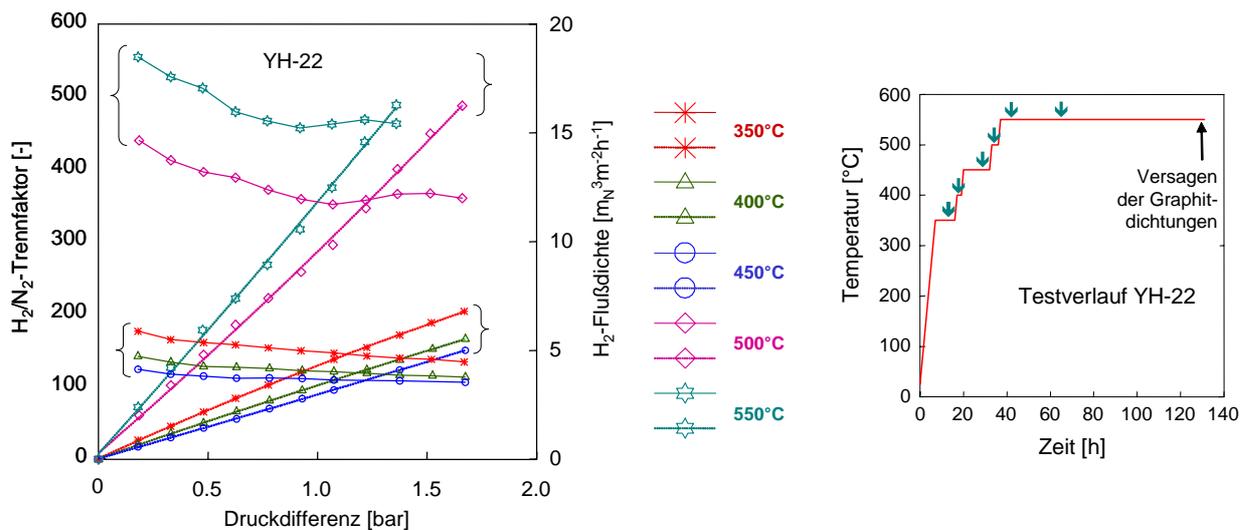


Abb. 60. Permeationsverhalten der Membran YH-22 (13.6 μm ELP-Pd auf MS- $ZrO_2/1.4841$). Links: H_2 -Flußdichte und H_2/N_2 -Einzelgas-Trennfaktor in Abhängigkeit der H_2 -Druckdifferenz bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Untersuchung der Membran YH-22. Flüsse bei Normbedingungen (0°C, 1.013bar). Abdichtung mit Graphit.

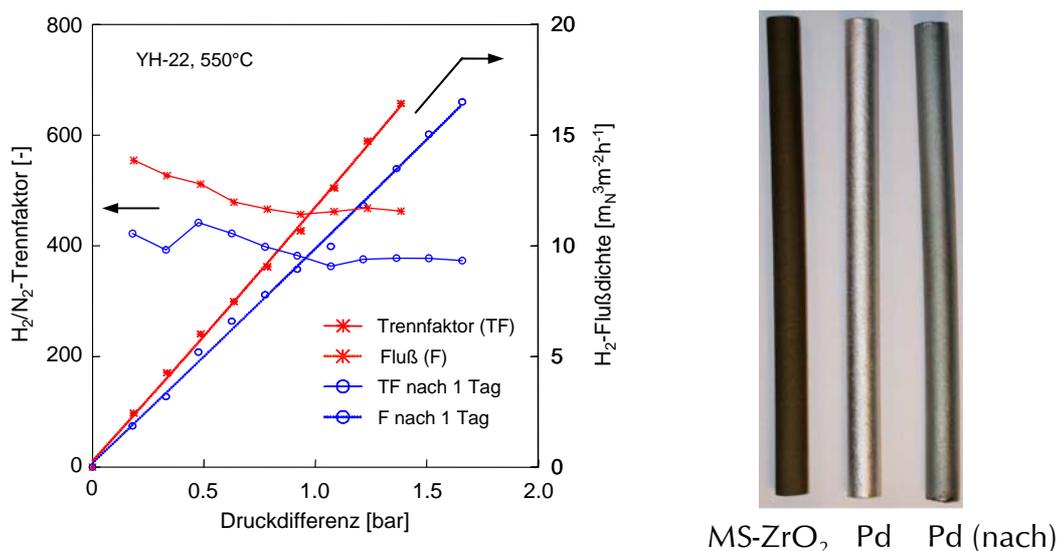


Abb. 61. Permeationsverhalten der Membran YH-22 (fortgesetzt). Links: Kontrollmessung der H_2 -Flußdichte und des H_2/N_2 -Einzelgas-Trennfaktors bei 550°C in Abhängigkeit der H_2 -Druckdifferenz. Rechts: Photographie der gesputterten ZrO_2 -Schicht und der Pd-Schicht vor und nach dem Einsatz. Flüsse bei Normbedingungen (0°C, 1.013bar). Abdichtung mit Graphit.

Es ist zu vermuten, daß dies auf den Magnetron-Sputterprozeß zurückzuführen ist, der in Gegenwart kleiner Mengen von N₂ durchgeführt wird. Hierdurch ist ein Einbau von Stickstoff in die Schicht, z.B. unter Bildung von Nitriden möglich. Über die Stabilität der gesputterten ZrO₂-Schichten bei hohen Temperaturen in Wasserstoffatmosphäre oder über eventuelle Reaktionen mit dem Pd ist nichts bekannt. Ein Zusammenhang mit dem unerwarteten Permeationsverhalten liegt nahe; bisher ist jedoch unbekannt, welche Prozesse dabei ablaufen könnten. Angesichts der mangelnden Beständigkeit der auf gesputterten ZrO₂-Schichten aufgetragenen Pd-Membranen wurde von einer Verwendung dieser Barrierschicht im weiteren Projektverlauf abgesehen.

Tab. 6. EDX-Analyse der gesputterten ZrO₂-Schicht der Membranen YH-21 bis YH-24.

Element	Atom-%
O	55.1
Zr	39.3
Cr	1.8
Fe	2.8
Ni	1.0

4.4.6.3 Palladium auf pulvergespritztem TiO₂

Wie in Abschnitt 4.1.1 erläutert, gab es wegen der unterschiedlichen Sintertemperaturen erhebliche Schwierigkeiten, poröse Sintermetallrohre aus 1.4841 mit gut haftenden, rißfreien TiO₂-Barrierschichten zu versehen. Aus diesem Grund wurde trotz der Unbeständigkeit gegen Metal Dusting für die Untersuchung von 10mm-Rohrmembranen mit TiO₂-Beschichtung zunächst auf den Standard-Werkstoff 1.4404 (316L) zurückgegriffen. Die defektfreie Beschichtung mit Pd durch ELP gelang wegen der glatten Oberfläche der TiO₂-Schichten generell sehr gut, so daß diese Variante zu Membranen mit sehr guten Permeationseigenschaften (hohe ideale Trennfaktoren für H₂/N₂, hohe H₂-Flußdichte) führte.

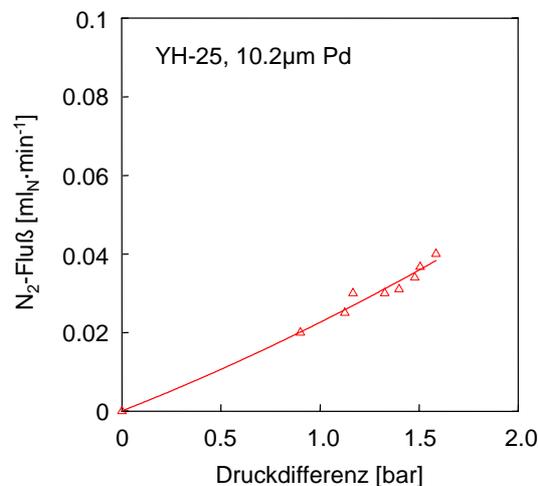


Abb. 62. N₂-Fluß durch die Membran YH-25 (L 110mm, φ 10mm, 10.2µm ELP-Pd auf TiO₂/1.4404) im Druckhaltetest mit N₂ bei 25°C. Fluß bei Normbedingungen (0°C, 1.013 bar).

Abb. 62 zeigt die bei 25°C mit Polymerdichtungen gemessene N₂-Leckrate durch eine TiO₂-basierte Membran (YH-25) mit 10.2µm Pd-Dicke (Rohrlänge 110mm). In Abb. 63 sind die gemessene H₂-Flußdichte im Temperaturbereich 350-600°C und der daraus bestimmte ideale H₂/N₂-Trennfaktor als Funktion der Druckdifferenz dargestellt. Die Membran erzielte z.B. bei 400°C – extrapoliert auf 1bar Druckdifferenz – eine H₂-Flußdichte von ca. 17m_N³m⁻²h⁻¹. Vergleicht man dies mit der unter gleichen Bedingungen erhaltenen H₂-Flußdichte von etwa 7m_N³m⁻²h⁻¹ durch die etwas mehr als doppelt so dicke Pd-Schicht der Membran YH-11 (23µm Pd, APS-YSZ-Zwischenschicht), so zeigt sich trotz der verschiedenen Barrierschichten eine recht gute Übereinstimmung mit der Proportionalität zwischen der H₂-Flußdichte und dem Kehrwert der Pd-Dicke. Der ideale Trennfaktor der TiO₂-basierten Membran YH-25 lag zwischen 50.000 bei 350°C und 150.000 bei 600°C und war weitgehend unabhängig von der Druckdifferenz.

Somit konnten auch mit der Barrierschicht WPS-TiO₂ die Projektziele bezüglich der H₂-Permeationseigenschaften erreicht bzw. deutlich übertroffen werden.

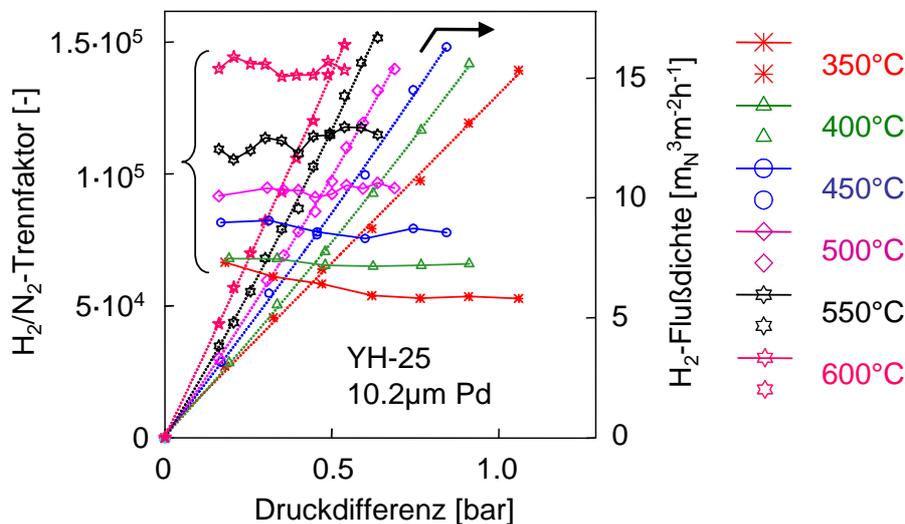


Abb. 63. H₂/N₂-Trennfaktor und H₂-Flußdichte der Membran YH-25 (10.2µm ELP-Pd auf TiO₂/1.4404) in Abhängigkeit der H₂-Druckdifferenz bei verschiedenen Temperaturen. Flüsse bei Normbedingungen (0°C, 1.013bar). Abdichtung mit Graphit.

Die Veränderung der Situation beim Übergang zu Sintermetallträgern mit angeschweißten massiven, 1cm langen Rohrenden ist in Abb. 64 gezeigt. Im linken Bildteil sind die N₂-Leckraten verschiedener gleichartiger Membranen in Abhängigkeit der Pd-Dicke dargestellt; bei diesen Proben beträgt die wirksame Länge der Membran nur 9cm. Es wird deutlich, daß die Leckrate (Defektanzahl) relativ stark streut, mit zunehmender Pd-Dicke aber abnimmt. Die beste Dichtheit erzielte die Membran YH-28; im rechten Bildteil ist die hiermit gemessene H₂-Flußdichte in Abhängigkeit der Druckdifferenz für verschiedene Temperaturen gezeigt. Die Membran erreichte mit einer Pd-Dicke von 9µm bei 400°C und 1bar Druckdifferenz eine H₂-Flußdichte von knapp 15m_N³m⁻²h⁻¹. Die Abweichung von dem für die mit Ausnahme der massiven Rohrenden gleiche Membran YH-25 gefundenen Wert von 17m_N³m⁻²h⁻¹ (ca. 13%) erscheint angesichts der Fehlerinflüsse akzeptabel. Allerdings blieb der H₂/N₂-Trennfaktor mit Werten um 200-500 eindeutig unter den Ergebnissen der Membran YH-25. Zurückzuführen ist dies auf Defekte in der feinporigen Sintermetall-Deckschicht im Bereich der Anschweißstellen. Beim Schweißen bildeten sich hier Poren, die durch die TiO₂-Zwischenschicht nicht ausrei-

chend abgedeckt wurden, so daß auch nach der Pd-Beschichtung an diesen Stellen in der Regel noch Poren verblieben. Das Ziel, durch die angeschweißten massiven Endstücke die Leckage an den Einspannstellen der Membranrohre zu beseitigen, wurde somit nicht erreicht bzw. wurde mit Undichtigkeiten an den Anschweißstellen erkauft, so daß letztlich sogar größere Leckströme auftraten als bedingt durch die unvollkommene Endabdichtung. Die Lösung dieses Problems erfordert eine aufwendigere Schweißtechnik (z.B. Reibschweißen) oder ein spezielles Werkzeug zum *Anpressen/Sintern* der Enden. Da im weiteren Projektverlauf auf größere, für den Einsatz in technischen Laborversuchen zur PDH geeignete Trägerrohre übergegangen wurde, konnte dies wegen entsprechender Prioritätensetzung jedoch nicht realisiert werden.

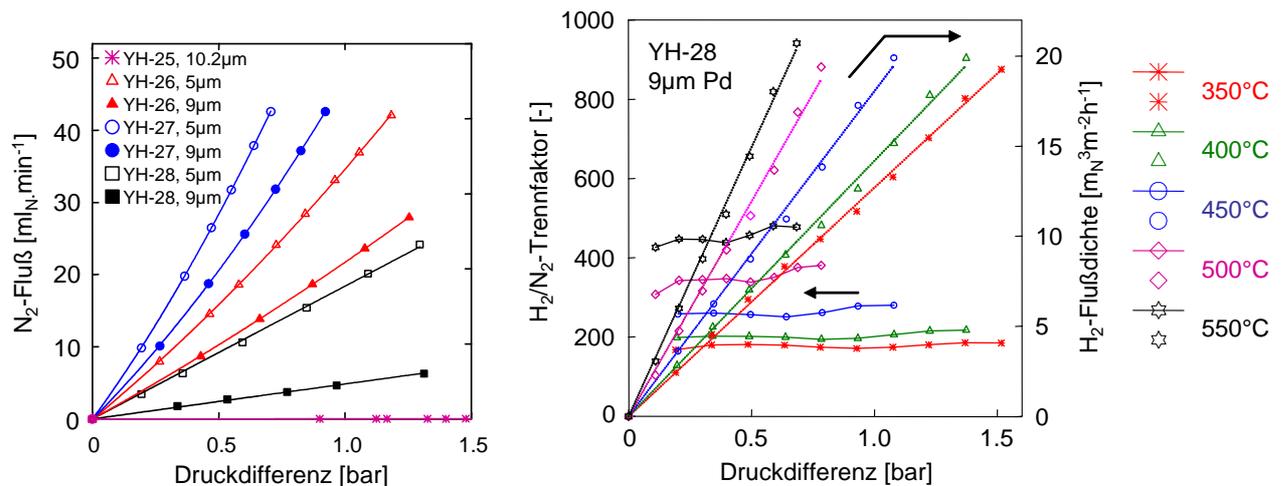


Abb. 64. Permeationseigenschaften der Membranen mit angeschweißten massiven Rohrenden (vgl. Abb. 6, ELP von Pd auf WPS-TiO₂). Links: N₂-Fluß bei 25°C durch 9cm lange Membranen (zum Vergleich ist der N₂-Fluß durch die Membran YH-25 ohne angeschweißte Rohrenden mit angegeben). Rechts: H₂/N₂-Trennfaktor und H₂-Flußdichte der Membran YH-28 (9µm ELP-Pd aus WPS-TiO₂).

4.4.6.4 Einfluß der Aktivierung der zu beschichtenden Trägeroberfläche

Die Auswirkungen der im Abschnitt 4.1.3.3 beschriebenen Aktivierung der Oberfläche vor der Pd-Beschichtung durch ELP auf die H₂-Permeation können anhand des Vergleichs der Ergebnisse der Membranen YH-7 (Aktivierung mittels SnCl₂/PdCl₂) und YH-16 (Aktivierung mittels MOCVD) beurteilt werden. Hierzu sind in Abb. 65 die idealen H₂/N₂-Trennfaktoren und H₂-Flußdichten dieser beiden Membranen gegenübergestellt.

Überraschend zeigte die durch MOCVD aktivierte Membran YH-16 nur eine mäßige H₂-Flußdichte: bei 400°C und 1bar H₂-Druckdifferenz lag die Flußdichte lediglich bei etwa 7m_N³·m⁻²·h⁻¹. Dies entspricht nur etwa der Hälfte des gemäß der Pd-Dicke von 10µm und den Ergebnissen der auf der gleichen YSZ-Barrierschicht präparierten Membran YH-11 (23µm Pd, 7m_N³·m⁻²·h⁻¹) erwarteten Wertes. Die zum Vergleich in Abb. 65 rechts gezeigte Membran YH-7 mit 7.5µm Pd hatte ebenfalls die gleiche YSZ-Barrierschicht; sie erreichte etwa die doppelte H₂-Flußdichte. Auch wenn für diese Membran wegen noch vorhandener Defekte und der etwas geringen Dicke von 7.5µm eine etwas höhere Flußdichte zu erwarten ist, so ist das Ausmaß des Unterschieds doch nicht ohne zusätzliche Einflüsse zu erklären. Dies gilt ebenso für die unerwartet schwache Temperaturabhängigkeit der H₂-Flußdichte der durch MOCVD aktivierten Membran YH-16 oberhalb von 450°C, die im Widerspruch steht zum Verhalten der mit SnCl₂/PdCl₂-Tauchbädern

aktivierten Membran YH-11. So erreichte die mehr als doppelt so dicke Membran YH-11 bei 500°C und 1bar H₂-Druckdifferenz eine signifikant höhere H₂-Flußdichte als die Membran YH-16.

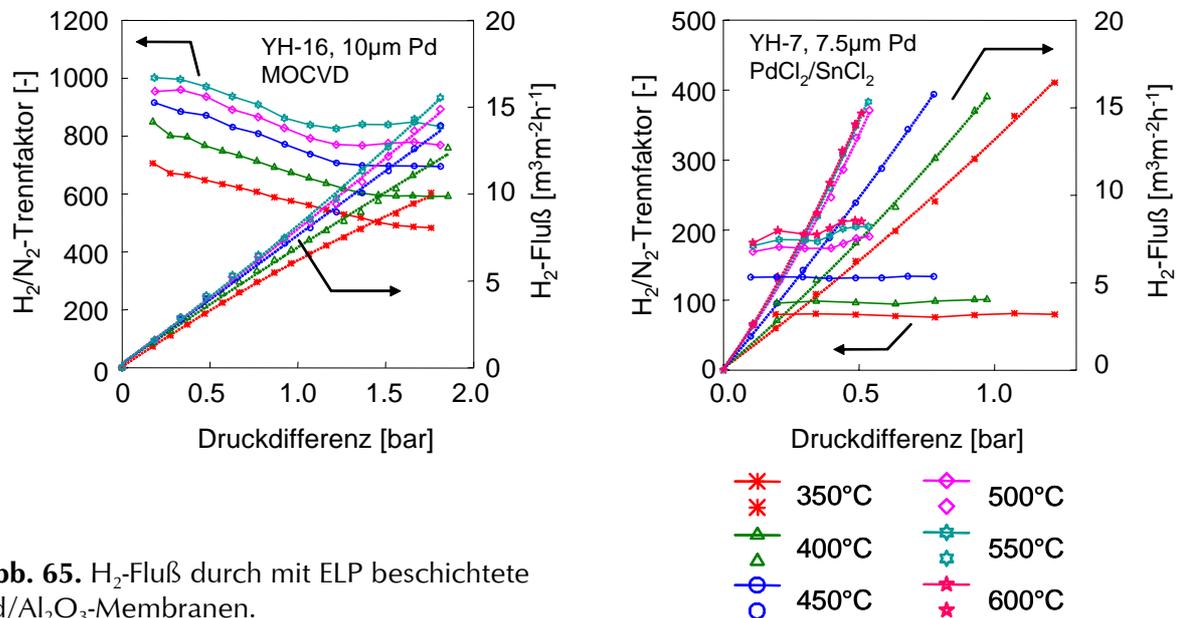


Abb. 65. H₂-Fluß durch mit ELP beschichtete Pd/Al₂O₃-Membranen.

Die genauen Ursachen für das unerwartete Verhalten der durch MOCVD aktivierten Membran sind derzeit noch unklar. Denkbar sind folgende Einflüsse:

- Pd-Abscheidung tiefer in der Poren

Dieser Effekt ist teilweise erwünscht, um die Pd-Schicht besser auf dem Träger zu verankern. Erfolgt die Abscheidung zu tief in den Poren, kommt es jedoch bei gleicher abgeschiedener Menge zu einer größeren effektiven Pd-Dicke. Unterstellt man z.B. eine Porosität der thermisch gespritzten Schicht im Bereich von immerhin noch 20%, so könnte eine Verdopplung der effektiven Dicke bereits eintreten, wenn 1/4 des insgesamt abgeschiedenen Pd innerhalb der porösen YSZ-Schicht liegt. Hinzu kommt, daß sich bei signifikanter in den Poren abgeschiedener Menge an Pd die effektiv wirksame Membranfläche verringert, denn dann wird der Widerstand für den H₂-Transport durch die in den Poren liegende Pd-Schicht bestimmt. Die hierfür wirk-same Membranfläche ergibt sich durch Multiplikation der geometrischen Oberfläche der Membran mit der Porosität der YSZ-Schicht; für die angenommene Porosität von 20% ergäbe sich nur 1/5 der geometrischen Membranfläche.

- Geringere Oberfläche der Pd-Schicht

Das gleichmäßigere Wachstum der Pd-Schicht führt zu einer glatteren Oberfläche (vgl. Abb. 31). Sofern die H₂-Aufnahme an der Oberfläche einen Einfluß auf die H₂-Flußdichte hat, wäre dadurch ebenfalls eine Verringerung der Flußdichte zu erwarten.

- Mikrostruktur der Pd-Schicht

Es ist denkbar, daß sich bei kleineren Pd-Keimen eine feiner strukturierte Pd-Schicht ausbildet. Kleinere Pd-Körner könnten wegen des größeren Verhältnisses von Korn-grenze zu Kornvolumen zu anderen Transporteigenschaften führen als größere Pd-Körner. Es wäre allerdings zu vermuten, daß sich nach ausreichend langer Betriebszeit bei hoher Temperatur in H₂-Atmosphäre eine Gleichgewichtssituation einstellt.

- Verunreinigungen aus dem CVD-Prozeß

Möglich ist weiterhin, daß Restmengen von Zersetzungsprodukten des metallorganischen Precursors (Pd-II-Hexafluoroacetylacetonat) oder der als Beschichtungshilfsmittel (Lösungsvermittler) eingesetzten Vaseline nach dem MOCVD-Prozeß noch in der porösen YSZ-Schicht enthalten waren. Diese könnten zum einen die Pd-Beschichtung stören und zum anderen die H₂-Aufnahme an der trägerseitigen Pd-Oberfläche durch Vergiftungserscheinungen beeinträchtigen.

- Blockierung von Poren in der YSZ-Schicht

In ähnlicher Weise könnten Kohlenstoffablagerungen aus der Zersetzung des MOCVD-Precursors oder der Vaseline zu einer Verringerung der Durchströmbarkeit der YSZ-Schicht führen, so daß sich diese zunehmend limitierend auf die H₂-Flußdichte auswirkt. Hierfür spricht z.B. die Beobachtung, daß die H₂-Flußdichte durch die Membran YH-16 trotz eines relativ niedrigen Niveaus (ca. 8m_N³m⁻²h⁻¹) bei Temperaturen oberhalb von 450°C mit steigender Temperatur kaum noch zunahm. Eine Limitierung der H₂-Flußdichte durch die YSZ-Schicht deutet sich auch für die Membran YH-7 an, allerdings erreichte die H₂-Flußdichte hier bei 500°C – extrapoliert auf 1bar H₂-Druckdifferenz – annähernd 25–30m_N³m⁻²h⁻¹, so daß eine Begrenzung der Permeation durch die Barrierschicht angesichts der relativ geringen Porosität der APS-YSZ-Schichten nicht unwahrscheinlich erscheint.

- Variation der Eigenschaften der YSZ-Schicht

Da nicht jede Probe vor der Pd-Beschichtung auf ihre Durchströmbarkeit hin untersucht wurde, ist prinzipiell nicht auszuschließen, daß eine statistisch oder durch andere Ursachen bedingte Variation der Porosität der YSZ-Schicht zu den unerwarteten Ergebnissen beigetragen hat. Dies wird jedoch angesichts der ansonsten relativ guten Reproduzierbarkeit der Präparation als unwahrscheinlich eingestuft.

Wegen der unerwartet geringen H₂-Flußdichte wurde für die Präparation der für den Einsatz in der technischen Laboranlage geeigneten größeren Membranen die klassische Aktivierung durch SnCl₂/PdCl₂ verwendet (vgl. Abschnitt 4.4.6.5).

4.4.6.5 Membranrohre für technische Laborversuche

Die Problematik bei der Pd-Beschichtung dieser Rohre durch ELP bestand neben dem scale-up (vgl. Abschnitt 4.1.3.3, Seite 27) ebenso wie bei den 10mm-Rohren mit angeschweißten massiven Rohrenden vor allem in Defekten im Bereich der Anschweißstellen. Erprobt wurden zunächst Rohre aus Inconel 625, die mit WPS-TiO₂ oder APS-YSZ beschichtet wurden (Membranen YH-41 bis YH-45), später Rohre aus 1.4841 mit APS-YSZ-Barrierschicht (Membranen YH-49 bis YH-57). Die beschichteten Membranen wurden bei 25°C mit N₂ auf Dichtheit geprüft. Dabei zeigte sich eine starke Streuung der Ergebnisse, d.h. wie dicht ein bestimmtes Rohr letztlich beschichtet werden konnte, hing im wesentlichen davon ab, in welchem Umfang die Barrierschicht und die Schweißstellen mit Defekten behaftet waren. Abb. 66 zeigt die gemessenen N₂-Leckageflüsse aller Membranen mit Ausnahme von YH-57. Die starke Streuung ist z.B. bei den Membranen YH-41 bis YH-43 offensichtlich; alle 3 waren nominell identisch, zeigten aber eine sehr unterschiedliche Dichtheit. Die geringste N₂-Permeation von diesen drei – umgerechnet etwa 0.03m_N³m⁻²h⁻¹bar⁻¹ – wurde mit der Membran YH-42 erhalten, die höchste, 0.47m_N³m⁻²h⁻¹bar⁻¹, mit der Membran YH-43. Hinsichtlich der Defektfreiheit insgesamt am besten waren die kurz vor Projektende präparierten Membranen YH-54–YH-56. Diese

erreichten N_2 -Leckraten von umgerechnet $1.2\text{--}12 \cdot 10^{-3} \text{m}_N^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Die schlechteste Dichtheit erzielte trotz der größten Pd-Dicke von $17 \mu\text{m}$ die Membran YH-52. Daraus läßt sich ableiten, daß die Unterschiede nicht auf die Pd-Schicht, sondern auf die verschiedene Zahl bzw. Größe der Defekte zurückzuführen sind, die vom Pd nicht abgedeckt werden können.

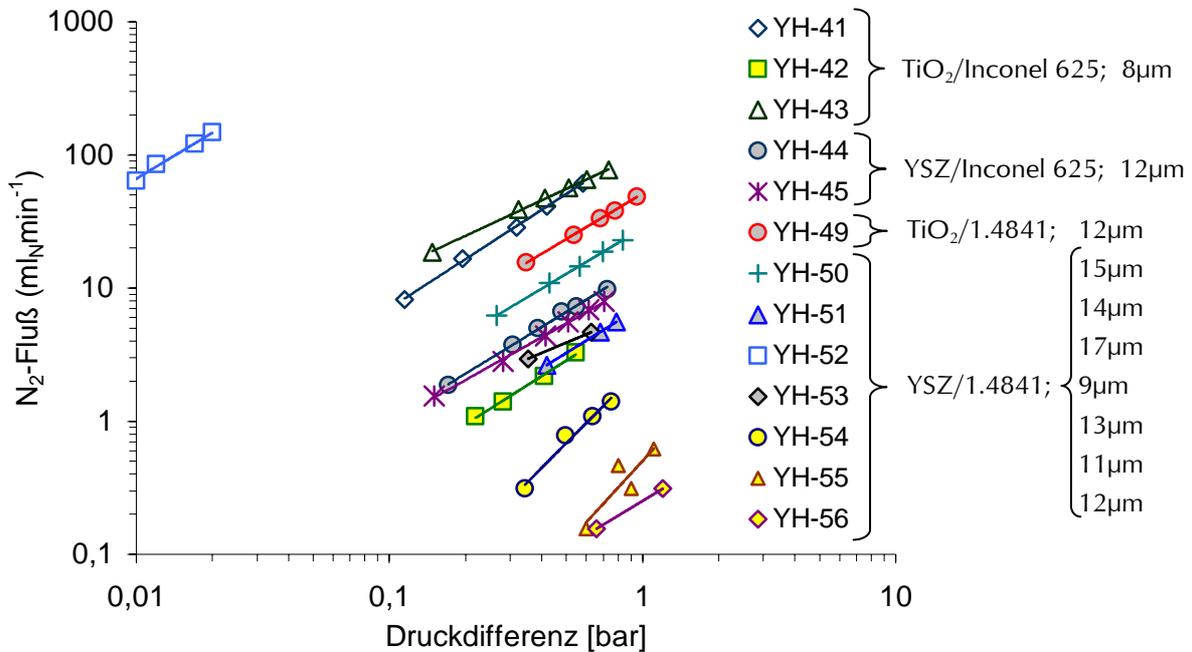


Abb. 66. N_2 -Leckagefluß durch 18mm bzw. 16.5mm Rohrmembranen bei 25°C als Funktion der transmembranen Druckdifferenz. YH-41–YH-45: Inconel 625, ϕ 18mm, L 275mm ($\rightarrow 155\text{cm}^2$). YH-49–YH-56: 1.4841, ϕ 16.5mm, L 243mm ($\rightarrow 126\text{cm}^2$).

Auf der Basis der gemessenen N_2 -Flüsse sowie der von den 10mm-Rohrmembranen bekannten typischen H_2 -Flußdichten (ca. $10\text{--}15 \text{m}_N^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$) lassen sich ideale H_2/N_2 -Trennfaktoren bis maximal 12.500 abschätzen. Aus Zeitgründen sowie wegen der begrenzten Probenzahl wurden keine systematischen H_2 -Permeationsuntersuchungen durchgeführt. Statt dessen wurden alle aussichtsreichen Membranen dem Partner LE für Membranreaktorexperimente zur PDH überlassen. Von LE wurden vor den Messungen unter Reaktionsbedingungen jeweils einige Versuche zur Charakterisierung der Permeation durchgeführt. Dabei konnten die erwarteten Permeationseigenschaften im Grundsatz bestätigt werden. Beispielsweise erzielte die Membran YH-45 bei 580°C und einem Differenzdruck von 0.5bar eine H_2 -Flußdichte von $7.4 \text{m}_N^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bei einer N_2 -Leckrate von $6.9 \cdot 10^{-3} \text{m}_N^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$, was einem idealen H_2/N_2 -Trennfaktor von 1070 entspricht. Bezüglich der Einzelergebnisse sei auf den Schlußbericht von LE verwiesen.

Festzuhalten ist hier, daß der erreichte Stand der Membranpräparation zwar wegen der Defektproblematik und der damit verbundenen viel zu hohen Ausschußquote insgesamt noch nicht zufriedenstellend ist. Andererseits konnte gezeigt werden, daß sowohl mit den durch APS erzeugten YSZ-Schichten als auch mit durch WPS präparierten TiO_2 -Schichten und der Pd-Beschichtung durch ELP *prinzipiell* technische einsetzbare Membranen mit guten Permeationseigenschaften hergestellt werden können. Die im Projekt vorgesehenen Ziele für die H_2 -Flußdichte und den H_2/N_2 -Trennfaktor konnten somit auch an den größeren Membranrohren nachgewiesen werden.

4.4.7 Palladium/Kupfer auf MF-Rohrmembranen aus Al_2O_3

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Präparation (vgl. Abschnitt 4.1.3.3) sowie der Prioritätensetzung innerhalb des Verbunds konnten im Rahmen dieses Vorhabens nur an einigen Pd/Cu-Membranen Permeationsmessungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 67 zusammengefaßt. Generell wurde bei diesen Membranen in den ersten Messungen nach der Präparation eine relativ lange Stabilisierungsperiode beobachtet. Wie in Abb. 67 links am Beispiel der Messungen bei 450°C zu sehen, sind erst nach 24h keine größeren Änderungen mehr zu beobachten. Dies läßt sich möglicherweise mit der relativ geringen Temperatur bei der Formierung der Legierung (6 Tage bei 450°C) begründen. Höhere Temperaturen sind für diese Membranen jedoch problematisch; nach Messungen bei 500°C in H_2 wurden Poren in der Schicht beobachtet. Das Niveau der Wasserstoffpermeation sowie die Abhängigkeit des H_2 -Flusses von der H_2 -Partialdruckdifferenz und von der Temperatur lag ähnlich wie für die zuvor beschriebenen, auf denselben Trägern aufgetragenen Pd-Schichten.

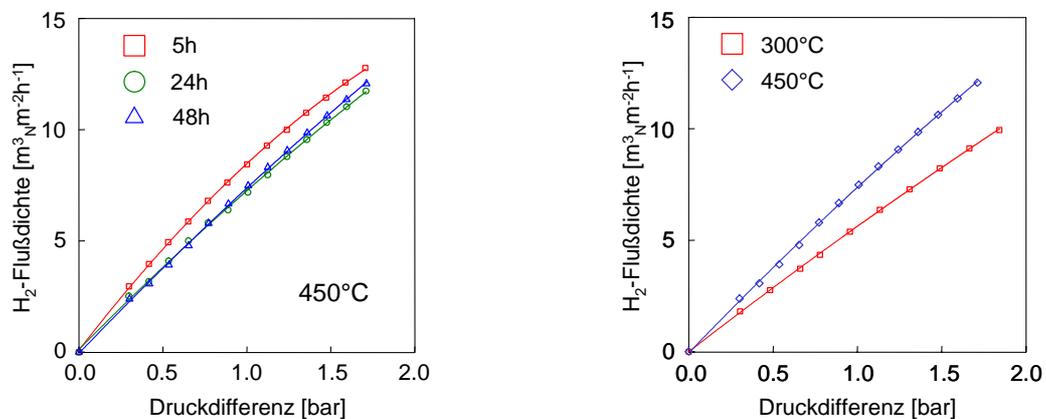


Abb. 67. H_2 -Fluß durch eine mit ELP beschichtete Pd/Cu- Al_2O_3 -Membran (Schichtdicke ca. $10\mu\text{m}$). Atmosphäre 100% H_2 , kein Spülgas. Links: Einfluß der Zeit während der Stabilisierungsphase. Rechts: Einfluß der Temperatur.

Die lange Stabilisierungsphase und die begrenzte Temperaturbeständigkeit könnten möglicherweise mit Reaktionen zwischen dem Cu und dem Al_2O_3 -Träger in Verbindung gebracht werden. Hinweise darauf wurden bei der Charakterisierung der Membranen nach dem Einsatz in Permeationsmessungen erhalten (vgl. Abschnitt 4.1.3.3, Abb. 28 und Abb. 29). Hierzu sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, mit dem Ziel, das Präparationsverfahren weiter zu verbessern (Cu-Abscheidung, Legierungsbildung) und ggf. auf andere Träger als Al_2O_3 auszuweichen.

4.5 Katalytische Aktivität der Palladiumschichten für die PDH

Da sich in den Membranreaktorversuchen zur PDH bei LE gezeigt hatte, daß die Membranen teilweise schon nach wenigen PDH-Prozeßzyklen zerstört wurden (siehe Schlußbericht LE), und daß hierfür vermutlich Kohlenstoffablagerungen innerhalb des porösen Trägers verantwortlich sind, die zum Aufbrechen der Pd-Schicht führen, wurden in der Endphase des Vorhabens Versuche zum katalytischen Verhalten der Pd-Kompositmembranen durchgeführt. Hierzu wurde die vorhandene Permeationszelle für Rohrmembranen mit 10mm Außendurchmesser wie in Abb. 68 skizziert eingesetzt.

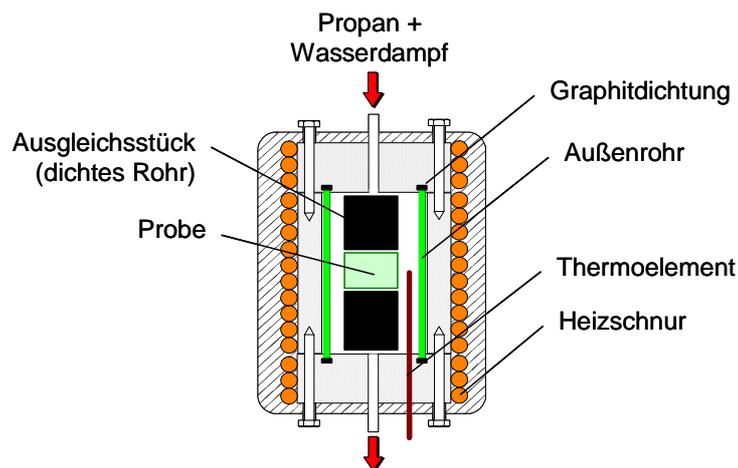


Abb. 68. Durchführung von Versuchen zur katalytischen Aktivität der Membranen für die PDH in der Permeationszelle für 10mm-Rohrmembranen.

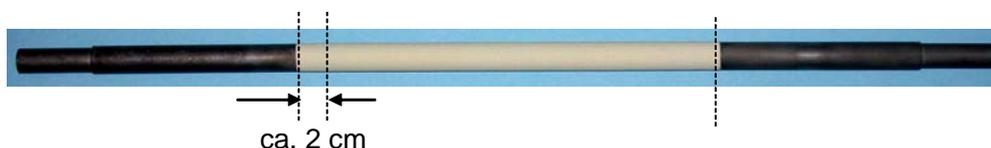


Abb. 69. Probengeometrie für die Untersuchungen zum katalytischen Verhalten der Membranrohre.

Untersucht wurde eine Membran auf der Basis eines durch APS mit YSZ beschichteten Trägerrohres aus Inconel 625 (L 20mm, ϕ 16.5mm, vgl. Abb. 69). Hiervon wurden 2cm lange Probenstücke abgeschnitten, von denen einige mit Pd aktiviert bzw. mit einem Pd-Film beschichtet wurden. Im einzelnen wurden folgende Proben vermessen:

- Inconel 625 (dicht, als Referenz 1)
- mit YSZ beschichtet (porös, als Referenz 2)
- mit Pd aktiviert (2 Proben)
- mit Pd fertig beschichtet (2 Proben, Pd-Dicke ca. 12 μ m)

Die Versuche wurden bei 600°C und 1bar durchgeführt, wobei eine Mischung von Propan und Wasserdampf im Molverhältnis 1:1 als Feed eingesetzt wurde. Der Durchsatz an Propan betrug 30ml_N·min⁻¹. Die Reaktionsprodukte wurden mit dem Gaschromatographen der Permeationsapparatur (vgl. Abschnitt 4.4.1) quantifiziert.

Unter diesen Bedingungen zeigte sich ein relativ geringes Umsatzgradniveau von etwa 1-5% des eingesetzten Propans (vgl. Abb. 70). Die Schwankungen zu Beginn der Versuche sind auf Anfahrvorgänge zurückzuführen, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Im Fall des dichten Rohrstücks lag der sich einstellende Umsatzgrad etwa bei 1%, die APS-YSZ-beschichteten Proben ohne Pd lieferten etwa 2%, ebenso wie die mit Pd aktivierten Proben. Den höchsten Umsatzgrad mit etwa 3-4.5% erreichte die mit Pd beschichtete Membran; der Umsatzgrad schwankte zudem während der gesamten Dauer des Versuches.

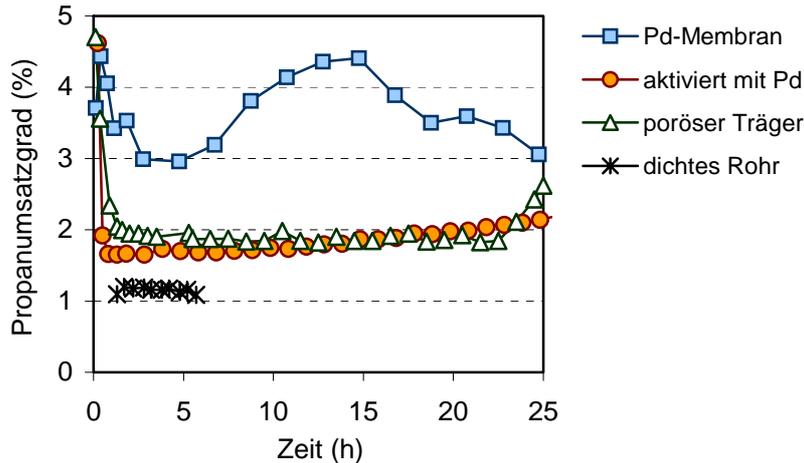


Abb. 70. Propan-Umsatzgrad (Massen-%) der verschiedenen Proben in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, Propan:Wasserdampf = 1:1, Propan-Feed 30ml_N·min⁻¹.

Die Bildung der gasförmigen Produkte ist in Abb. 71 gezeigt. In Gegenwart des dichten Rohres lag die Selektivität zu Propen bei 60%. Daneben traten Ethen mit 25% und Methan mit 15% auf, sowie Spuren von Ethan. Die YSZ-beschichteten Proben lieferten ein ähnliches Produktspektrum: die Propenbildung war mit 50-55% geringer, dafür Methan mit 25-30% erhöht und die Ethenbildung mit knapp 20% etwas geringer. Ethan war unverändert nur in Spuren zu finden. Nach der Aktivierung mit Pd zeigte die YSZ-Schicht zwar ein ähnliches Umsatzniveau, aber bereits ein stärker verändertes Produktspektrum: die Selektivität zu Propen betrug nur noch 40%, der Rest entfiel zu gleichen Teilen auf Methan und Ethen (je 30%), sowie Spuren von Ethan. Auch die mit dem Pd-Film beschichtete Proben erzeugten etwa 40% Propen. Der Methananteil war jedoch mit durchschnittlich 45% weiter erhöht, der Ethenanteil mit 10% weiter reduziert, und es wurden im Mittel 5% Ethan detektiert.

Es läßt sich also festhalten, daß die Pd-Schicht eine geringe, aber meßbare katalytische Aktivität besitzt. Die Selektivität zu Propen ist mit etwa 40% gegenüber dem kommerziellen PDH-Katalysator (>90%) deutlich reduziert. Zudem wirkt Pd offenbar hydrierend, da gegenüber der Blindreaktion ein größerer Anteil von Methan und insbesondere ein viel größeres Verhältnis Ethan/Ethen (bis zu 10-fach höher) beobachtet wurden.

Neben dem Einfluß auf die Bildung gasförmiger Produkte konnte auch ein deutlicher Effekt des Pd auf die Bildung von Kohlenstoffablagerungen beobachtet werden. Dies ist in Abb. 72 anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der Proben belegt. Während auf der YSZ-Schicht im Ausgangszustand kaum Kohlenstoff zu finden war (Bild oben), war bei der mit Pd aktivierten Probe bereits eine leichte Dunkelfärbung (Bild Mitte) und bei der mit Pd beschichteten Membran eine starke Kohlenstoffabscheidung zu erkennen (Bild unten). Dies wird aus Abb. 73 noch deutlicher, die auch den im Innenrohr abgeschiedenen Kohlenstoff zeigt.

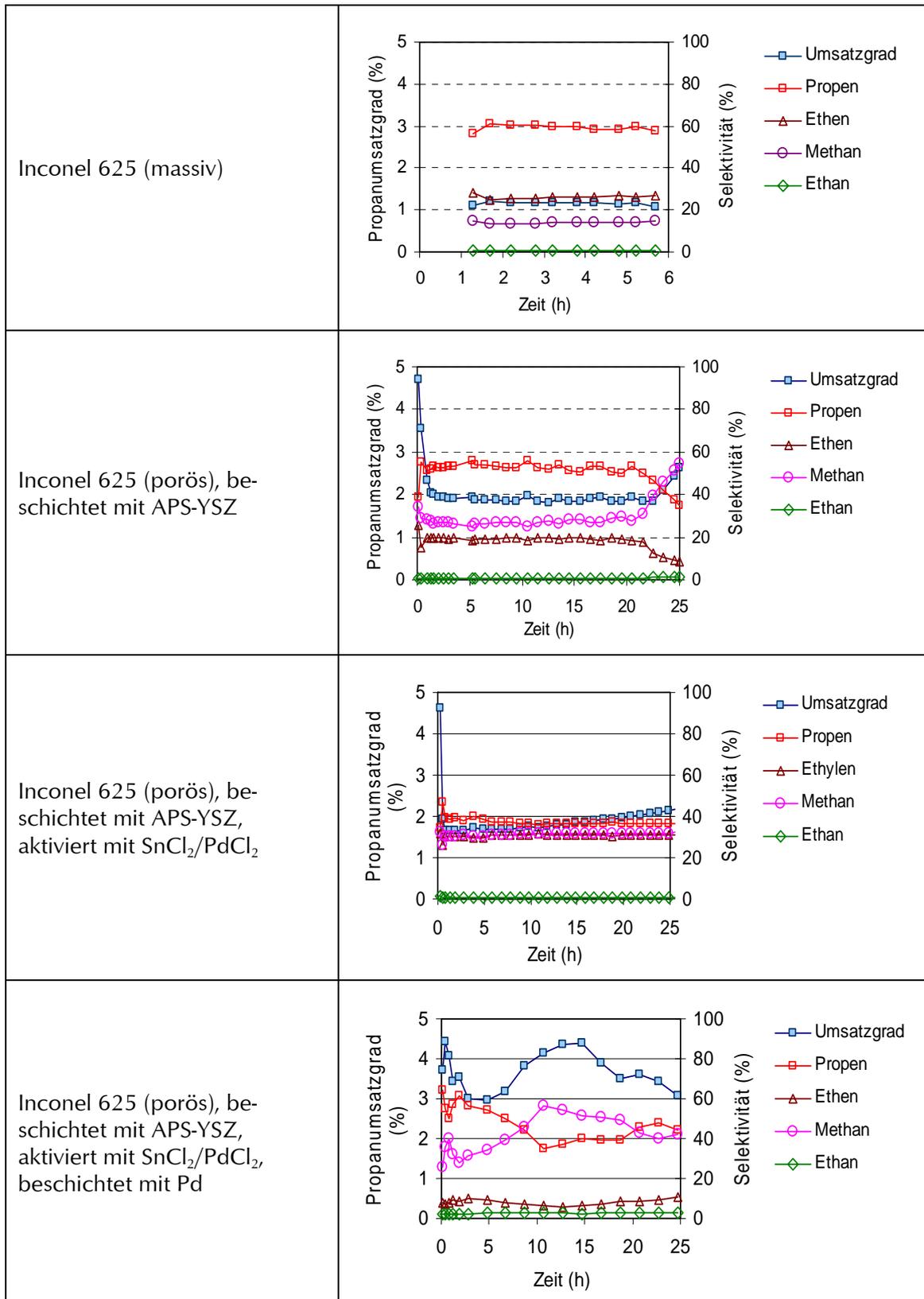


Abb. 71. Umsetzungsverhalten der verschiedenen Membranproben bei der PDH. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, Propan:Wasserdampf = 1:1, Propan-Feed 30ml_N.min⁻¹.

Probe	nachher	vorher
Inconel 625 (porös), beschichtet mit APS-YSZ		
Inconel 625 (porös), beschichtet mit APS-YSZ, aktiviert mit SnCl ₂ /PdCl ₂		
Inconel 625 (porös), beschichtet mit APS-YSZ, aktiviert mit SnCl ₂ /PdCl ₂ , beschichtet mit Pd		

Abb. 72. Koksbildung bei der PDH auf verschiedenen Membranproben. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, Propan:Wasserdampf = 1:1, Propan-Feed 30ml_N.min⁻¹, Versuchsdauer: 25h.

Es ist somit eine starke Tendenz zur Koksbildung an der Pd-Schicht festzustellen, die im Betrieb der PDH Probleme verursachen wird. Vermutlich kommt es vor allem an der dem porösen Träger zugewandten Pd-Oberfläche bedingt durch die geometrischen Zwänge langsam zur mechanischen Zerstörung (Ablösung) der Pd-Schicht, sofern die Entkokung nach einem Dehydrierungszyklus nicht vollständig genug gelingt. Bei der Interpretation der in Abb. 72 und Abb. 73 gezeigten Fotos ist allerdings die gemessen am technischen Betrieb lange Dehydrierungszeit von 25h und die hohe Temperatur von 600°C zu bedenken.



Abb. 73. Kohlenstoffabscheidung an einer Pd-beschichteten Probe. Versuchsbedingungen: 600°C, 1bar, Propan:Wasserdampf = 1:1, Propan-Feed 30ml_N.min⁻¹, Versuchsdauer: 25h.

Für die Anwendung der PDH verbleiben als wichtige Fragen, ob sich Prozeßbedingungen finden lassen, unter denen ein stabiler Dauerbetrieb möglich ist. Weiterhin wäre zu klären, ob eine Anordnung des Katalysators, und damit der kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre, auf der dem Pd-Film zugewandten Seite vorteilhaft wäre. In diesem Fall wäre die Entkokung wesentlich erleichtert und dadurch möglicherweise die mechanische Zerstörung der Pd-Membran zu verhindern. Allerdings müßte durch geeignete konstruktive Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß kein direkter Kontakt zwischen der Katalysatorschüttung und der Pd-Oberfläche besteht, weil andernfalls mit einer mechanischen Zerstörung des Pd-Films durch die Katalysatorpellets zu rechnen wäre.

4.6 Simulation des Membranreaktorverfahrens

Die nach dem ursprünglichen Arbeitsplan beim KWI angesiedelten Untersuchungen zur Modellierung des Membranreaktorverfahrens zur PDH wurden im Verlauf des Vorhabens im Einvernehmen an CRT übertragen. Hierzu wurde ein in C++ geschriebenes Programm zur Simulation eines Membranreaktors zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse zur Modellierung sind im Abschlußbericht von CRT dokumentiert.

5 Gesamtbewertung und Ausblick

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten Palladium-Kompositmembranen auf Sintermetallrohren in den Experimenten mit H₂/N₂-Gasmischungen gute bis sehr gute Permeationseigenschaften gezeigt haben. Mit den asymmetrischen porösen Rohren aus 1.4841 und Inconel 625 stehen interessante, hochtemperaturtaugliche Trägermaterialien für die Membranpräparation zur Verfügung. Inconel 625 zeichnet sich davon durch bessere Beständigkeit gegenüber aufkohlender Atmosphäre aus; allerdings besteht hier noch Optimierungsbedarf in Bezug auf das Sintern der feinporigen Deckschicht, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Verbesserungsbedarf besteht auch im Hinblick auf die Verbindung der porösen Membranrohre mit massiven Rohrenden, die für den Einbau in einen technischen Reaktor sehr wichtig ist. Hierzu wurde in der Endphase des Vorhabens ein Konzept basierend auf eingesinterten Anschweißfittingen vorgestellt, das in einem Anschlußprojekt zum Einsatz kommen könnte.

Die Barrierefunktion der durch atmosphärisches Plasmaspritzen von Hohlkugelpulvern aus Y₂O₃-teilstabilisiertem ZrO₂ (YSZ) bzw. durch Naßpulverspritzen von TiO₂ hergestellten Zwischenschichten gegen die Diffusion von Palladium in den metallischen Träger und umgekehrt konnte nachgewiesen werden. Die TiO₂-Schicht stellte sich wegen ihrer hohen Porosität und geringen Oberflächenrauigkeit als besonders geeignet heraus, um dünne, hochpermeable Palladiumschichten zu ermöglichen. Einziger Nachteil, der in einem Anschlußprojekt noch beseitigt werden sollte, ist die geringere Haftung der Palladiumschicht auf der TiO₂-Oberfläche. Hierzu könnte die vorgeschlagene Aktivierung der Oberfläche durch Abscheidung von feindispersen Palladium-Nanopartikeln aus der Gasphase (MOCVD) als Alternative zur klassischen Aktivierung der zu beschichtenden Oberfläche durch sukzessive Adsorption von Sn²⁺ und Pd²⁺ Abhilfe schaffen. Die YSZ-Schicht besaß zwar eine geringere Porosität und eine relativ große Oberflächenrauigkeit, beides bedingt u.a. wegen der Notwendigkeit dickerer Palladiumschichten eine Begrenzung der erreichbaren H₂-Flußdichte, führte aber auch zu einer ausgezeichneten Haftung der durch Electroless Plating abgeschiedenen Palladiumschichten.

Auf beiden Zwischenschichten war es möglich durch Electroless Plating weitestgehend defektfreie Palladiumschichten zu erzeugen. Deren Mindestdicke, um hohe Trenn-

faktoren für H_2/N_2 im Bereich von 50.000 und darüber zu erzielen, lag bei geeigneter Oberflächenbeschaffenheit je nach Zwischenschicht im Bereich von 8-14 μ m, in Einzelfällen auch bis 20 μ m. Die H_2 -Flußdichte der Membranen im Temperaturbereich von 400°C-600°C und 2 bar H_2 -Druck im Retentat (Permeat: 1 bar) bewegte sich je nach Zwischenschicht und Pd-Dicke bei 7-11 (YH-11, APS-YSZ, 23 μ m Pd) bzw. 15-30 $m^3_N m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ (YH-25, WPS-TiO₂, 10 μ m Pd). Bei den Membranrohren mit massiven Anschweißfittingen erwiesen sich Defekte, die auf eine ungeeignete Schweißtechnik zurückzuführen waren, als Bottleneck für die Trennselektivität. Dieser Mangel kann in einem Anschlußprojekt durch eine aufwendigere Verbindungstechnik beseitigt werden, so daß damit zu rechnen ist, daß auch größere, für den technischen Einsatz geeignete Membranrohre nach den entwickelten Methoden produziert werden können.

Was den in diesem Vorhaben ebenfalls angestrebten Einsatz der Membranen zur Wasserstoffabtrennung bei der Propandehydrierung (PDH) angeht, so treten dort massive Probleme bedingt durch Kohlenstoffabscheidung auf. Dies betrifft zum einen die Problematik des Metal Dusting, die zur Verwendung von Speziallegierungen zwingt (Inconel 625, Cr/Ni, FeCrAl). Zum anderen kommt es durch die katalytische Aktivität des Palladiums auch zur Kohlenstoffabscheidung an der Membran, die zur Zerstörung der Palladiumschicht führen kann. Inwieweit Kohlenstoffablagerungen am Palladium durch konstruktive Maßnahmen (Reaktionsatmosphäre auf der dem porösen Träger abgewandten Seite der Membran) in Verbindung mit optimierten Prozeßbedingungen, etwa niedrigere Temperatur und/oder höheren Dampfanteil bzw. kürzere Dehydrierungszeit als derzeit üblich beherrscht werden können, wäre in weiterführenden Untersuchungen zu klären. Ebenso wäre eine genauere Aufklärung des Schädigungsverlaufs der Membranen von wissenschaftlichem wie technischem Interesse.

Aufgrund der gravierenden Probleme mit aufkohlenden Atmosphären bieten sich jedoch derzeit vor allem andere Anwendungen für die entwickelten Palladium-Kompositmembranen an, etwa im Bereich der dezentralen Wasserstoffherzeugung, wo kompakte Membranmodule zur effizienten Abtrennung von reinem Wasserstoff aus Reformatgasen z.B. für Brennstoffzellenanwendungen, oder als Membranreaktor für die Wassergas-Konvertierung mit integrierter Wasserstoffabtrennung und -reinigung im gleichen Kontext Kostenvorteile bieten könnten. Derzeit ist geplant, hierzu ein Anschlußprojekt durchzuführen.

6 Verwertung der Projektergebnisse

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen in ein Anschlußprojekt mit dem Ziel der Entwicklung neuer Technologien zur dezentralen Wasserstoffherzeugung eingebracht werden (siehe auch Schlußbericht LE). In diesem Kontext besitzen wasserstoffpermeable Membranen ein hohes Potential im Hinblick auf eine kompakte Verfahrensgestaltung sowie die Senkung der Investitions- und Betriebskosten im Vergleich zu konventionellen Prozeßschemata, die eine Kette von Verfahrensschritten benötigen, um Wasserstoff in der geforderten Reinheit von 5.0 zu erzeugen. Dies sind: Reformierung, ein- oder zweistufige Wassergas-Konvertierung (Shift), Selektive Oxidation von CO (PrOx) bzw. CO-Methanisierung oder Druckwechseladsorption (PSA). Ein robustes und effizientes Membranmodul könnte entweder als reine Trenneinheit zur Aufreinigung des Reformatwasserstoffs eingesetzt werden und würde dann die Stufe PrOx bzw. CO-Methanisierung oder PSA ersetzen. Eine als Membranreaktor ausgeführte Shift-Stufe würde zusätzlich auch den konventionellen Shift-Reaktor eliminieren. Da die Shift-Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, könnten hier synergetische Vorteile der gekoppelten Reaktion und Trennung genutzt werden. Dieser Weg wird von verschiedenen Forschungsgruppen weltweit bereits

beschritten, vor allem in Japan und den USA. Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Vorversuche zur Shift-Reaktion haben diesbezüglich ermutigende Ergebnisse erbracht (siehe Schlußbericht LE). Die Anforderungen an die Membranen sind hier wegen der niedrigeren Einsatztemperatur und der nicht aufkohlenden Atmosphäre wesentlich geringer als im Bereich der PDH. Derzeit wird das heute absehbare Marktpotential dieser Anwendungen evaluiert. Die Perspektive einer möglichen zukünftigen Wasserstoff-Ökonomie spielt dabei selbstverständlich eine Rolle. Die vorgesehenen Partner für die Weiterentwicklung der Herstellungstechnik der Membranen mit nunmehr stärkerer Fokussierung auf konstruktive Gesichtspunkte des Membran- und vor allem Moduldesigns sind neben GKN, LE und KWI auch Linde Gas sowie das ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg. Die letztgenannten beiden Partner sind Experten im Bereich des thermischen Spritzens. Ihre Aufgabe ist die weitere Optimierung der keramischen Zwischenschichten. Darüber hinaus bestehen Kontakte zu Heraeus (Hanau), die sich seit einigen Jahren ebenfalls mit der Entwicklung sintermetallgetragener Palladium-Kompositmembranen beschäftigen (vgl. Abschnitt 8). Ziel dabei ist es zu klären, inwieweit eine Bündelung der Aktivitäten sinnvoll ist.

Neben diesem geplanten größeren Anschlußprojekt wird die im Vorhaben gewonnene bzw. gestärkte Expertise im Bereich wasserstoffpermeabler Metallmembranen zur Erschließung weiterer Anwendungen genutzt. So haben sich aufgrund von Anfragen in der Zwischenzeit konkrete Anknüpfungspunkte für Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten im Bereich des spezialisierten Anlagenbaus ergeben, wo es um die selektive Abfuhr von Wasserstoff aus Apparaten unter speziellen Prozeßbedingungen geht. Es ist beabsichtigt Fragestellungen dieser Art, die besonders auch für kleinere und mittlere Unternehmen Chancen bieten, aktiv weiterzuentwickeln.

Und schließlich ist geplant, den in diesem Vorhaben deutlich gewordenen Forschungsbedarf im Bereich der Anwendung von Palladium-basierten Membranen in realen Prozeßatmosphären als Anlaß für ein Grundlagenprojekt zum Einfluß von Adsorptions- und Oberflächeneffekten auf die Wasserstoffpermeation, auch mit Blick auf die Langzeitstabilität solcher Membranen, zu nehmen. Hierzu wurde bereits eine Kooperation mit Wissenschaftlern aus Norwegen (SINTEF, Dpt. of Energy Conversion and Materials, Dr. Rune Bredesen, Dr. Hallgeir Klette) begonnen, die nun intensiviert werden soll.

7 Veröffentlichungen und Patente

Im Rahmen des Vorhabens wurde gemeinsam mit LE eine Patentanmeldung beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht (103 22 715.6). Diese umfaßt im Hauptanspruch eine Kompositmembran, die aus einem Sintermetallträger, einer nichtmetallischen Zwischenschicht (Diffusionssperrschicht) und einer Membranschicht (Palladium) besteht. Zur Sicherung der Langzeitstabilität der Kompositmembran werden dabei verschiedene werkstoffseitigen Maßnahmen zur Verhinderung der Metal-Dusting-Korrosion vorgeschlagen. Zu dieser Patentanmeldung wurde eine korrespondierende internationale Anmeldung nach dem PCT für alle Vertragsstaaten eingereicht.

Wesentliche Ergebnisse des Vorhabens wurden auf verschiedenen Tagungen bereits in Posterform vorgestellt:

- Jahreskolloquien des Karl-Winnacker-Instituts von 2001 bis 2004
- WING-Konferenz vom 29. – 31. Oktober 2003 in Weimar
- 6. International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, 6. – 9. Juli 2004, Lahnstein

Darüber hinaus sind zur Zeit zwei wissenschaftliche Publikationen in Arbeit, in denen die verschiedenen Teilaspekte der Projektergebnisse dargestellt werden.

8 Bekannt gewordene Fortschritte an anderen Stellen

Weltweit arbeiten viele Wissenschaftler an Hochschulen, Forschungsinstituten und in Unternehmen im Bereich metallischer Membranen für die Wasserstoffabtrennung. Besondere Schwerpunkte liegen dabei in Japan und den USA, seit einigen Jahren auch in China. In Europa sind ebenfalls zahlreiche Institutionen auf diesem Feld tätig, wobei in den Niederlanden, in Norwegen, in Frankreich und in Deutschland, aber auch in Italien nennenswerte Aktivitäten zu verzeichnen sind. Während der Laufzeit des Vorhabens sind mehr als 100 Publikationen zum Thema wasserstoffpermeable metallische Membranen veröffentlicht worden. Es ist unmöglich, hier auf all diese Entwicklungen einzugehen, die akademische Grundlagenforschung, öffentlich geförderte Forschungsprojekte und einige industrielle Demonstrationsvorhaben betreffen. Deshalb werden im folgenden nur einige charakteristische Entwicklungen umrissen.

Die Zielrichtung der meisten Arbeiten betrifft die Herstellung immer dünnerer Membranschichten mit immer höherer H_2 -Flußdichte bei gleichzeitig hoher Trennselektivität, d.h. Defektfreiheit. Unter den Arbeiten mit getragenen Palladiumschichten, nehmen solche mit keramischen Trägern den größten Raum ein, weil sich diese Materialien aufgrund ihrer geringen und einheitlichen Porengröße und ihrer glatten Oberfläche sehr gut beschichten lassen. Untersuchungen ausgehend von metallischen Trägermaterialien sind sehr viel weniger verbreitet.

Eine der Gruppen, die sich hierum bemühen, ist die um Yihua Ma am Worcester Polytechnic Institute (Center for Inorganic Membrane Studies) in Worcester, Massachusetts/USA¹². Die Gruppe beschäftigt sich seit 1990 mit Pd-basierten Membranen, ist eine der nach eigenem Bekunden weltweit größten auf diesem Gebiet arbeitenden Gruppen und wird insbesondere seit 2001 allein von Shell International Exploration and Production Inc. und Shell Hydrogen mit bislang mehr als 2 Mio. US \$ unterstützt. Als Membrantträger werden poröse Sintermetallrohre (Mott Corporation, Connecticut/USA) mit massiven Rohrenden eingesetzt, ganz ähnlich dem hier verfolgten Konzept. Außer von Shell werden die Arbeiten vom Department of Energy (DOE) gefördert. Zielrichtung der Entwicklung des DOE-Projektes ist die dezentrale H_2 -Erzeugung durch Dampfreformierung von Methan unter Einsatz eines Membranreaktors, der die bei konventioneller Prozeßführung notwendigen Stufen Shift-Reaktor (HTS, LTS), PrOx und H_2 -Reinigung in einem Apparat kombiniert. Die Möglichkeit einer CO_2 -Sequestrierung ist Bestandteil des Konzeptes. Bislang wurden Membranrohre bis etwa 2m Gesamtlänge produziert. Durch ein patentiertes Verfahren zur Oberflächenoxidation [22] wird auf dem porösen Träger eine Oxidschicht als Barriere gegen die Diffusion von Palladium in den metallischen Träger (und umgekehrt) erzeugt. Danach erfolgt die Beschichtung durch Electroless Plating. Es wurden Pd, Pd/Ag, und auch Pd/Cu-Schichten mit Dicken um 10µm präpariert; die H_2 -Permeanz liegt bei $10\text{--}40\text{m}^3_N\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-0.5}$. Das DOE-Entwicklungsziel bzgl. der Permeanz von $14\text{m}^3_N\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-0.5}$ wurde bereits erreicht, nicht jedoch die angestrebte H_2 -Flußdichte von $61\text{m}^3_N\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Der aktuell erzielte Stand liegt bei $18\text{m}^3_N\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Quantitative Angaben zu den H_2/N_2 -Trennfaktoren wurden nicht gemacht.

¹² Die aktuellen Informationen beruhen auf einem Vortrag von Yihua Ma im Rahmen des AIChE Annual Meeting vom 7-12. November 2004 in Austin, Texas/USA.

In Europa befindet sich am Energy Center of the Netherlands (ECN) in Petten/NL eine der Gruppen, die sich schon relativ lange und intensiv mit Pd-Membranen beschäftigen. Diese Gruppe, unter Leitung von Paul Pex, war in verschiedenen Projekten, national und auf EU-Ebene aktiv, die auf die Entwicklung und Anwendung von wasserstoffpermeablen Membranen (Pd/Ag, aber auch mikroporöses SiO₂) für die on-board Reformierung von Methanol und die CO₂-freie Herstellung von Wasserstoff (Shift-Reaktion im Membranreaktor) v.a. für Brennstoffzellen abzielten. In 2004 sind eine Reihe von Berichten erschienen, die Auskunft über die Ergebnisse geben. Im Rahmen dieser Projekte wurden verschiedene Herstellverfahren für die Pd-Beschichtung erprobt und Electroless Plating als am besten geeignet identifiziert. ECN hat Pd/Ag-Membranen auf keramischen Trägern bis zu einem Maßstab von etwa 1m² Membranfläche (24 Rohre mit 14mm Außendurchmesser und 80cm Länge als Rohrbündel in einem Edelstahlgehäuse) entwickelt. Es handelt sich um MF-Träger aus Al₂O₃, die in der üblichen Weise zuerst mit Pd, dann mit Ag beschichtet und schließlich bei 500°C für etwa 100h getempert wurden. Die Pd/Ag-Membrandicke beträgt 3–5µm.

Die Membranen haben hohe H₂-Flußdichten, z.B. etwa 22m³_Nm²h⁻¹bar⁻¹ bei 350°C und 1bar H₂-Druckdifferenz und 105m³_Nm²h⁻¹bar^{-0.5} bei 400°C und 24/3bar H₂-Druck Retentat/Permeat erzielt. Der ideale H₂/N₂-Trennfaktor basierend auf Dichtheitsmessungen mit He oder N₂, bei denen keine Leckage detektiert werden konnte, wird mit >1000 angegeben. Im Betrieb bei 350°C über 55 Tage mit Reformat-H₂ ging die H₂-Permeation bei einem Feed-Druck von 23bar von anfänglich 88m³_Nm²h⁻¹bar^{-0.5} binnen 12h auf ca. 50m³_Nm²h⁻¹bar^{-0.5} zurück. Der Permeatdruck ist nicht angegeben; nimmt man 1bar an, so errechnet sich eine H₂-Flußdichte von 190m³_Nm²h⁻¹ bei 22bar H₂-Druckdifferenz. Die im Dauerbetrieb über 55Tage gemessenen H₂/N₂-Trennfaktoren schwankten zwischen 350 und 50 bei im Mittel 200; was auf Defekte an den Dichtstellen zurückgeführt wurde. Der Rückgang der H₂-Flußdichte wurde mit dem Einfluß der Adsorption von CO erklärt.

Als derzeitige Entwicklungsschwerpunkte nennt ECN den Übergang zu Sintermetallträgern, die mit einer keramischen Barrierschicht beschichtet werden sollen, die Optimierung der Herstellungstechnologie einschließlich Scale-Up und Modul- und Systementwicklung sowie Langzeituntersuchungen in Gegenwart typischer Begleitkomponenten (CO und Schwefelverbindungen).

Unter den industriellen Aktivitäten sei hier auf die weltweit vermutlich am weitesten fortgeschrittene Entwicklung von Mitsubishi Heavy Industries und Tokyo Gas in Japan hingewiesen. Basierend auf Arbeiten zum Electroless Plating von Palladium auf keramischen Trägern in der Gruppe von Eiichi Kikuchi (Waseda University) wurde mit Förderung der New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) und der Japan Gas Association (JGA) im Zeitraum von 1998–2004 ein Membranreformer bis zum Pilotmaßstab entwickelt. Dabei wurde in den ersten drei Jahren in Zusammenarbeit von Mitsubishi Heavy Industries und Tokyo Gas eine Testeinheit mit einer Kapazität von 20m³_Nh⁻¹ H₂ gebaut. In den Jahren 2000–2001 wurde basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen mit Unterstützung durch NEDO und JGA eine verbesserte Piloteinheit mit gleicher Kapazität entwickelt, und schließlich von 2002–2004, ebenfalls mit öffentlichen Mitteln unterstützt, eine Demonstrationsanlage mit 40m³_Nh⁻¹ H₂.

Konzeptionell handelt es sich um einen Membranreaktor, in dem bei 500-550°C mit Hilfe von Wasserdampf Methan reformiert und der erzeugte Wasserstoff aus dem Gleichgewicht durch Pd/Ag-Membranen abgetrennt wird. Durch die H₂-Abtrennung kann die Temperatur des Reformers von etwa 800°C im konventionellen Fall auf 500-550°C reduziert werden. Zudem baut die Anlage, da kein Shift-Reaktor und keine PSA-

Einheit zur Reinigung des Reformat-Wasserstoffs benötigt wird, deutlich kleiner (nur 1/3 des Volumens und die Hälfte der Standfläche) als eine konventionellen Anlage. Der in der Pilotanlage eingesetzte Membranreformer mit $20\text{m}^3_{\text{N}}\text{h}^{-1}$ H_2 -Kapazität besitzt eine ringförmige Anordnung von Membran und Katalysatorschüttung um einen zentralen Brenner herum. Hierdurch wird eine gute Kopplung von Wärmetransport, Reaktion und Stofftransport durch die Membran erreicht. In der Ende 2004 in Betrieb gegangenen Demonstrationsanlage von Tokyo Gas wurde dagegen ein kompakterer, modularer Aufbau von Katalysator-/Membranelementen realisiert. Weitere Informationen sind z.B. im Internet verfügbar (<http://www.mhi.co.jp/mcec/product/membrane.htm>).

In Deutschland sind etwa seit dem Jahr 2002 Entwicklungsaktivitäten von Heraeus, Hanau, auf dem Gebiet der Beschichtung metallischer Träger mit Pd/Ag-Membranen bekannt geworden. Es wurden planare Membranen bis zu 100mm Durchmesser auf porösen metallischen Substraten von GKN entwickelt, die mit einer anorganischen Diffusionsbarriere und einer Pd/Ag-Deckschicht von weniger als $5\mu\text{m}$ Dicke beschichtet sind¹³. Die Gesamtdicke der Kompositmembran beträgt nur 0.3mm, wodurch die Membran einerseits mechanisch genügend stabil ist um Differenzdrücke bis etwa 9bar zu ertragen, andererseits aber eine gewisse Flexibilität besitzt, um z.B. in bestimmte Formen gepreßt werden zu können. Der Einsatzbereich der Membranen wird mit 300–450°C, kurzzeitig auch bis 500°C angegeben. Die thermische Zyklrierbarkeit zwischen 20°C und 450°C und die Langzeitstabilität über einem Zeitraum von 1000h wurden nachgewiesen. Die H_2 -Flußdichte bei 400°C und 1bar H_2 -Druckdifferenz beträgt ca. $18\text{m}^3_{\text{N}}\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, der H_2/N_2 -Trennfaktor liegt bei >3000 . Zielanwendungen dieser Membran sind ebenfalls Brennstoffzellensysteme.

Auch mit Methoden der Mikrostrukturtechnik wurden inzwischen leistungsfähige Pd-Membranen, v.a. für sehr kompakte Anwendungen, entwickelt. Als Beispiel für diese Richtung sei eine erst kürzlich erschienene Arbeit genannt.

- H.D. Tong, F.C. Gielen, J.G.E. Gardeniers, H.V. Jansen, C.J.M. van Rijn, M.C. Elwenspoek and W. Nijdam, Microfabricated Palladium-Silver Alloy Membranes and Their Application in Hydrogen Separation, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), 4182-4187

Die Autoren berichten darin für $0.5\mu\text{m}$ dicke, frei stehende Pd/Ag-Membranen über H_2 -Flußdichten um $4\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, umgerechnet etwa $320\text{m}^3_{\text{N}}\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, bei 450°C und ca. 75kPa H_2 -Druckdifferenz.

Erwähnung finden sollen hier zudem die Firma IDATECH, Bend, Oregon/USA, die einen Fuel Processor für Brennstoffzellensysteme anbietet, der mit einem Palladium-Membranmodul ausgerüstet ist¹⁴. Andere Anbieter von Membranmodulen mit Palladium und Palladium-Legierungen sind z.B. die Firma WAH CHANG¹⁵, Albany, Oregon/USA sowie verschiedene Firmen, die Geräte und auch größere Anlagen zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff anbieten, beispielsweise:

¹³ Informationsblatt der Fa. Heraeus, Stand: März 2005.

¹⁴ Näheres unter www.idatech.com/technology/fuel_processors.html

¹⁵ Siehe www.alleghtytechnologies.com/wahchang

- JOHNSON MATTHEY Gas Purification Technology Group, West Chester, Pennsylvania/USA (<http://www.jmgpt.com>)
- PROTON ENERGY SYSTEMS, Wallingford, Connecticut/USA (www.protonenergy.com)

Schließlich sei an dieser Stelle noch auf einige ausgewählte Übersichtsartikel hingewiesen:

- S.N. Paglieri and J.D. Way, Innovations in Palladium Membrane Research, Sep. Purif. Meth. 31 (2002) 1-169.
- A.G. Dixon, Recent Research in Catalytic Inorganic Membrane Reactors, International Journal of Chemical Reactor Engineering 1 (2003), R6.
- S. Uemiya, Brief Review of Steam Reforming Using a Metal Membrane Reactor, Topics in Catalysis 29 (2004) 79-84.

von denen der zuerst genannte eine sehr umfassende Sammlung von Literaturstellen bietet und der letzte sich speziell mit den aktuellen Entwicklungen zur Dampfreformierung in Membranreaktoren auseinandersetzt.

Im Bereich der PDH in Membranreaktoren sind in den letzten Jahren einige Arbeiten publiziert worden, die jedoch keine durchschlagend neuen Erkenntnisse gebracht haben. Unter günstigen Umständen ist es möglich, begrenzte Ausbeutesteigerungen von Propan durch die Wasserstoffentfernung mit Hilfe der Membranen (seien es poröse oder nur für H₂ durchlässige) zu realisieren, jedoch nicht unter industriellen Einsatzbedingungen. Neben den eigenen Aktivitäten, zum Teil Vorarbeiten, [32,33] sind hier anzuführen:

- Vadim S. Bobrov, Nikoliy G. Digurov and Valery V. Skudin, Propane dehydrogenation using catalytic membrane, J. Membr. Sci. 253 (2005), 233-242
- R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, M. Stöhr and J. Caro, Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane, Catal. Today 82 (2003), 15-23
- L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath and A. Renken, Membrane reactor microstructured by filamentous catalyst, Chem. Eng. Sci. 57 (2002), 4947-4953
- R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern and J. Caro, Development of a H₂-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane, Sep. Purif. Technol. 25 (2001), 3-9
- Herman Weyten, Jan Luyten, Klaas Keizer, Louis Willems and Roger Leysen, Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor, Catalysis Today, Volume 56 (2000), 3-11

9 Literatur

- [1] G. Parkinson, Chemical Engineering, August 1999, 8-14
- [2] H. McCurdy, CMAI completes World Propylene Supply Study, Pressemitteilung der Chemical Market Associates Inc., November 2001

- [3] Prospectus Technology Development in Propylene and Propylene Derivatives, Nexant Inc., New York, USA, December 2003
- [4] Oleflex Process Technology Fact Sheet, UOP LLC, Des Plaines, USA, 2004
- [5] Catofin Process Technology Fact Sheet, ABB Lummus Global, Bloomfield, USA, 2004
- [6] Ziaka, Z. D., Minet, R. G., Tsois, T. T., Propane dehydrogenation in a packed-bed membrane reactor. *AIChE J.*, 39(1993) 526-529
- [7] Sheintuch, M., Dessau, R. M., Observations, modelling and optimization of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a palladium membrane reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 51(1996) 535-547
- [8] Collins, J.P., Schwartz, R.W., Sehgal, R., Ward, T.L., Brinker, C.J., Hagen, G.P., Udovich, C.A., Catalytic dehydrogenation of propane in hydrogen permselective membrane reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(1996) 4398-4405
- [9] Hughes, R., Yildirim, Y., Gobina, E., 1997, An experimental study of active porous and dense metallic composite membranes for propane dehydrogenation. *ICHEME Res. Event*, 2(1997) 1177-1180
- [10] Weyten, H., Keizer, K., Kinoo, A., Luyten, J., Leysen, R., Dehydrogenation of propane using a packed-bed catalytic membrane reactor. *AIChE J.*, 43(1997) 1819-1827
- [11] Gryaznov, V.M., Orekhova, N.V., Reactors with Metal and Metal-Containing Membranes, in: Cybulski, A. and Moulijn, J.A. (eds.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998
- [12] J.G. Sanchez Marcano, T.T. Tsotsis, *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [13] Gryaznov, V.M., Serebryannikova, O.S., Serov, Yu.M., Ermilova, M.M., Karavanov, A.N., Mischenko, A.P., Orekhova, N.V., *Appl. Catal. A: General*, 96 (1993) 15
- [14] Shu, J., Grandjean, B. P. A., Kaliaguine, S., Methane steam reforming in asymmetric palladium- and palladium-silver/porous stainless steel membrane reactors, *Appl. Catal., A:General*, 119 (1994) 305-325
- [15] Shu, J., Grandjean, B. P. A., Kaliaguine, S., Asymmetric palladium-silver/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming, *Catal. Today*, 25 (1995), 327-332
- [16] Yeung, K.-L., Aravind, R., Szegner, J., Varma, A., Metal composite membranes: Synthesis, characterization and reaction studies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 1349
- [17] Li, A., Liang, W., Hughes, R., Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 149 (1998) 259-268
- [18] Mardilovich, P.P., Yi, Y.S., Ma, Y.H., Rei, M.H., Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support, *AIChE J.*, 44 (1998) 310-322
- [19] Okawa, M., Kobayashi, T., Sueda, M., Matsumoto, T., Imai, T., Shirogane, S., Shiota, H., Uchida, T., Ota, S., U.S. Patent 5,782,960, 1998
Okawa, M., Kobayashi, T., Sueda, M., Matsumoto, T., Imai, T., Shirogane, S., Shiota, H., Uchida, T., European Patent 0 796 647 A1, 1998
- [20] Edlund, D.J., U.S. Patent 5,139,541, 1992
Edlund, D.J., European Patent 0 470 822 A1, 1992
- [21] Edlund, D.J., Friesen, D.T., U.S. Patent 5,217,506, 1993
- [22] Mardilovich, P.P., Ma, Y.-H., She, Y., WO 9930806, 1999

- [23] Collins, J.P., Way, J.D., Hydrogen-selective membrane, US 5,451,386, 1995
- [24] Paglieri, S.P., Foo, K.Y., Way, J.D., Collins, J.P., Harper-Nixon, D.L., A New Preparation Technique for Pd/Alumina Membranes with Enhanced High-Temperature Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1925-1936
- [25] Pfefferle, W.C., U.S. Patent 3,290,406, 1966
- [26] Gryaznov, V.M., Sov. Patent 274,092, 1969
- [27] Bitter, J.G.A., G.B. Patent 2,201,159, 1986
- [28] Collins, J.P., Way, J.D., U.S. Patent 5,652,020, 1997
- [29] Makrides, A.C., Wright, M.A., Jewett, D.N., U.S. Patent 3,350,846, 1967
- [30] Buxbaum, R.E., U.S. Patent 5,215,729, 1993
- [31] Buxbaum, R.E., WO 9406542, 1994
- [32] P. Quicker, V. Höllein, R. Dittmeyer, *Catal. Today* 56 (2000) 21-34
- [33] V. Höllein, Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propandehydrierung, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004
- [34] E. Kikuchi, S. Uemiya, *Gas. Sep. Purif.* 5 (1991) 261
- [35] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, *J. Membr. Sci.* 56 (1991) 315
- [36] F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 11-22
- [37] M. Reif, R. Dittmeyer, Deutsche Patentanmeldung DE 103 093 59.1 (3. März 2003)
- [38] U. Brill, Werkstoffauswahl für hochtemperaturbeanspruchte Bauteile, Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 349
- [39] M.L. Holland, H.J. de Bruyn, *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, 66 (1996) 125
- [40] R. Kirchheiner, P. Woelpert, Gusswerkstoffe für korrosive Belastungen bei hohen Temperaturen - Eigenschaften und Anwendungsbereiche, Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 449
- [41] H.J. Grabke, Aufkohlung, Metal Dusting und Coking - Mechanismen und Maßnahmen zur Vermeidung, Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 425
- [42] S. Strauß, Untersuchungen zur katastrophalen Aufkohlung - Metal Dusting - von hochlegierten Stählen, Nickel und Nickelbasiswerkstoffen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 509, Düsseldorf, 1997
- [43] A. Schneider, Einfluss von H₂S auf die Bildung und den Zerfall von Eisenkarbiden beim Metal Dusting, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 544, Düsseldorf, 1999
- [44] A. Schneider, G. Inden, H.J. Grabke, Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf, *Steel Research*, 71 (2000) 179
- [45] J.H. Lee, C.S. Lee,
<http://infosys.korea.ac.kr/ippage/g/ipdata/2001/04/file/ip2001-12.ppt>