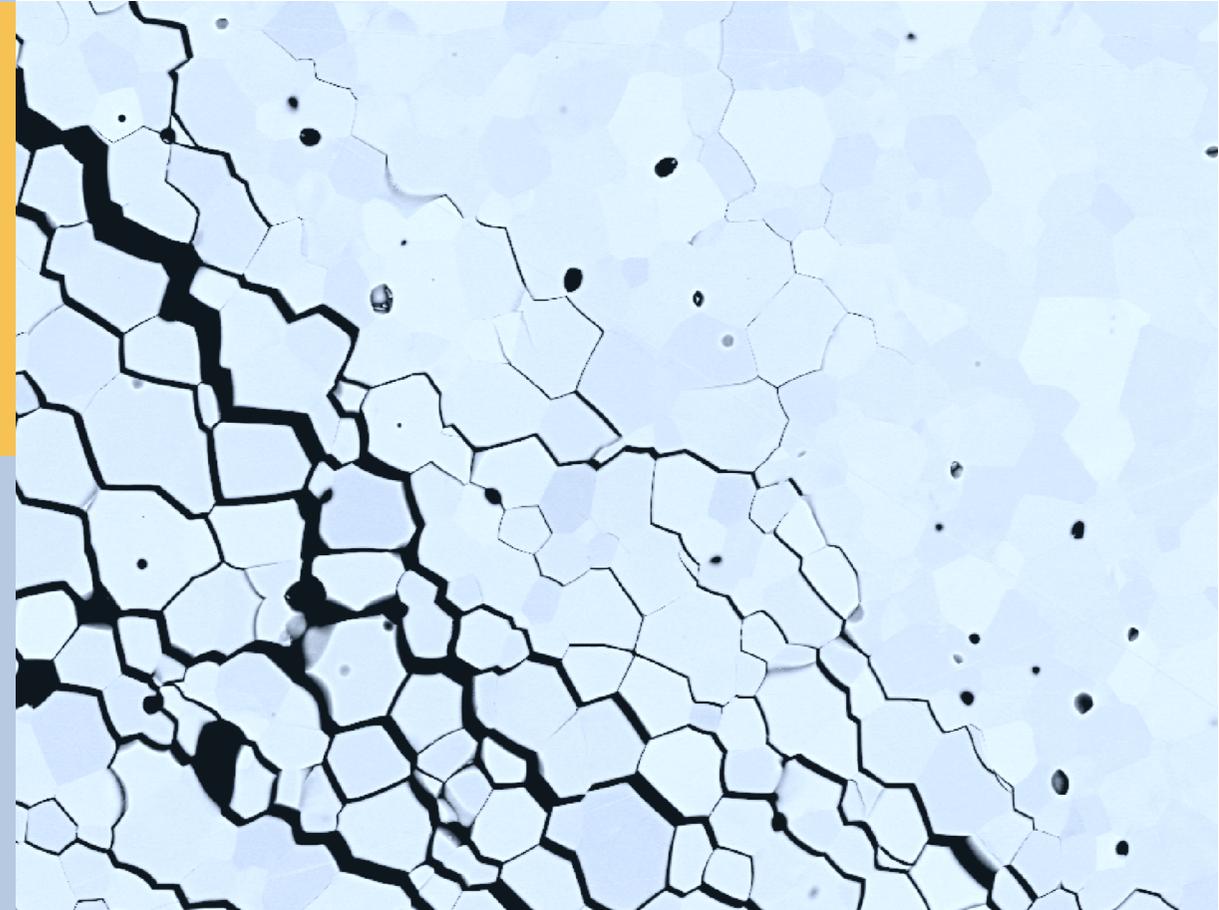


Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

Emanuel Michael Helmut Forster



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

**Thermochemische Beständigkeit
von keramischen Membranen und Katalysatoren
für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**

Emanuel Michael Helmut Forster

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 284

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-084-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 284

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-084-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

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

Kurzfassung

Die Wassergas-Shift-Reaktion ist ein Prozess zur Wasserstoffgewinnung, der unter anderem in IGCC-Kraftwerken Anwendung finden kann. Auf der Suche nach effizienteren Wegen, nach dem Shift die Produktgase zu trennen, erweisen sich wasserstoffpermeable Membranen als vielversprechende Plattform. In Verbindung mit dem IEK-1 wurden verschiedene Membran- und Katalysatorsysteme auf ihre thermochemische Stabilität unter kraftwerksnahen Bedingungen getestet.

Im ersten Teil werden verschiedene Bariumzirkonate und Lanthanwolframat in Gasatmosphären ausgelagert die die Gaszusammensetzung vor und nach dem Wassergas-Shift simulieren sollen. Pulverproben wurden mittels Pulverdiffraktometrie und gesinterte Proben über Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntenspektroskopie untersucht. Auslagerungen wurden mit und ohne Verunreinigungen durchgeführt. Man beobachtete Karbonatisierung für niedrige Temperaturen und speziell bei Bariumzirkonaten die Bildung von zirkonreichen Phasen und Bariumchloridverbindungen. Zudem wurde ein CO-Shift-Reaktor mit einer planaren Lanthanwolframatmembran gebaut.

Im zweiten Teil wurde die Aktivität von drei eisenbasierten Katalysatoren und Molybdänkarbid in einem Temperaturbereich von 200 °C – 900 °C untersucht. Während die Eisenkatalysatoren in die aktive Phasen wechseln, oxidierte das Molybdänkarbid zunehmend. Anschließend wurden die Eisenkatalysatoren in einem Temperaturbereich von 400 °C – 900 °C mit Verunreinigungen von H₂S, HCl, KCl und NaCl getestet. Der Einfluss von HCl war bis etwa 700 °C und von H₂S bis 600 °C zu beobachten. Für KCl und NaCl sind kaum Veränderungen des CO-Umsatzes messbar.

Im letzten Teil wurden tubulare Silikatmembranen auf ihre Stabilität unter Wasserdampf, mit H₂S- und HCl-Verunreinigung und unter Thermozyklisierung getestet. Die Wasserstoffselektivität der Membran wurde ab einem H₂O:CO-Verhältnis von 1 signifikant beeinträchtigt. H₂S- und HCl-Zugabe hatten keinen messbaren Einfluss. Hohe Temperaturen wirkten sich negativ auf die Selektivität der Membranen aus.





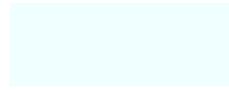
Abstract

The Watergas-shift reaction is a process for hydrogen production, which can be applied in IGCC power plants. One goal of current research is to find more energy efficient ways to separate the product gases after the shift and hydrogen permeable membranes appear to be a promising alternative. In cooperation with the IEK-1, several membrane and catalyst materials were tested for their thermochemical stability in gasification-related conditions.

In the first part various barium zirconates and lanthanum tungstate are exposed to gas atmospheres that simulate the gas compositions before and after the watergas-shift reaction. Powder samples were analyzed by powder diffraction and sintered samples by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Exposures were performed with and without adding impurities. The observed effects include carbonization for lower temperatures and specifically for the barium zirconates the formation of zirconium rich phases and barium chloride compounds. Additionally, a CO-shift reactor with a planar lanthanum tungstate membrane had been build.

In the second part, activity tests have been performed with three iron based catalysts and molybdenum carbide in a temperature range of 200 °C – 900 °C. While the iron catalysts reduced to active phases, the molybdenum carbide gradually oxidized. In the next step the iron catalysts were tested in a temperature range of 400 °C – 900 °C while adding the contaminants H₂S, HCl, KCl and NaCl. The influence of HCl could be observed until 700 °C and up to 600 °C for H₂S. With KCl and NaCl contaminations however, next to no changes in the CO-conversion were observed.

In the last part, tubular silica membranes were tested for stability in water steam, with H₂S- and HCl-contamination and under temperature cycling. The hydrogen selectivity decreased significantly when the H₂O-CO-ratio reaches 1. Adding H₂S or HCl contaminants did not yield a measureable influence. Higher temperatures did negatively influence the selectivity of the membrane.



Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Problemstellung und Zielsetzung	3
2 Grundlagen und Kenntnisstand	5
2.1 Das IGCC-Kraftwerk.....	5
2.2 Permselektive Membranen	10
2.3 Untersucht Material.....	14
2.3.1 Protonenleiter.....	14
2.3.2 Mikroporöse Membran	17
2.4 Katalysatoren	20
2.5 Bestimmung der Auslagerungsbedingungen	21
3 Experimentelle Durchführung	27
3.1 Verwendete Analysemethoden	27
3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie	27
3.1.2 Massenspektrometrie	28
3.1.3 Pulverdiffraktometrie.....	30
3.2 Material- und Probenpräparation.....	31
3.2.1 Synthese der Membranmaterialien	31
3.2.2 Pressen von Membranmaterial	32
3.2.3 Sintern von Membranmaterial	32
3.2.4 Probenpräparation für REM/EDX	33
3.2.5 Herstellung der Silikamembranen	36
3.2.6 Synthese der Katalysatoren.....	36
3.3 Versuchsaufbauten und -durchführung	37
3.3.1 4-Rohr-Ofen.....	37
3.3.2 Katalysatormessstand	41
3.3.3 Wassergas-Shift-Reaktor für planare Membranen	43
3.3.4 Aufbau für tubulare Silikamembran	47
4 Ergebnisse und Diskussion	49
4.1 Stabilitätsuntersuchungen der protonenleitenden Membranmaterialien	49

Einleitung

4.1.1	BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ} als protonenleitendes Membranmaterial	49
4.1.2	La _{5,5} WO _{12-δ} als protonenleitendes Membranmaterial.....	65
4.1.3	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,1} O _{3-δ} als protonenleitendes Membranmaterial ...	74
4.1.4	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ} als protonenleitendes Membranmaterial.....	76
4.2	Thermochemische Stabilität und Aktivität von Katalysatoren.....	88
4.2.1	Thermozyklisierung der Katalysatoren	90
4.2.2	Stabilität der Eisenkatalysatoren gegenüber Verunreinigungen..	95
4.3	Thermochemische Stabilität eines La _{5,5} WO _{12-δ} -86Fe14Cr-Systems.....	103
4.4	Silikamembran.....	109
4.4.1	Permeationsmessungen mit trockenen Gasen.....	109
4.4.2	Permeationsmessungen mit Wassergas-Shift	113
4.4.3	Permeationstests mit H ₂ S und HCl-Verunreinigung	120
5	Zusammenfassung und Ausblick	127
6	Literaturverzeichnis	131

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
η	Wirkungsgrad
λ	freie Weglänge
λ_w	Wellenlänge
θ	Einfallswinkel eines Lichtstrahls
d_M	Moleküldurchmesser (pm)
d_G	Gitterebenenabstand
ΔH	freie Reaktionsenthalpie
k_B	Boltzmann-Konstante ($\approx 1,3806488 \text{ J/K}$)
M	Molare Masse (kg/mol)
p	Druck (bar)
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

Kröger-Vink-Notation

'	negative Ladung
•	positive Ladung
V	freie Gitterposition
e	Elektron
h	Elektronenloch
A_B^C	A = Spezies, B = Spezies die normal diese Gitterposition besetzt, C = elektrisch Ladung

Einheiten

Å	Ångström (10^{-10} m)
---	-----------------------------------

Barrer	Einheit für Gaspermeabilität von Stoffen im CGS-Einheitensystem (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm} \cdot \text{cmHg} \approx 7,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Gew.-%	Gewichtsprozent
ppm	parts per million
Wh	Wattstunden (1 Wh = 3,6 kWh)

Abkürzungen

CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
IGCC	integrated gasification combined cycle
Re	seltene Erdelement (rare earth element)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
XRD	Röntendiffraktometrie
YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (yttria stabilized zirconia)

Probenbezeichnungen

100Fe	100 Gew.-% Fe_2O_3
86Fe14Cr	Eisen-Chrom-Katalysator aus 86 Gew.-% Fe_2O_3 und 14 Gew.-% Cr_2O_3
88Fe10Cr2Cu	Eisen-Chrom-Kupfer-Katalysator aus 88 Gew.-% Fe_2O_3 und 10 Gew.-% Cr_2O_3 und 2 Gew.-% CuO
RET	kraftwerksähnliche Gaszusammensetzung für das Retentat nach dem Wassergas-Shift (90 % CO_2 , 9,9 % H_2O , 0,1 % H_2)
SYN	kraftwerksähnliche Gaszusammensetzung für das Synthesegas vor dem Wassergas-Shift (15 % H_2 , 34 % CO , 51 % H_2O)

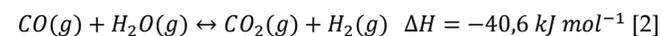
1 Einleitung

In der Motivation werden die Rolle der Wasserstoffenergiewirtschaft und die Wasserstoffproduktion über die Wassergas-Shift-Reaktion erörtert. Als Anwendungsbeispiel wird das IGCC-Kraftwerk mit einer alternativen H₂-Abtrennung über Membrantechnologien genannt. In der Problemstellung und Zielsetzung wird erläutert, welche Schwierigkeiten für ein solches Membran-Katalysator-System auftreten können und welche Arbeiten im Rahmen dieser Problematik durchgeführt wurden.

1.1 Motivation

Wasserstoff hat eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Man benutzt ihn zum Beispiel zur chemischen Synthese, als Reduktionsmittel oder als Energieträger. Er wird aktuell in erster Linie aus fossilen Brennstoffen produziert. In 2001 nutzte man als Quellen primär Erdgas (48 %), schwere Öle und Naphtha (30%), Kohle (18 %) und Elektrolyse (4 %) [1].

Bei der Wasserstoffproduktion aus Kohle nutzt man die Vergasung mit anschließender Wassergas-Shift-Reaktion. Dabei wird Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgewandelt:



Dies wurde das erste Mal 1780 von Felice Fontana beobachtet, als er glühende Kohlen unter einer Glaskuppel mit Wasser löschte [3]. Es entstand ein brennbares Gas (Wassergas) dessen Zusammensetzung später Lavoisier entdeckte [4]. Auf der Suche nach verschiedenen Möglichkeiten Ammonium zu synthetisieren, strömte Ludwig Mond Wasserdampf und Luft durch ein Bett von heißer Kohle. Dabei entstand ein Gas, welches er „Mondgas“ nannte und welches neben Ammoniak auch größere Mengen Wasserstoff enthielt [5]. Zusammen mit seinem Assistenten Carl Langer suchte er einen Weg, den CO-Umsatz zu verbessern, um Anwendungen in Verbindung mit einer Brennstoffzelle zu ermöglichen. Sie fanden heraus, dass Nickel die Reaktion fördert und patentierten das Konzept im Jahre 1888 [6]. Um das Kohlenstoffdioxid aus dem Gasgemisch zu trennen, wurde eine Aminwäsche durchgeführt. Der Prozess wurde 1930 patentiert [7] und ist aktuell die geläufigste Methode für die CO₂-

Einleitung

Abscheidung. Das Gas wird unterhalb des Siedepunktes von Wasser durch eine leicht alkalische, wässrige Lösung geleitet, worin sich das CO_2 löst. Um die Aminwäsche zu regenerieren, wird das Wasser bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft und anschließend wieder kondensiert. Das Kohlenstoffdioxid bleibt in der Gasphase und kann somit abgeschieden und komprimiert werden [8]. Bei diesem Trennverfahren wird das Gas nach der Wassergas-Shift-Reaktion abgekühlt. Gerade in energietechnischen Anlagen ist das verbunden mit Effizienzeinbußen.

Ein Anwendungsbereich für die Wasserstoffabtrennung findet sich im IGCC-Kraftwerk (integrated gasification combined cycle). Anders als in einem konventionellen Kraftwerk wird Kohle (oder ein anderer kohlenstoffhaltiger Brennstoff) nicht direkt zur Wärmegewinnung verbrannt. Stattdessen wird der Brennstoff vergast, wobei ein Gemisch aus größtenteils Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid entsteht. Dieses wird anschließend von Verunreinigungen wie Schwefel oder Alkalien gereinigt. Nun kann man das Brenngas entweder in einer Gasturbine verbrennen, oder über einen Wassergas-Shift zu Kohlenstoffdioxid und weiterem Wasserstoff umsetzen. Nach der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid erhält man so ein kohlenstofffreies Brenngas. Die überschüssige Abwärme kann man verwenden, um mit einem zweiten Wasserdampfkreislauf einen weiteren Stromgenerator zu betreiben [9]. Verglichen mit konventionellen Kraftwerken weisen IGCC-Kraftwerke einige Vorteile auf. Sie verbrauchen weniger Wasser und operieren mit höherer Effizienz [10] und Brennstoffflexibilität [11]. Zudem ist es möglich, Wasserstoff sowohl zu verbrennen, als auch für chemische Synthesen zu verwenden. Diese Flexibilität erlaubt es auch, auf schwankende Stromproduktionen aus erneuerbaren Energien zu reagieren.

Um die Effizienzverluste durch das Abkühlen bei der Gastrennung zu minimieren, sucht man nach alternativen Trennmethoden. Eine Möglichkeit, das Problem zu umgehen, ist die Verwendung von permselektiven Membranen. Dabei handelt es sich in diesem Anwendungsbereich in der Regel um Membranen, die ausschließlich oder bevorzugt für Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid permeabel sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit wasserstoffpermeablen Membranen. Wenn das Brenngas nach der Wassergas-Shift-Reaktion auf eine solche Membran trifft, diffundiert bevorzugt der

Wasserstoff durch die Membran, wodurch der Wasserstoff von dem Kohlenstoffdioxid getrennt wird.

Diese Gastrennmethode umgeht die Problematik der Aminwäsche und der damit einhergehenden Wirkungsgradverluste. Von besonderem Interesse ist die Herstellung eines Membran-Katalysator-Systems, welches den Wasserstoff direkt während des Wassergas-Shifts entzieht.

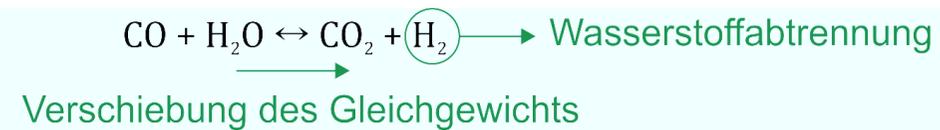


Abbildung 1: Wassergas-Shift-Reaktion mit Verschiebung des Gleichgewichts aufgrund von Wasserstoffabtrennung

Das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist unter anderem von der Konzentration der beteiligten Verbindungen abhängig. Wenn man durch Wasserstoffabtransport die H_2 -Konzentration bei dem Wassergas-Shift niedrig hält, dann verschiebt dies das Gleichgewicht und somit die Produktion der Reaktion zugunsten des Wasserstoffs.

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Ein Problem bei der Verwendung dieser Membrantechnologie ist jedoch die thermochemische Stabilität der Membran- und Katalysatormaterialien. Der Betrieb einer solchen Anlage findet bei hohen Temperaturen und reaktiven Gaszusammensetzungen statt. Zudem können Brennstoffe wie Kohle und Biomassen Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff oder Alkalichloride freisetzen.

Diese können zu Kristallphasenänderungen und somit Funktionsverlust der Membranmaterialien führen. Für die Katalysatoren erhöht sich zudem die Einsatztemperaturen. Zum einen kann aufgrund der Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes über ein Membran-Katalysator-System die Betriebstemperatur erhöht werden. Zum anderen ist das Membranmaterial ausschlaggebend für die Anwendungstemperatur. Während Silikat meist nicht über 500 °C verwendet werden kann

Einleitung

braucht man für einige Protonenleiter weit höhere Temperaturen, um eine ausreichende Wasserstoffpermeation zu gewährleisten. Damit Katalysatoren für ein Membran-Katalysator-System in Frage kommen, gilt es zu klären, ob sie unter den Verwendungsbedingungen stabil sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der thermochemischen Stabilität von Membranmaterial und Katalysatoren für die Anwendung in einem Wassergas-Shift-Reaktor. Protonenleiter sollten in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C und 900 °C unter kraftwerksnahen Bedingungen vor und nach dem Wassergas-Shift ausgelagert werden. Anschließend sollten Auslagerungen mit Verunreinigungen an nicht-gesinterten und gesinterten Proben durchgeführt werden. Die Charakterisierungsmethoden umfassen Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie als auch energiedispersive Röntgenspektroskopie. Silikamembranen sollten in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C untersucht werden. Dabei wird die Gaspermeation für verschiedene Temperaturen und Wasserkonzentrationen gemessen. Für die Katalysatortests sollte die Wassergas-Shift-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und Verunreinigungen durchgeführt werden um anschließend Rückschluss auf den CO-Umsatz zu machen.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Das IGCC-Kraftwerk

Zwei Hauptanwendungsgebiete für wasserstoffpermeable Membranen sind Elektrolyte in Brennstoffzellen und für die potentielle Abtrennung von Wasserstoff im Pre-Combustion-Prozess von IGCC-Kraftwerken. Die Stabilitätstests im Rahmen dieser Arbeit behandeln ausschließlich die Bedingungen in IGCC-Kraftwerken.

In konventionellen Kohlekraftwerken wird Kohle direkt verbrannt, um mit der freiwerdenden Wärme Wasserdampfturbinen anzutreiben. Die dabei entstehenden Abgase, in erster Linie CO_2 und Wasserdampf, verursachen Treibhauseffekte, welche man aufgrund ihrer negativen Auswirkungen auf die Umwelt vermeiden möchte. Um in einem Kohlekraftwerk CO_2 abzutrennen, gibt es im Allgemeinen drei Verfahren: Post-Combustion, Pre-combustion und Oxyfuel-Verfahren [12, 13]. Abbildung 2 gibt schematisch die Grundprinzipien dieser drei Technologien wieder.

Bei dem Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff in einem Sauerstoffstrom verbrannt, der nur geringe Mengen an Stickstoff enthält. Das Abgas besteht dann in erster Linie aus CO_2 (~ 60 – 70 %) und Wasserdampf (20 – 30 %), welcher auskondensiert werden kann. Um die Temperatur der Verbrennung zu steuern, wird ein Teil des Rauchgases wieder dem Sauerstoffstrom zugeführt.

Im Post-Combustion-Prozess wird das Rauchgas nach der Verbrennung gefiltert. Da die Kohle in Luft verbrannt wird, besteht der Großteil der Abluft aus Stickstoff. Der CO_2 -Gehalt ist meist geringer als 15 % und das Gasgemisch ist nach der Verbrennung bei Atmosphärendruck. Das Filtern und Komprimieren des großen Gasvolumens ist mit einem Mehraufwand verbunden. Der Vorteil der Technologie ist, dass es am ehesten in bestehende Kraftwerke installiert werden kann.

Im Pre-Combustion-Verfahren wird der Kohlenstoff aus dem Gas entfernt, bevor es verbrannt wird. Dies geschieht über den Wassergas-Shift (siehe Kapitel 1.1), bei dem als

Produkte H_2 und CO_2 entstehen. Hierbei kann mit einer höheren Konzentration und höherem Druck des Kohlenstoffdioxids gearbeitet werden, was die Größe und die Kosten der Anlage reduziert [12].

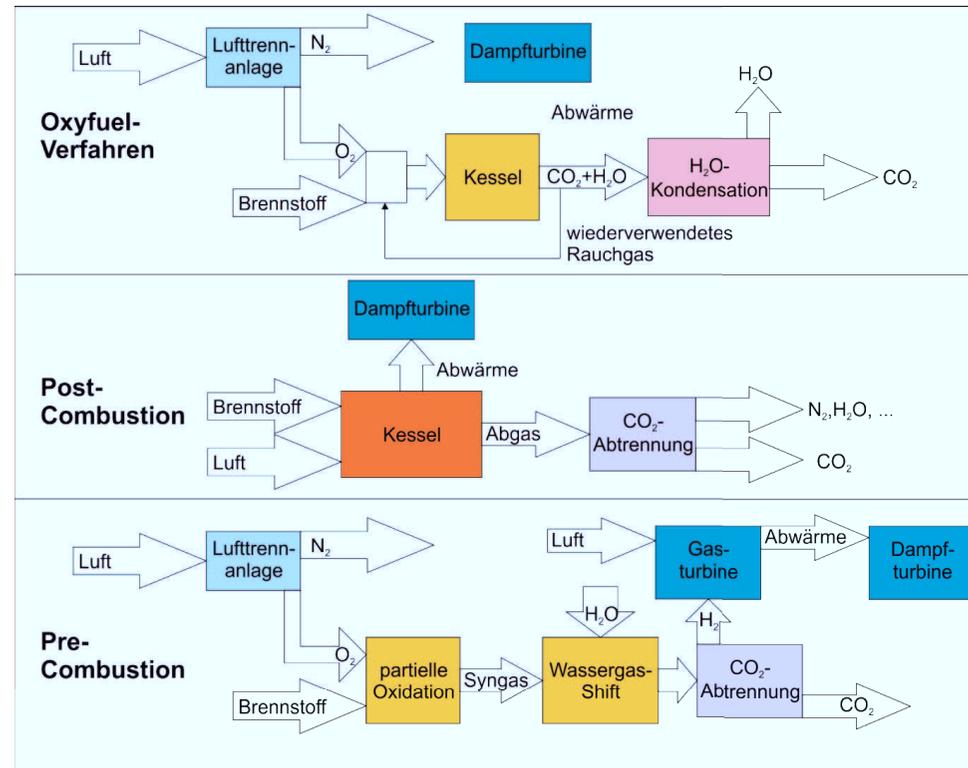


Abbildung 2: Blockdiagramme zur Erläuterung der Funktionsweise von Oxyfuel-, Post-Combustion und Pre-Combustion-Verfahren.

Ein Anlagentyp, in dem Abscheidung über Pre-combustion capture erfolgen kann, ist das IGCC-Kraftwerk. Der Ablauf vom Brennstoff zur Stromerzeugung lässt sich in mehrere Schritte untergliedern [14]:

- 1) In der Luftzerlegungsanlage wird ein sauerstoffreicher Gasstrom erzeugt. Anschließend wird der Sauerstoff komprimiert, da der Vergaser, in dem es verwendet wird, unter Druck arbeitet.
- 2) Bei der Vergasung wird der Brennstoff zusammen mit Wasser und Sauerstoff partiell oxidiert. Hierbei können verschiedene Brennstoffe wie Kohle, Öl oder Biomasse

verwendet werden. Dies geschieht unter Druck und bei hohen Temperaturen (800 °C – 1600 °C, abhängig vom Vergasertyp). Dabei entstehen primär Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Man unterscheidet zwischen Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser [15]:

- a) Im Festbettvergaser wandert der Brennstoff langsam unter dem Einfluss der Gravitation nach unten, während er mit dem Vergasungsmittel durchströmt wird. Ein Teil des Brennstoffs wird verbrannt, um die Wärme für die Vergasung der darüber liegenden Schichten bereitzustellen. Im Gegenstromverfahren wird das Vergasungsmittel von unten durch das Bett geleitet, während es beim Gleichstromverfahren in die Vergasungszone eingebracht wird und unter dem Bett abgesaugt wird (Abbildung 3).
- b) Im Wirbelschichtvergaser wird das Brennmaterial mit dem Vergasungsmittel in Schwebelage gehalten (Abbildung 3). Dies gewährleistet eine gute Durchmischung und Wärmetransfer und eine gleichmäßige Material- und Temperaturverteilung im Vergaser.
- c) Beim Flugstromvergaser wird der Brennstoff mit kleiner Partikelgröße und dem Sauerstoffstrom in paralleler Richtung umgesetzt (Abbildung 3). Aufgrund der geringen Verweilzeit sind hier hohe Temperaturen nötig, um einen guten Umsatz zu erzielen.

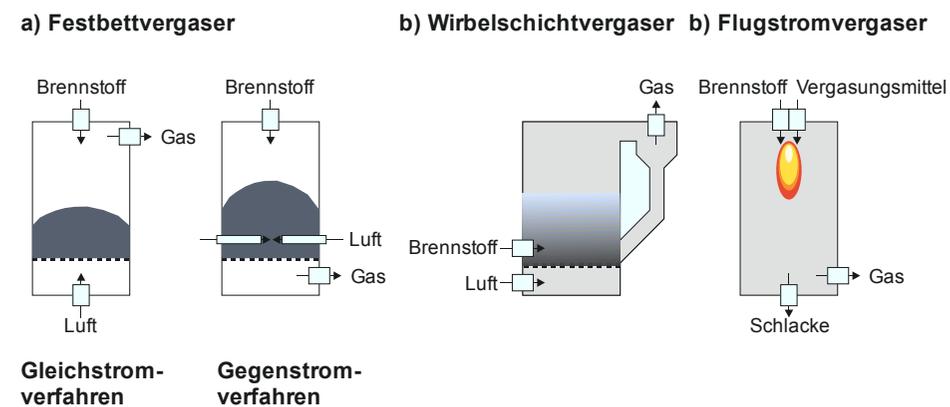


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergasers

Grundlagen und Kenntnisstand

Bei der Vergasung bleibt ein anorganischer Rest übrig. Diese Asche liegt beim Festbett- und Wirbelschichtverfahren in der Regel in fester Form vor. Aufgrund der hohen Temperaturen fällt der anorganische Rest im Flugstromvergaser jedoch als schmelzflüssige Schlacke an.

- 3) Im nächsten Schritt wird das Synthesegas, nachdem es abgekühlt wurde, gereinigt. Zu den Verunreinigungen zählen unter anderen Schwefelverbindungen (H_2S , COS), Stickstoffverbindungen (HCN , NH_3), Chlorverbindungen, Asche- und Schlackepartikel und weitere Komponenten wie Alkalien. Für die Entstaubung werden Zyklonabscheider, keramische Filter und Venturi-Wäscher verwendet. Zur Entschwefelung nutzt man physikalische oder chemische Absorption, Membranen oder Umsatz mithilfe von Katalysatoren [16].
- 4) Das gereinigte Synthesegas kann anschließend in einer Gasturbine zur Stromerzeugung verbrannt werden. State-of-the-art-Anlagen arbeiten bei Temperaturen von etwa 1400 °C [17]. Der Gasausgang der Turbine hat immer noch eine Temperatur von etwa 600 °C . Diese Abwärme kann für einen Wasserdampfkreislauf mit Dampfturbine verwendet werden [16].

Es gibt mehrere IGCC-Projekte, jedoch aktuell nur fünf kommerzielle Anlagen, die Kohle als Brennstoff verwenden: das Willem-Alexander-Kraftwerk von NUON in Buggenum (Niederlande), das IGCC-Kraftwerk von ELCOSGAS in Puertollano (Spanien), das IGCC-Kraftwerk von Cinery/Conoco Philips in Wabash River (Indiana, USA), die Polk Power Station von Tampa Electric in Tampa (Florida, USA) und das IGCC-Kraftwerk von Clean Coal Power R&D Co. in Nakoso (Japan) [18]. In Tabelle 1 sind die Gaszusammensetzungen nach der Vergasung aufgeführt.

Tabelle 1: Gaszusammensetzungen verschiedener IGCC-Kraftwerke nach der Vergasung in Vol.-%

Gas	Buggenum [19]	Puertollano [19]	Wabash-River [20]	Tampa [21]	Nakoso [22]
H_2	12,3	10,67	34,4	37,27	10,5
CO	24,8	29,24	45,3	42,39	30,5
H_2O	19,1	4,18	-	0,33	-

N ₂	42	53,08	1,9	3,63	55,5
Ar	0,6	0,62	0,6	0,82	-
CO ₂	0,8	1,89	15,8	15,45	2,8
CH ₄	0	0,07	1,9	0,07	0,7
O ₂	0,4	0,25	-	0	-

Um im IGCC-Kraftwerk CO₂ abzuscheiden, muss vor der der Verbrennung in der Turbine das Synthesegas weiter umgesetzt werden. Über die im Kapitel 1.1 beschriebene Wassergas-Shift-Reaktion kann das Kohlenstoffmonoxid unter Zugabe von Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgewandelt werden. Aus dieser Gasmischung kann man den Wasserstoff abtrennen und nun anstelle des Synthesegases in einer Turbine verbrennen.

Die Trennung von CO₂ und H₂ erfolgt in der Regel über physikalische Wäschen wie Rectisol, in welchen sich CO₂ bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck löst. Die Regeneration erfolgt entsprechend über Erhitzen und Druckreduktion. Eine weitere Methode ist die Druckwechsel-Adsorption, beispielsweise über Zeoliten, kohlenstoffhaltigen Adsorbentien oder metall-organischen Gerüsten [23]. Die Temperatur- und Druckänderungen bringen jedoch Wirkungsgradverluste von etwa 10 %-Punkten mit sich [24].

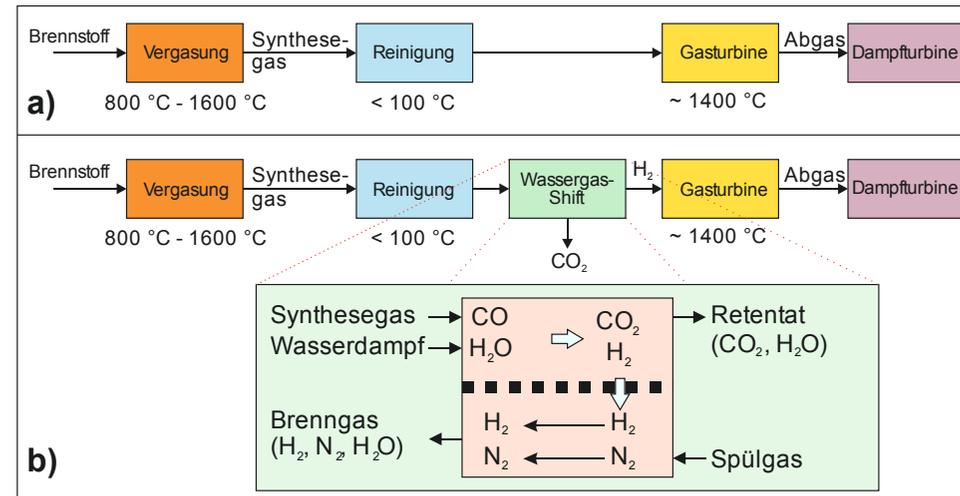


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines IGCC-Kraftwerks ohne CO₂-Abtrennung (a) und mit CO₂-Abtrennung mit einer wasserstoffpermeablen Membran (b).

Eine alternative Methode zur Wasserstoffabtrennung ist die Verwendung von permselektiven Membranen, d.h. Membranen für die sich Permeabilität für verschiedene Gase unterscheidet. Eine Membran durch die Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid unterschiedlich gut permeieren, kann die beiden Gase voneinander trennen (Abbildung 4). Dadurch können Temperatur- oder Druckänderungen, die für andere Trennverfahren nötig sind, vermieden werden. Wenn zudem die Wassergas-Shift-Reaktion mit der H₂-Abtrennung kombiniert werden kann, dann kann das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verlagert werden, was zu einer besseren Wasserstoffausbeute führt.

2.2 Permselective Membranen

Für die Trennung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid muss die Permeabilität der Membran für die beiden Gase unterschiedlich sein. Es gibt einige Arbeiten zu CO₂-selektiven Membranen, da diese den Vorteil haben, dass der Wasserstoff nach der Gastrennung noch unter Druck ist und nicht nochmal verdichtet werden muss [25]. In der Regel handelt es sich hier um Polymermembranen [26], in denen die Löslichkeit der CO₂-Moleküle verglichen mit anderen unpolaren Gasmolekülen wie N₂, H₂ und CO viel höher ist [27]. Die Diffusionsrate von Wasserstoff ist größer, als die des Kohlenstoffdioxids. Um vorrangig CO₂-Permeation zu

erhalten, müssen die Materialparameter entsprechend angepasst werden. Solange ein CO₂-Konzentrationsgradient über die Membran hinweg herrscht, wird kontinuierlich bevorzugt Kohlenstoffdioxid durch die Membran transportiert. Das Hauptproblem von CO₂-selektiven Membranen ist in aller Regel die niedrige Betriebstemperatur aufgrund der sonst anfallenden Stabilitäts- und Selektivitätsproblemen [25].

Es finden sich jedoch mehr Arbeiten im Bereich der H₂-selektiven Membranen, die sich in der Regel in vier Membranarten unterteilen lassen:

Metallische Membranen

Hierbei erfolgt an der Oberfläche eine dissoziative Chemisorption des Wasserstoffmoleküls zu Wasserstoffatomen, welche durch das Metallgitter diffundieren. Da in der Regel keine anderen Gase an der Oberfläche dissoziieren, ist die Selektivität von metallischen Membranen sehr hoch [28]. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit Palladium und Palladiumlegierungen, es gibt jedoch auch Veröffentlichungen mit anderen Metallen wie Kupfer [28], Nickel [29], Eisen, Platin [30] oder Legierungen wie Vanadium-Nickel [31]. Ein großes Problem dieser Materialien ist Wasserstoffversprödung [32] und Anfälligkeit für Verunreinigungen wie H₂S [33].

Poröse anorganische Membranen

Hierbei handelt es sich um Materialien mit kontrollierten Porengrößen. Diese sind so gewählt, dass kleine Moleküle, wie H₂, durch die Membran passen, während größere Moleküle, wie CO₂, zurückgehalten werden. Es finden sich Arbeiten zu verschiedenen Materialien wie beispielsweise SiO₂ [34], Zeolit [35] und Kohlenstoff [36]. Vorteilhaft sind die vergleichbar geringen Materialkosten, als auch eine gute Beständigkeit in trockenen Gasen. Dafür erhält man jedoch oft nur geringe Selektivitäten und eine große Anfälligkeit gegenüber Wasserdampf, welcher jedoch für die Wassergas-Shift-Reaktion nötig ist [34].

Protonenleiter

Hierbei handelt es sich in der Regel um feste Elektrolyte, die in erster Linie Wasserstoffionen transportieren können. Damit kein Ladungsüberschuss entsteht, muss auch eine

Grundlagen und Kenntnisstand

Elektronenleitfähigkeit vorliegen. Aus diesem Grund werden die Membranen, wenn nötig mit Metallen dotiert. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Membran für andere Gase dicht ist und daher im idealen Falle eine unendliche Selektivität aufweist. Nachteilig ist die geringe Verfügbarkeit von Materialien mit hoher Durchflussrate und nötiger Stabilität bei Betriebsbedingungen [37]. Kreuzer hat die Protonenleiter in vier Gruppen aufgeteilt [38]:

- wasserenthaltende Systeme: Diese Materialien weisen im hydrierten Zustand Protonenleitfähigkeit auf, welche jedoch unter trockenen Bedingungen stark abnimmt. Vertreter dieser Gruppe sind NAFION [39] und sulfoniertes Polybenzimidazol [40].
- Oxosäuren: Diese Verbindungen sind wasserlöslich, ermöglichen jedoch unter trockenen Bedingungen durch Selbstdissoziation einen Sprungmechanismus für Protonen. Protonenleitfähigkeit dieser Art konnte man beispielsweise in MeNO_3 ($\text{Me}=\text{Rb}, \text{Cs}$) beobachten [41].
- Hochtemperaturprotonenleiter: Hierbei handelt es sich in aller Regel um Perovskite mit der Basisformel ABO_3 . Häufige Ausgangsmaterialien sind SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 oder SrZrO_3 . Der B-Platz wird mit dreiwertigen Seltenerdmetallen wie Y, Yb, Nd, Gd oder La dotiert, was zur Bildung von Sauerstoffleerstellen führt. Dies ermöglicht den Transport von Wasserstoff als Hydroxidion [37]. Ein weiterer, vielversprechender Kandidat ist $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, welches eine Defekt-Fluoridstruktur aufweist [42].
- organisch/anorganische Systeme: Die meisten Arbeiten haben zum Ziel, Oxosäuren mit Polymeren zu verbinden. Eine Verbindung mit guten Leitfähigkeiten ist Polyacrylamid mit Schwefelsäure [43].

Polymermembranen

Wie bereits bei CO_2 -selektiven Membranen erklärt wurde, können sich in Polymermembranen Gase lösen und hindurchdiffundieren. Für CO_2 -selektive Membranen nutzt man die leichte Löslichkeit von CO_2 und versucht die Diffusion zu optimieren. Bei H_2 -selektiven Membranen jedoch nutzt man die guten Diffusionseigenschaften und versucht die

Effekte der geringen Löslichkeit zu mindern. Auch hier sind meist die limitierenden Faktoren geringe Selektivitäten und geringe Betriebstemperaturen. Es wurde eine Vielzahl von Materialien getestet, die in einzelnen Bereichen auch gute Ergebnisse vorweisen konnten. In 6FDA-Durol modifiziert über Vernetzung mit Polydiacetylen konnte eine H₂/CO₂-Selektivität von 100 gemessen werden [44]. Polybenzimidazol hingegen ermöglicht Gastrennung bei höheren Temperaturen und wies bei 270 °C eine H₂/CO₂-Selektivität von 20 auf [45].

Tabelle 2 fasst die wichtigsten Merkmale der Membranmaterialien nochmal zusammen [46].

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Membranarten für die Wasserstoffabtrennung [46]

	Polymer	mikroporös	metallisch	dichte Keramiken
Temperaturbereich	<100 °C	200-600 °C	300-600 °C	600-900 °C
H ₂ -Selektivität	niedrig	5-139	>1000	>1000
H ₂ -Fluss (10 ⁻³ mol/m ² s) bei 1 bar	niedrig	60-300	60-300	6-80
Stabilitätsprobleme	Schwellen, Verdichten, mechanische Stabilität	Stabilität bei H ₂ O	Phasenänderungen	Stabilität in CO ₂
Vergiftungen	HCl, SO _x , CO ₂		H ₂ S, HCl, CO	H ₂ S
Materialien	organische Polymere	Silica, Alumina, Zirkonate, Titanate, Zeolite	Palladiumlegierungen	Protonenleiter
Transportmechanismus	Lösung/ Diffusion	Molekularsieb	Lösung/ Diffusion	Lösung/ Diffusion (Protonenleitung)

2.3 Untersuchtes Membranmaterial

2.3.1 Protonenleiter

Auswahl der Membranmaterialien

Für protonenleitende Materialien fiel die Wahl auf zwei Bariumzirkonate und ein Lanthanwolframat. Bei bariumhaltigen Perowskitstrukturen ist eine Problematik die Vereinbarkeit von Stabilität und Wasserstoffpermeation.

Für BaCeO_3 erhält man relativ hohe Transportraten, jedoch geringe Stabilität unter Betriebsbedingungen.

BaZrO_3 hingegen ist eine vergleichbar stabile Phase, kann jedoch nicht die gleiche Wasserstoffpermeation vorweisen [47]. Daher fiel im IEK-1 die Wahl auf zwei Bariumzirkonate, die sich im Wesentlichen im Cergehalt unterscheiden. $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ hat eine ausgewogene Mischung aus Cer und Zirkon und sollte ein vielversprechender Kompromiss aus Stabilität und Gesamtleitfähigkeit sein [48]. Zudem wurde noch $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ synthetisiert, welches aufgrund des höheren Zirkongehalts stabiler sein sollte. Um die Elektronenleitfähigkeit zu verbessern wurde das Material zudem mit Nickel dotiert.

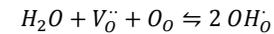
Der dritte Protonenleiter, der untersucht wird, ist $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Es ist ebenfalls ein Hochtemperaturmischleiter [49], besitzt jedoch eine Kristallstruktur, die entweder als defekte Fluoridstruktur [42] oder ungeordnetes Pyrochlor [50] bezeichnet werden kann.

Transportmechanismen

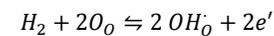
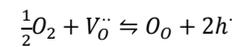
Für den Mechanismus der Protonenleitung betrachtet man die Sauerstofffehlstellen. Diese entstehen im Bariumzirkonat durch Dotierung mit Ytterbium. Die vierwertigen Ce^{4+} -Ionen werden durch dreiwertige Yb^{3+} -Ionen substituiert, was zu Sauerstoffleerstellen im Material führt. In Lanthanwolframat bilden sich die Sauerstoffleerstellen um das Wolframat.

Man unterscheidet anschließend den wasserreichen und den trockenen Fall. Wenn Wasser vorhanden ist, können die H₂O-Moleküle zu OH⁻-Ionen dissoziieren und an der Oberfläche Sauerstoff-Leerstellen besetzen. Das überschüssige Proton bildet mit einem benachbarten Sauerstoffatom ein „substitutionelles“ Hydroxylion [51].

Über die Kröger-Vink-Notation kann man den Vorgang wie folgt beschreiben:



In trockenen Atmosphären muss man zwei weitere Gleichgewichte berücksichtigen, bei denen aus der Atmosphäre Sauerstoff und Wasserstoff eingebaut werden. Dabei werden zudem Defekt- oder Exzesselektronen gebildet.



Über die Hydroxylionen kann der Protonentransport stattfinden. Der Mechanismus ist jedoch temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen wandern nur die Protonen von Sauerstoffstelle zu Sauerstoffstelle. Dies nennt man häufig den Grotthuss-Mechanismus, ein Leitmechanismus den Grotthuss 1806 in Wasser entdeckte [52]. Bei höheren Temperaturen wandert das ganze Hydroxylion von einer Sauerstoffleerstelle zur nächsten. Diesen Vorgang nennt man den Vehikel-Mechanismus. Das Hydroxylion ist einfach positiv geladen. Entsprechend wandern negativ geladene Sauerstoffionen in die entgegengesetzte Richtung. Der Nettostrom ist der transportierte Wasserstoff [38].

Kristallstruktur

Bariumzirkonate

Die Kristallstruktur der Bariumzirkonate variiert je nach Zusammensetzung. BaCeO₃ ist orthorhombisch [53] mit den Zellparametern a = 8.780 Å, b = 6.237 Å und c = 6.218 Å. BaZrO₃ hingegen hat eine kubische Kristallstruktur [54]. Je mehr man einen Teil des Zirkons durch Cer austauscht, desto mehr wird das Kristallgitter orthorhombisch verzerrt. Da der Ionenradius von Ce⁺⁴ (R^{IV}=0,87 Å) verglichen mit Zr⁺⁴ (R^{IV}=0,72 Å) größer ist, nimmt dabei

Grundlagen und Kenntnisstand

das Volumen der Einheitszelle zu [55]. XRD-Analysen am IEK-1 zeigten, dass alle drei Bariumzirkonate ein kubisches Perowskit-Kristallgitter der Raumgruppe Pm-3m hatten. Die entsprechenden Gitterparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet [56].

Tabelle 3: Gitterparameter der substituierten Bariumzirkonaten [56]

Verbindung	Gitterparameter a (Å)
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	4,318
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,1} O _{3-δ}	4,247
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}	4,248

Lanthanwolframat

Die Struktur von Seltenerd-Element-Wolframat wird beschrieben als geordnete, defekte Fluoritstruktur oder als ungeordnete Pyrochlore [50]. Diot et al. beschreiben die Kristallstruktur mit Abbildung 5: Sieben Würfel haben gemeinsame Kanten. Der mittlere Würfel wird von einem W⁺⁶ Kation besetzt und besitzt zwei Leerstellen entlang der Hauptdiagonalen. Die anderen 6 Würfel außen herum beinhalten je ein Re⁺³ (Re = seltenes Erd-Element) und eine Leerstelle [57].

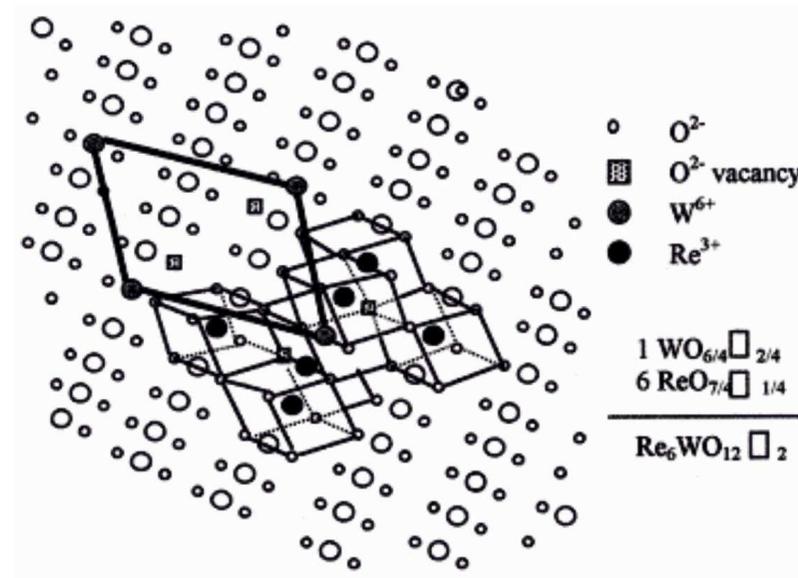


Abbildung 5: Strukturmodell für seltene Erdelemente-Wolframate Re_6WO_{12} mit rhomboedrischer Symmetrie [57]

2.3.2 Mikroporöse Membran

Als mikroporöse Membran wurde eine Silikamembran auf einem Aluminiumoxidträger ausgewählt. Die zwei häufigsten Methoden zur Herstellung einer solchen Membran sind über chemische Gasphasenabscheidung [58-60] und über Sol-Gel-Prozesse [61, 62]. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wird über Gasphasenreaktionen auf dem Substrat eine Feststoffkomponente abgeschieden. Für die Herstellung der Membran verwendet man ein grobporöses Substrat, dessen Porengröße aufgrund der Materialabscheidung während der Gasphasenabscheidung abnimmt. Auf diese Weise kann man die Porendurchmesser so weit reduzieren, dass die Membran für Kohlenstoffdioxid weit weniger durchlässig ist als für die kleineren Wasserstoffmoleküle [63]. Im Sol-Gel-Prozess wird, meist über Tetraethylorthosilicat, eine siliziumdioxidhaltige kolloidale Dispersion erstellt. Darin wird ein Aluminiumoxidträger getaucht und anschließend ausgehärtet, was zu einer Beschichtung führt.

Membranen, die über chemische Gasphasenabscheidung hergestellt werden, haben in der Regel bessere Selektivitäten, dafür jedoch geringere Durchflussraten. Über das Sol-Gel-

Grundlagen und Kenntnisstand

Verfahren können sehr dünne Membranschichten im Nanometerbereich erzeugt werden, was zu hohen Permeationsraten führt. Dafür erhält man meist geringere Selektivitäten [63].

Der Aluminiumoxidträger sorgt für mechanische Stabilität, während die möglichst dünne Silikaschicht die Funktion der Gastrennung übernimmt. Die Oberfläche des Trägers ist oft zu uneben, um direkt die Funktionsschicht aufzubringen. Daher werden Zwischenschichten verwendet, um einen geringeren Gradienten in der Porosität und Oberflächenrauigkeit zu erhalten.

Die Silikamembranen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind über ein Sol-Gel-Verfahren im IEK-1 hergestellt worden. Es handelt sich um 500 mm lange γ -Al₂O₃ Rohre der Firma *Inopor* (IKTS, Fraunhofer, Hermsdorf). Der Außendurchmesser beträgt 10 mm und der Innendurchmesser 7 mm. In der Mitte des Rohres ist ein 100 mm langer Bereich, der porös ist und einen Porendurchmesser von 70 nm hat. Über eine Tauchbeschichtung werden Innen zwei mesoporöse Zwischenschichten mit je 1-2 μ m Dicke aufgebracht. Die Schichten werden mit einer Heizrate von 1 K/min bei 600 °C für 3 Stunden getrocknet. Anschließend wird mittels Tauchbeschichtung mit einem SiO₂-Sol die Funktionsschicht aufgebracht und mit einer Heizrate von 1 K/min bei 500 °C für 2 Stunden ausgeheizt [64].

Transportmechanismus

Oyama et al. unterscheidet zwischen 5 verschiedenen Separationsmechanismen [65] die in Abbildung 6 zusammengefasst werden:

- a) Freier Fluss: Wenn die Porengröße weit größer als die freie Weglänge ist, permeiert das Gas über den Hagen-Pouisselle Mechanismus. Der Gasfluss ist proportional zur Partialdruckdifferenz und invers proportional zur Distanz L durch die Membran.

$$\text{Gasfluss} \sim \frac{p_0 - p_L}{L}$$

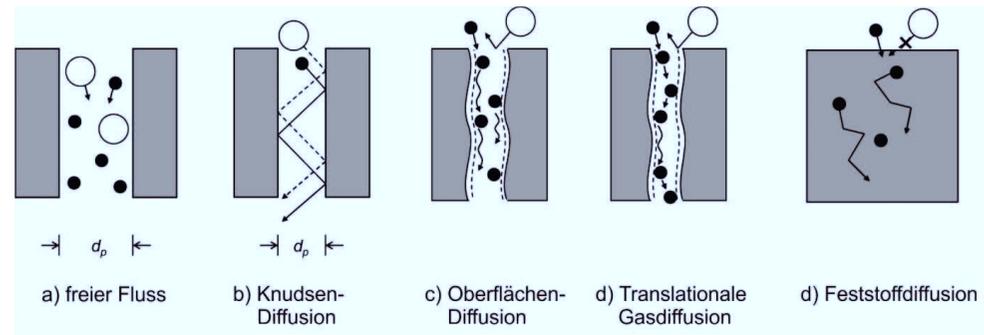


Abbildung 6: Verschiedene Mechanismen der Gasseparation [63].

- b) Knudsen-Diffusion: In diesem Bereich ist die Porengröße kleiner als die freie Weglänge. Die Gasmoleküle kollidieren öfter mit den Porenwänden als mit anderen Gasmolekülen. Die Knudsenpermeation \bar{P}_K ist invers proportional zur Distanz L und zur Wurzel aus der Temperatur T und der molaren Masse M.

$$\bar{P}_K \sim \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{MT}}$$

- c) Oberflächendiffusion: Dieser Mechanismus tritt bei niedrigen Temperaturen auf, wenn die Moleküle das Oberflächenpotentialfeld nicht verlassen können. Dies tritt bei sehr kleinen Poren auf, da das Oberflächen-zu-Porenvolumen-Verhältnis sehr groß ist. Die Moleküle adsorbieren am Poreneingang, diffundieren durch die Membran und desorbieren wieder am Porenausgang. Die Permeation ist exponentiell abhängig von der Temperatur:

$$\bar{P}_{SD} \sim \frac{1}{L} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_a - \Delta E_{SD}}{RT}\right)}$$

Mit der Adsorptionsenthalpie ΔH_a und der Energiebarriere zwischen Adsorptionsstellen ΔE_{SD} .

- d) Translationale Gasdiffusion: Hierbei handelt es sich um einen ähnlichen Fall wie bei c). Die Moleküle haben jedoch genug Energie, um das Oberflächenpotential zu verlassen, können es aber nicht aufgrund der Präsenz der gegenüberliegenden Wand. Um den Mechanismus zu beschreiben wurde eine Mischung aus Knudsendiffusion

und der Oberflächendiffusion vorgeschlagen. Mit der kinetischen Energiebarriere ΔE , um durch eine Mikropore zu diffundieren ergibt sich eine Abhängigkeit von

$$\overline{P_{GT}} \sim \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{MT}} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}$$

- e) Feststoffdiffusion: Die Porengröße wird so gering, dass die Gasteilchen mit dem Membranmaterial reagieren und sich darin lösen. Die Permeabilität ergibt sich dann aus dem Produkt von Löslichkeit und Diffusivität.

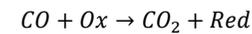
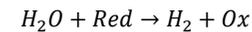
2.4 Katalysatoren

Ein Katalysator verringert die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion und beschleunigt somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Wassergas-Shift-Reaktion werden in aller Regel zwei Klassen von Katalysatoren verwendet. Kupferbasierte Katalysatoren im Niedrigtemperaturbereich (200 bis 250 °C) und eisenbasierte Katalysatoren im Hochtemperaturbereich (320 °C bis 450 °C) [66]. Niedrigtemperaturkatalysatoren sind besonders anfällig für Sintern und Vergiftung durch Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff. Die Stabilität kann durch Zugabe von Aluminiumoxid verbessert werden. Eine übliche Mischung besteht zu etwa gleichen Teilen aus CuO, ZnO und Al₂O₃ [67]. Die aktive Phase der Eisenkatalysatoren ist Magnetit (Fe₃O₄ bzw. Fe^{II}(Fe^{III})₂O₄), welches als Spinell vorliegt. Da bei Hochtemperaturanwendungen ein Oberflächenverlust durch Sintern entstehen kann, wird der Katalysator üblicherweise mit Chrom stabilisiert. Der Chromoxidanteil variiert von 8 Gew.-% [67] bis 14 Gew.-% [68]. Eisenkatalysatoren sind verglichen mit Kupferkatalysatoren weniger anfällig für Vergiftung durch Verunreinigungen [67]. Da im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie ein Wassergas-Shift bei erhöhten Temperaturen, außerhalb der üblichen Temperaturbereiche, behandelt wird, beschränken sich die Messungen hauptsächlich auf eisenbasierte und nicht kupferbasierte Katalysatoren.

Für den Shift-Mechanismus von Eisenkatalysatoren haben sich bisher zwei Theorien herauskristallisiert: der assoziative und der regenerative Mechanismus.

Der assoziative Mechanismus wurde das erste Mal 1920 von Armstrong und Hilditch vorgeschlagen. Dabei vermutet man, dass sowohl CO als auch H₂O an der Oberfläche adsorbieren und dort eine Zwischenverbindung eingehen, die daraufhin in die Reaktionsprodukte CO₂ und H₂ zerfällt.

Im regenerativen Mechanismus durchläuft das Katalysatormaterial verschiedene Oxidationszustände. Dabei oxidiert die Katalysatoroberfläche und das Wasserdampfmolekül wird zu H₂ reduziert. Anschließend reduziert Kohlenstoffmonoxid die Katalysatoroberfläche und es entsteht dabei CO₂ [67].



Beim Wassergas-Shift wird Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt.

Um die Katalysatoren untereinander zu vergleichen, wird in dieser Arbeit der CO-Umsatz festgelegt als

$$CO - \text{Umsatz} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

Der CO-Umsatz kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Da bei dem Umsatz zugleich Wasserstoff entsteht, ist folglich für die Wasserstoffproduktion ein hoher CO-Umsatz wünschenswert.

2.5 Bestimmung der Auslagerungsbedingungen

Für die Versuche in dieser Arbeit wurden Gaszusammensetzungen erstellt, die denen in einer Vergasungsanlage ähneln sollen. In Kapitel 2.1 sind die Gaszusammensetzungen von verschiedenen IGCC-Kraftwerken nach der Vergasung aufgelistet.

Da primär der Wassergas-Shift im Vordergrund steht, wurden für die Synthesegaszusammensetzung nur H₂, CO und H₂O verwendet. Um den CO-Umsatz nicht durch die Wassermenge zu limitieren, wird ein H₂O:CO Verhältnis von 1,5 gewählt. In

Grundlagen und Kenntnisstand

Tabelle 1 (Kapitel 2.1) ist der Wasserstoffanteil oft knapp die Hälfte des Kohlenstoffmonoxidanteils. Mit diesen Verhältnissen wurde eine Gaszusammensetzung von 15 % H₂, 34 % CO und 51 % H₂O gewählt. Sie wird im Folgenden als SYN bezeichnet.

Nach dem Wassergas-Shift entstehen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Der Wasserstoff wird größtenteils über eine wasserstoffpermeable Membran abgetrennt. Es bleibt im Retentat daher überwiegend CO₂, mit Resten an H₂O und H₂. Für die Stabilitätsuntersuchungen ist vor allem CO₂ von Interesse, da es eine Karbonatisierung des Membranmaterials induzieren kann. Es wurde ein CO₂-Anteil von 90 % gewählt. Die restlichen 10 % wurden in 9,9 % H₂O und 0,1 % H₂ aufgeteilt. Dies beinhaltet Restwasser von der Wassergas-Shift-Reaktion und Wasserstoff welcher nicht durch die Membran permeierte. Diese Gaszusammensetzung wird im Folgenden mit RET bezeichnet. Die beiden Atmosphären sind nochmal in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Gaszusammensetzungen die in den Auslagerungs- und Katalysatorversuchen verwendet werden.

Kraftwerksnahe Zusammensetzung	Bezeichnung	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
vor dem WGS	SYN	15 %	34 %	-	51 %
nach dem WGS	RET	0,1 %	-	90 %	9,9 %

Diese Gaszusammensetzungen können sich für verschiedene Temperaturen ändern. Besonders bei der SYN-Atmosphäre kann dies über die Wassergas-Shift-Reaktion passieren. Im Falle der RET-Atmosphäre sind weniger Änderungen zu erwarten, da für die Reduktion des Kohlenstoffdioxids zu Kohlenstoffmonoxid nur geringe Mengen Wasserstoff zur Verfügung stehen. Über *FactSage 5.5* unter Verwendung der FZJ-Datenbank [69] wurde das Gleichgewicht von H₂, H₂O, CO und CO₂ für beide Atmosphären berechnet. In Abbildung 7 sind die Gasanteile für Temperaturen von 200 – 900 °C aufgetragen. Man erkennt bei den Berechnungen für SYN-Atmosphäre die exotherme Natur der Wassergas-Shift-Reaktion, da die H₂- und CO₂-Anteile für höhere Temperaturen abnehmen. Für die Gasanteile in RET-Atmosphäre sind keine signifikanten Änderungen zu beobachten.

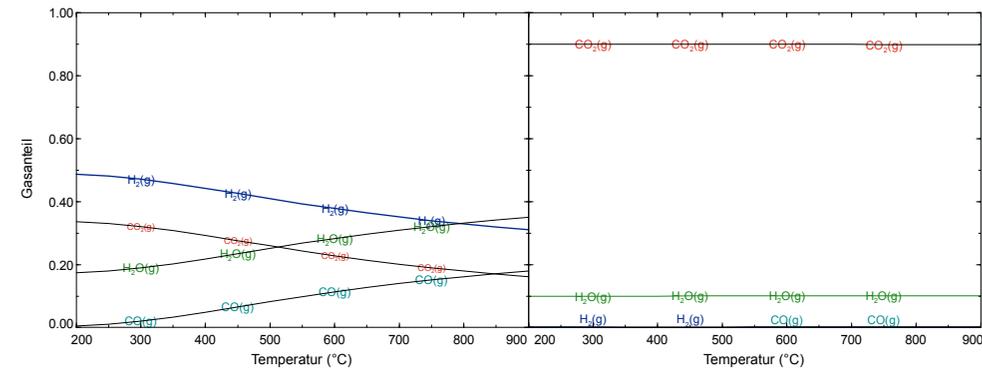


Abbildung 7: Berechnung der Gasanteile der SYN-Atmosphäre (links) und RET-Atmosphäre (rechts) für H_2 , H_2O , CO und CO_2 .

Von weiterem Interesse ist der Sauerstoffpartialdruck in beiden Atmosphären. Die Oxidationszustände der Katalysatoren beeinflussen deren Aktivität und bei den Auslagerungen der Membranmaterialien sind Oxide in sauerstoffreicher Atmosphäre stabiler. Die Berechnung mit *FactSage* zeigen, dass der Sauerstoffpartialdruck für RET-Atmosphäre auf dem gewählten Temperaturbereich stets höher ist als in SYN-Atmosphäre (Abbildung 8). In beiden Fällen nimmt der Sauerstoffpartialdruck mit der Temperatur zu, in RET-Atmosphäre mehr als in SYN-Atmosphäre.

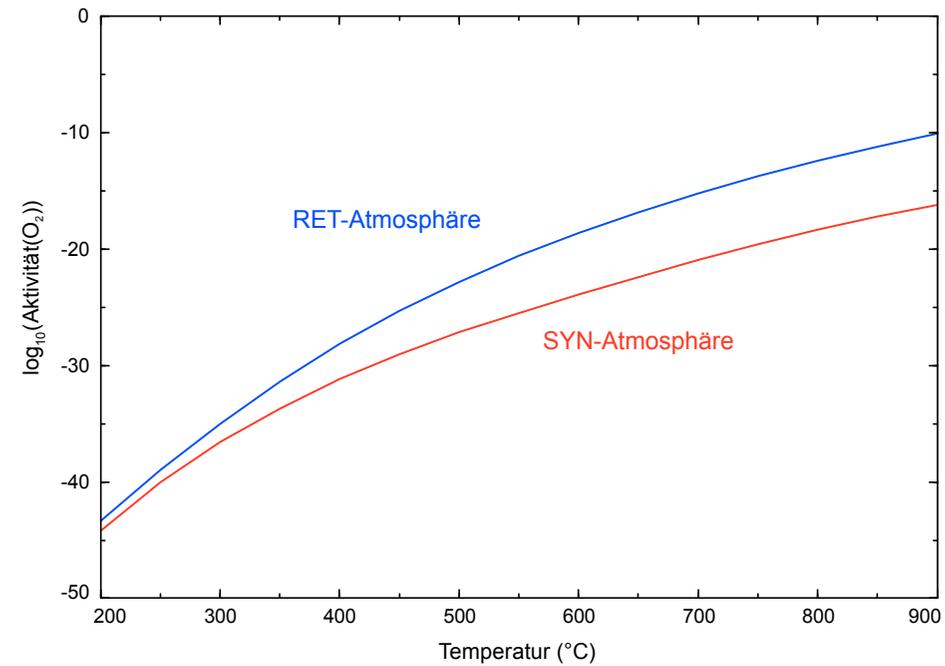


Abbildung 8: Sauerstoffpartialdruck berechnet mit *FactSage* für RET-Atmosphäre (blau) und SYN-Atmosphäre (blau)

Bei der Vergasung von Kohlen [70-72] und besonders von Biomassen [73-75] können Verunreinigungen freigesetzt werden. Dazu zählen unter anderem H₂S, HCl, KCl, NaCl, KOH und NaOH. Nachdem die Membranmaterialien auf Stabilität bezüglich der SYN- und RET-Gaszusammensetzungen untersucht wurden, wurden die Auslagerungen mit Verunreinigungen wiederholt.

Für die Auslagerung mit H₂S-Zusatz wurde eine CO-Flasche mit zugemischtem H₂S (340 ppm) verwendet. Daher ist für diese Auslagerung der H₂S-Anteil im Gesamtgasfluss 110 ppm. Für alle anderen Auslagerungen wurden Alkaliverbindungen mit in den Rohrofen gelegt, wo es temperaturbedingt zur Bildung einer Gasphase der Verunreinigung kam. Für KCl und NaCl konnte hierfür das entsprechende Salz verwendet werden. Um HCl zum Gasgemisch hinzuzufügen wurde Ammoniumchlorid (NH₄Cl) erhitzt und um KOH bzw. NaOH hinzuzugeben wurde Kaliumcarbonat (K₂CO₃) bzw. Natriumcarbonat (Na₂CO₃) verwendet, die in Verbindung mit Wasserdampf die entsprechenden Hydroxide bilden.

In der Regel bewegen sich Verunreinigungen im Bereich von einigen hundert ppm. Um größtmögliche Verunreinigungen abzudecken, wurde als Ziel eine Konzentration in der Größenordnung von 1000 ppm angepeilt. Um eine Richtlinie für die Temperatur der Quelle zu erhalten, wurde für die jeweilige Gaszusammensetzung mit dem Programm *FactSage 5.5* (Equilibrium) die Temperatur für 1000 ppm berechnet. Eine entsprechende Übersicht findet man in Tabelle 5.

Tabelle 5: Mit FactSage 5.5 berechneten Temperaturen, bei denen im Gleichgewicht eine Verunreinigung eine Gaskonzentration von 1000 ppm erreicht.

Verunreinigung	Quelle	SYN	RET
HCl	NH ₄ Cl	117,9 °C	87,2 °C
KCl	KCl	822,8 °C	822,8 °C
NaCl	NaCl	848,9 °C	848,9 °C
KOH	K ₂ CO ₃	927,6 °C	1004,9 °C
NaOH	Na ₂ CO ₃	1064,0 °C	1166,4 °C

Ein genaues Erreichen der gewünschten Konzentration ist jedoch aufgrund verschiedener Faktoren erschwert. Zum einen handelt es sich bei den Quellen um ausgedehnte Objekte, die daher einen Temperaturgradienten abdecken und somit keine eindeutige Temperatur aufweisen. Zudem variiert der Dampfdruck der Verunreinigungen signifikant in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine kleine Temperaturänderung zieht eine große Änderung der Verdampfungs menge mit sich. Zudem befindet sich die Alkaliquelle nicht mit der Gasatmosphäre im Gleichgewicht, da aufgrund des stetigen Gasflusses ständig neues Gas hinzutransportiert wird. Die Alkaliquellen können Wasser absorbieren, was die Massendifferenz vor und nach der Auslagerung beeinflussen kann. Die Alkaliquellen werden vor und nach der Auslagerung bei 60 °C getrocknet, um Gewichtsänderungen durch Wasseraufnahme zu verringern.

Man sieht, dass HCl bereits bei sehr niedrigen Temperaturen entsteht. Für die RET-Auslagerung wurde die Rohrheizung außerhalb des Ofens reduziert und die

Grundlagen und Kenntnisstand

Ammoniumchloridquellen bis an das Ende der Korundrohre geschoben. Ein Aufheizen aufgrund der Ofenheizung jenseits der 87,2 °C konnte dennoch nicht unterbunden werden.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Verwendete Analysemethoden

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Hierbei handelt es sich um ein Mikroskopieverfahren, bei dem ein Elektronenstrahl die Probe abrastert und die dabei erfolgende Interaktion Information über Topographie und Zusammensetzung der Probe liefert.

Die Auflösung eines Mikroskops ist unter anderem durch die Wellenlänge des verwendeten Strahls limitiert. Mikroskopie mit Licht im sichtbaren Wellenbereich beschränkt sich meist auf einen Vergrößerungsfaktor von 2000. Eine Verbesserung über eine Verringerung der Wellenlänge ist nur bedingt möglich und zieht meist einen Wechsel des Detektor- und Linsensystems mit sich.

Über einen Wechsel von einem Photonenstrahl zu einem Elektronenstrahl wurde es möglich, die Auflösung um mehrere Größenordnungen zu verbessern. Die Wellenlänge der Elektronen ist von deren Impuls abhängig und lässt sich somit über die Beschleunigungsspannung einstellen. Wenn der Strahl die Probe trifft, erzeugt er eine Reihe von Signalen. Die Elektronen aus dem Strahl können durch die Probe gestreut oder rückgestreut werden. Aus den Atomen der Probe können auch Sekundär- und Augerelektronen emittiert werden. Es kommt auch zur Erzeugung von Photonen. Dazu gehört die Röntgenbremsstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung, also auch die Kathodolumineszenz.

Sekundärelektronen kommen bevorzugt aus den obersten Materialschichten und eignen sich daher gut für topographische Darstellungen. Bei Rückstreuelektronen hängt der Grad an Rückstreuung meist von der mittleren Atommasse der Probe ab. Schwerere Atome neigen zu mehr Rückstreuung und erzeugen aufgrund der höheren Signalstärke hellere Bildpunkte. Leichtere Atome führen eher zu niedrigeren Intensitäten. Bei der charakteristischen Röntgenstrahlung werden aus den inneren Orbitalen Elektronen rausgeschlagen. Wenn

Experimentelle Durchführung

anschließend ein Elektron aus einem höheren Energieniveau in das Loch springt, wird die dabei freigesetzte Energie als Röntgenstrahlung freigesetzt. Aufgrund diskreter Energieniveaus ist die Photonenenergie charakteristisch für die Elektronenkonfiguration. Mit entsprechender Eichung und Datenbanken kann man über die Röntgenstrahlung Aufschluss über die elementare Zusammensetzung der Probe erhalten.

3.1.2 Massenspektrometrie

Bei der Massenspektrometrie handelt es sich um eine Analysetechnik, die Massenspektren von Atomen und Molekülen einer Probe erstellt.

Das Probenmaterial wird zunächst in Gasform in das Massenspektrometer geleitet. Dort wird es ionisiert und anschließend nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Am Ende wird über einen Detektor der Ionenstrom gemessen.

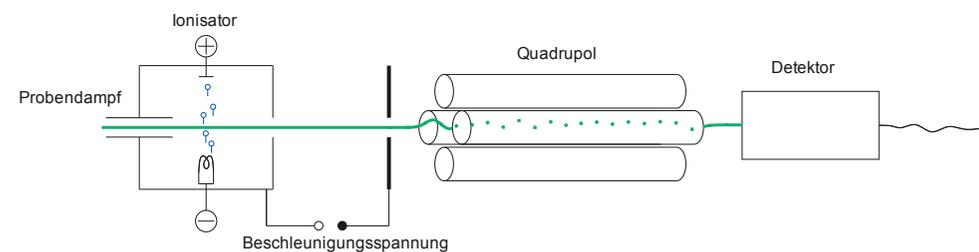


Abbildung 9: Beispielschema eines Massenspektrometers mit Elektronenstoßionisation und Quadrupolanalysator

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gerät des Typs GSD 300 O1 (Pfeiffer Vacuum Asslar, Deutschland) verwendet. Für den Gaseinlass ist die Metallkapillare durch eine Glaskapillare ersetzt worden, da polare Moleküle wie CO_2 und H_2S bevorzugt an der Metalloberfläche adsorbieren, was die Gaszusammensetzung beeinflusst bevor sie von dem Massenspektrometer analysiert werden kann. Zudem ist die Quarzkapillare stabiler gegen korrosive Gase wie Schwefelwasserstoff und weniger katalytisch aktiv. Als Analysator wird hierbei ein Quadrupol verwendet (Abbildung 9). Dabei handelt es sich um vier, im Quadrat angeordnete metallische Stäbe. Die Ionen werden zunächst über ein elektrisches Feld

beschleunigt und fliegen anschließend mittig durch die Stangenanordnung. Diese wird mit einer speziellen sinusförmigen Spannung geladen. Die Ionen werden durch die dadurch entstehenden elektrischen Felder abgelenkt. Nur Ionen mit dem richtigen m/z -Verhältnis bleiben auf der zentralen Flugbahn. Die restlichen Ionen werden zunehmend abgelenkt und verlassen seitlich die Stabanordnung. Über die Parameter der Sinusspannung kann man das m/z -Verhältnis, für das der Quadrupol durchlässig ist, variieren und steuern. Am Ende der Stabanordnung ist ein Ionendetektor, der den Ionenstrom für das entsprechende Masse-zu-Ladungs-Verhältnis messen kann.

Für die Messungen in dieser Arbeit waren jedoch nicht die Ionenströme relevant, sondern die Gaskonzentrationen am Einlass zum Massenspektrometer. Da die Ionenströme nicht direkt mit dem Mengenverhältnis im Gas korrelieren, wurde das Massenspektrometer über ein mitgeliefertes Programm QUADSTAR 422/ V6.0 (balzers limited, Liechtenstein) kalibriert. Dazu wurde als Referenzgas Argon gewählt. Anschließend wurde ein Gemisch aus dem zu kalibrierenden Gas und Argon in einem bekannten Verhältnis im Massenspektrometer gemessen. Daraus errechnet sich ein Korrekturfaktor, der die gemessenen Ionenströme gewichtet und untereinander vergleichbar macht.

Das Hintergrundrauschen des Messsignals hatte verhältnismäßig hohe Intensitäten für die Massen 16, 17, 18, 28, 32 und den entsprechenden Massen aus Mehrfachionisation. Der Grund hierfür war einerseits eine Leckage der Vakuumkammer, die Stickstoff (Massenzahl von 28) und Sauerstoff (Massenzahl von 32) aus der Luft zuführte. Zudem führt das Messen von Wasserdampf (Massenzahl von 16, 17 und 18) unweigerlich zu Wasserkondensation, welche zu einem konstanten, erhöhten Wassersignal im Massenspektrometer führte. Um den Messfehler zu verringern, wurde die Kammer mit Helium gespült. Anschließend wurden die Massen, die für die Messungen relevant waren aufgezeichnet. Wenn anschließend eine Messung durchgeführt wurde, hatte das Programm, bevor die Gaskonzentration berechnet wurde, den ermittelten Hintergrund von den gemessenen Ionenströmen abgezogen. Die Korrektur ermöglicht eine bessere Bestimmung der Gasanteile, solange man in der Größenordnung von Prozenten misst. Messungen im ppm-Bereich wären für die Leckagebetroffenen Massen nicht möglich gewesen, waren jedoch ohnehin nicht erforderlich.

Experimentelle Durchführung

Die Dauer eines Messintervalls ist abhängig von der Anzahl an simultan gemessenen Massen und lag in aller Regel bei etwa 12 s.

3.1.3 Pulverdiffraktometrie

Bei diesem Messverfahren wird mittels Röntgenstrahlen das Beugungsmuster der Probenkristallstruktur untersucht.

Bei Kristallstrukturen handelt es sich um endliche, periodische Strukturen, welche für geeignete Wellenlängen ein Beugungsgitter darstellen. Wenn die Röntgenstrahlen an den Elektronen der Gitteratome gestreut werden, kann es je nach Winkel zu unterschiedlich starken destruktiven oder konstruktiven Interferenzen kommen. Das Interferenzmuster gibt Aufschluss auf verschiedene Kristallparameter wie Kristallphasen, Gitterparameter oder Kristallstruktur.

In dieser Arbeit wurden alle XRD-Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Hierbei liegt das zu untersuchende Material nicht als Einkristall, sondern in Pulverform vor. Die Netzebenen verlaufen somit nicht parallel sondern besitzen zufällige Ausrichtungen. Die Richtung des einfallenden Strahles ist durch die annähernd parallelen Röntgenstrahlen des Aufbaus vorgegeben. Für manche Probeteilchen erfüllt sich aufgrund ihrer Ausrichtung die Bragg-Gleichung

$$n\lambda_w = 2d_G \sin(\theta)$$

mit der Beugungsordnung n , der Wellenzahl λ_w , Gitterebenenabstand d_G und dem Winkel zwischen Röntgenstrahl und der Gitterebene θ (siehe Abbildung 10 a). Für diese Strahlen kommt es zu einer konstruktiven Interferenz, welche über einen Detektor gemessen werden kann. Verschiedene Gitterebenenabstände in einem Kristall führen zu verschiedenen Braggwinkeln, unter denen konstruktive Interferenz gemessen werden kann (siehe Abbildung 10 b). Wenn man die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls über eine ausreichend große Winkelspanne misst, erhält man ein Diffraktogramm, welches materialspezifische Intensitätsmaxima aufweist. In Kombination mit einer Datenbank mit

den Diffraktogrammen bekannter Materialien kann man Rückschlüsse auf die Kristallphase in der gemessenen Probe ziehen.

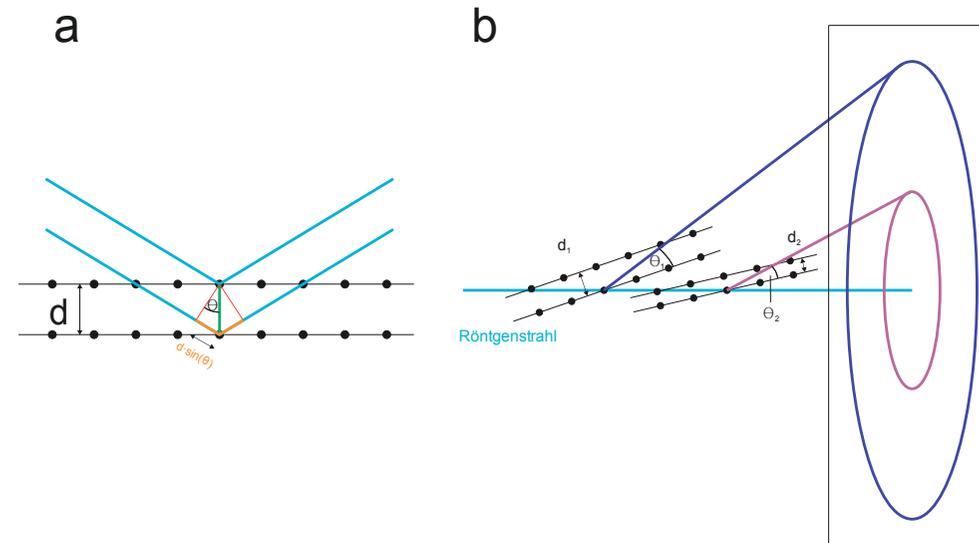


Abbildung 10: a) Ein Röntgenstrahl, der an zwei parallelen Netzebenen reflektiert wird. Wenn die orange Gesamtstrecke $2d\sin(\theta)$ gleich einem ganzen Vielfachen der verwendeten Wellenlänge ist, ist die Bragg-Bedingung erfüllt. b) Zwei Kristallteilchen mit unterschiedlichem Netzebenenabstand $d_1 > d_2$, deren zufällige Ausrichtung die Bragg-Bedingung erfüllt. Es entstehen auf dem Schirm Maxima. Deren verschiedene Streuwinkel $\theta_1 > \theta_2$ Aufschluss auf die entsprechenden Netzebenenabstände geben.

3.2 Material- und Probenpräparation

Das Membranmaterial, die Katalysatoren und die Silikamembranen wurden im IEK-1 von Désirée van Holt synthetisiert und für die Versuche im IEK-2 bereitgestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und der Herstellung kann der Dissertation von Dr. Désirée van Holt entnommen werden [56].

3.2.1 Synthese der Membranmaterialien

Bei dem Lanthanwolframat handelte es sich um ein kommerzielles Pulver der Firma CerpoTech. Die Bariumzirkonate wurden von Désirée van Holt mittels Reaktionssintern

Experimentelle Durchführung

synthetisiert [56]. Die verwendeten Ausgangsmaterialien hierfür waren BaCO₃, CeO₂, ZrO₂, Y₂O₃, Yb₂O₃ und NiO.

3.2.2 Pressen von Membranmaterial

Das Ausgangsmaterial der Membranmaterialien war stets in Pulverform. Für Auslagerungen oder zum Sintern wurde das Pulver mit Hilfe einer uniaxialen Presse in zylindrische Pellets (Ø=10 mm) gepresst. Sowohl zu viel, als auch zu wenig Presskraft führte zu einem Zerbrechen der Probenkörper.

Mit einer Presskraft von 7 kN über eine Dauer von 5 Minuten erhielt man Tabletten, die stabil genug waren, nicht während der Versuche auseinanderzufallen. Es wurde je eine Masse von etwa 300 mg verwendet, um ausreichend Material für eine XRD-Analyse zu haben.

3.2.3 Sintern von Membranmaterial

Zur Herstellung von gesinterten Proben wurde ebenfalls eine Menge von 300 mg für 5 min bei 7 kN gepresst. Die Presslinge wurden auf einem Aluminiumoxidschiffchen an Luft gesintert. Die Sinterbedingungen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Sinterbedingungen für die verwendeten Membranmaterialien

Membranmaterial	Heiz- und Abkühlrate (K/min)	Haltezeit (h)	Sintertemperatur (°C)
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	2	10	1700
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}	3	6	1600
La _{5,5} WO _{12-δ}	2	12	1500

3.2.4 Probenpräparation für REM/EDX

Nach Auslagerungen von gesintertem Membranmaterial wurden die Tabletten zerbrochen. Ein Teilstück (ca. 1/8 Tablette) davon wurde in Epoxidharz *SpeciFix Resin* der Firma *Struers* kalt eingebettet. Um Blasenbildung zu reduzieren, wurden die Proben für etwa 3 Minuten in einen Unterdruck von etwa 100 mbar gestellt. Anschließend härtete das Harz 48 Stunden aus. Die eingebetteten Proben wurden danach in drei Schleifschritten (P400, P800, P1200) unter Wasserzugabe mit einer Schleifmaschine *Saphier 555* der Firma *ATM* vorgeschliffen. Anschließend wurden die Probenquerschnitte in 10 Minutenintervallen mit einem Minimet 1000 der Firma *Buehler* poliert. Dabei wurde zunächst mit Wasser und der Diamantpaste *MetaDiII* mit Korngrößen von 6 und 1 μm poliert. Für den letzten Durchgang wurde eine Siliziumoxid-Wassersuspension verwendet. Nach jedem Schritt sind die Probenquerschnitte im Lichtmikroskop untersucht worden, um ein zufriedenstellendes Polierergebnis sicherzustellen.

Experimentelle Durchführung

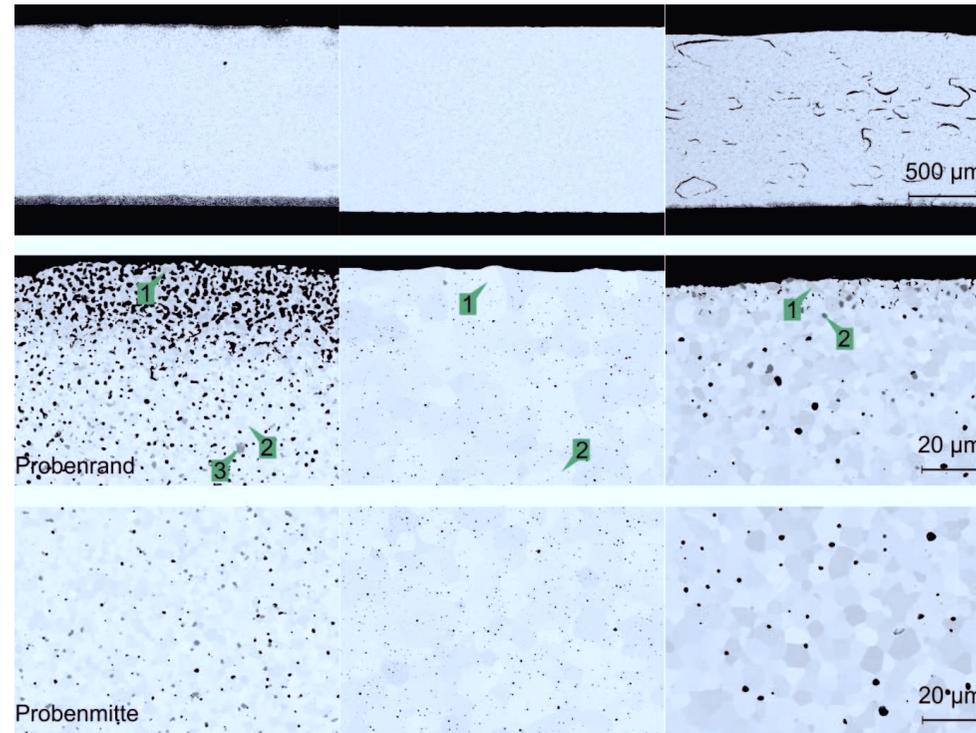


Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Protonenleiter nach dem Sintern: BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} (links), La_{5,5}WO_{12-δ} (mitte) und BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} (rechts). Die Materialanteile die über die EDX-Analyse ermittelt wurden, sind an den markierten Punkten gemessen und in aufgeführt.

Abbildung 11 zeigt REM-Aufnahmen von Proben nach dem Sintern. Bei den Bariumzirkonaten kommt es am Rand zu einer leicht porösen Schicht und in BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} sind auch im Inneren Risse zu verzeichnen. Das Lanthanwolframat hat eine weitestgehend glatte Oberfläche und homogene Verteilung. In den EDX-Messungen konnte man erkennen, dass die Bariumzirkonate am Rand Stöchiometrieschwankungen aufweisen, sonst aber relativ homogen sind. Es finden sich jedoch gelegentlich Yttrium- bzw. Ytterbiumoxidausscheidungen.

Tabelle 7: Zielstöchiometrie während der Synthese verglichen mit den Elementanteilen (in Mol-%), die über EDX-Analyse ermittelt wurden: $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (oben), $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ (mitte) und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (unten). Die Punkte beziehen sich auf die Markierungen in Abbildung 11.

$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$					
Punkt	Ba	Ce	Zr	Y	O
Synthese- stöchiometrie	20	10	8	2	60
1	0,3	16,2	4,3	18,2	61,0
2	20,3	9,8	8,0	2,9	59,0
3	0,4	5,4	1,6	33,9	58,7

$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$			
Punkt	La	W	O
Synthese- stöchiometrie	29,7	5,4	64,9
1	30,1	6,0	63,9
2	30,0	6,0	64,0

$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$					
Punkt	Ba	Ce	Zr	Yb	O
Synthese- stöchiometrie	20	4	14	2	60
1	20,3	2,7	16,7	1,5	58,7
2	0,5	0,6	8,0	40,6	57,5

In allen Pulverproben fanden sich stets unabhängig von den Auslagerungsbedingungen in kleinen Mengen weitere Elemente: Aluminium, Silizium, Molybdän, Kalzium, Lutetium, Titan, Wolfram und Kobalt. Im Lanthanwolframatpulver sind gelegentlich Bariumreiche

Experimentelle Durchführung

Phasen gefunden worden. Diese Verunreinigungen sind stets in lokalen Ansammlungen gefunden worden und waren im restlichen Membranmaterial nicht messbar vorzufinden.

3.2.5 Herstellung der Silikamembranen

Die Rohre bestehen aus einem Al_2O_3 -Substrat der Firma Inopor (IKTS Fraunhofer, Hermsdorf) und besitzen einen Außendurchmesser von 10 mm, einen Innendurchmesser von 7 mm und eine Länge von 500 mm. In der Mitte ist ein 100 mm langer Bereich, der porös (70 nm Porengröße) und somit gasdurchlässig ist. Auf der Innenseite wurde zunächst über Tauchbeschichtung eine mesoporöse Innenschicht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Porendurchmesser von 2 - 3 nm aufgebracht. Anschließend wurde die SiO_2 -Funktionsschicht auf die Zwischenschicht aufgetragen [64].

3.2.6 Synthese der Katalysatoren

Die vier Katalysatoren, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind ebenfalls von Désirée van Holt in Granulatform bereitgestellt worden. Das Molybdänkarbid war kommerziell erhältlich von der Firma *Aldrich*. Der reine Eisenoxiddkatalysator wurde über Kopräzipitation aus einer Lösung von Eisennitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) in deionisiertem Wasser erzeugt. Für die Herstellung der Metallmischoxide $86\text{Fe}14\text{Cr}$ und $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$ mittels Pechini-Synthese wurden Eisen-, Chrom- und Kupfernitrade in Wasser gelöst, nach Zugabe von Zitronensäure und Ethylglykol eingeeengt und anschließend kalziniert.

3.3 Versuchsaufbauten und -durchführung

3.3.1 4-Rohr-Ofen

Dieser Ofen wurde verwendet, um die Proben bei verschiedenen Temperaturen und Gasatmosphären auszulagern (Abbildung 12). Es handelt sich dabei um Aluminiumoxidrohre (*Friatec*, DEGUSSIT AL23, 55 mm Außendurchmesser, 47 mm Innendurchmesser, 1800 mm Länge), die individuell bis 1200 °C beheizt werden können. Der Druck aller verwendeten Gasleitungen wurde zunächst am Druckminderer auf 3 bar gedrosselt. Der Gasfluss kann über Masseflussregler 5850 der Firma Brooks geregelt werden. Sie werden über einen 6-Kanal Flowcomputer (WMR, 4008) gesteuert. Ab den Masseflussreglern ist das Versuchsvolumen am Ende mit einem Gasabzug verbunden und steht somit unter Atmosphärendruck. Die Gase werden durch einen beheizbaren Glaskolben, der mit demineralisiertem Wasser gefüllt ist, geleitet. Das angefeuchtete Gas wird anschließend durch einen Rückflusskühler geleitet, welcher über einen separaten Wasserkreislauf mit Hilfe eines Umlaufthermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Dadurch kann das Gas mit dem angestrebten Wasserdampfgehalt angefeuchtet werden. FactSage-Berechnungen haben ergeben, dass für einen H₂O-Anteil von 51 % am Rückflusskühler eine Temperatur von 82,3 °C und für 9,9 % eine Temperatur von 45,9 °C eingestellt werden muss. Im Anschluss sind alle weiteren Gasleitungen bis zum Ofen auf über 100 °C beheizt, um Wasserkondensation zu unterbinden. Eine Glaskugel mit Gasanschluss ermöglicht es, Gase ohne Anfeuchtung zuzuführen und verteilt schließlich das Gasgemisch an die vier Aluminiumoxidrohre mit den Proben. Im Anschluss wird das Gas wieder zusammengeführt, durch eine Waschflasche geleitet und über einen Abzug abtransportiert. Während der Abkühlphase sind die Versuchsgase, die Wasserkolbenheizung und der Umlaufthermostat abgeschaltet und die Stickstoffspülung eingeschaltet worden.

Experimentelle Durchführung

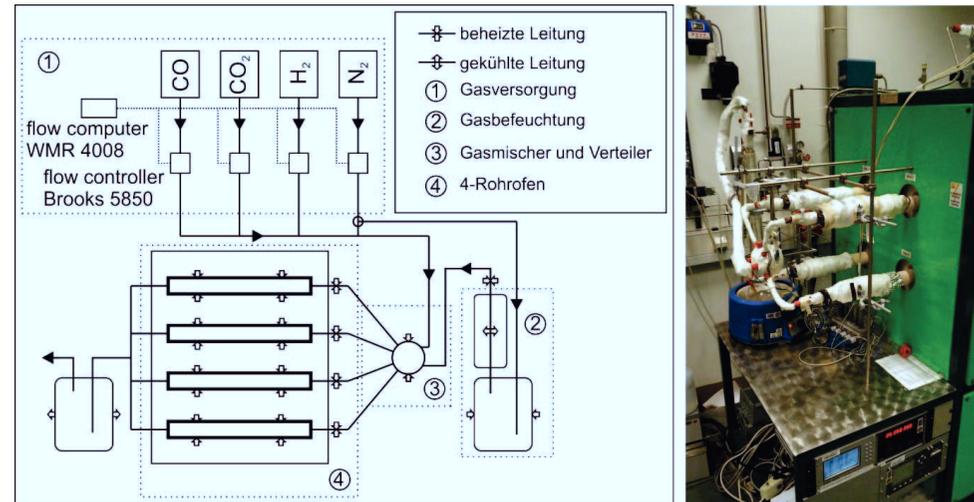


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des 4-Rohrofens für die Auslagerungen und Aufnahme von dem Gaseingang zum 4-Rohr-Ofen

Die Auslagerungen wurden ohne Katalysator vorgenommen. Zudem waren die Probenmengen und damit potentielle Reaktionsmöglichkeiten gering. Daher kann man davon ausgehen, dass es zu keiner rapiden Abreaktion der Gasatmosphäre kam. Der Gasfluss muss somit nicht sehr hoch sein. Für die SYN-Auslagerungen ist ein Gesamtfluss von 100 ml/min gewählt worden. Für die RET-Auslagerungen wurde ein Gesamtfluss von 400 ml/min gewählt, damit der geringe Wasserstofffluss einstellbar war. In Tabelle 8 werden die Gaszusammensetzungen und -flüsse für beide Gasatmosphären aufgelistet.

Tabelle 8: Gaszusammensetzungen und -flüsse die in den Auslagerungsversuchen verwendet werden.

Kraftwerksnahe Zusammensetzung	Bezeichnung	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
vor dem WGS	SYN	15 %	34 %	-	51 %
		15 ml/min	34 ml/min		51 ml/min
nach dem WGS	RET	0,1 %	-	90 %	9,9 %
		0,4 ml/min		360 ml/min	39,6 ml/min

Als Probenbehälter während der Auslagerung werden Aluminiumoxidschiffchen (*Friatec*, DEGUSSIT AL23, 130 mm Länge) verwendet (Abbildung 13). Um Reaktionen der Proben mit

dem Material der Schiffchen zu unterbinden, wird in das Schiffchen ein kleiner Teil des jeweiligen Probenmaterials in Pulverform platziert und darauf anschließend die jeweilige Probe gelegt. Die Proben wurden nach den Auslagerungen gemörsert und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.



Abbildung 13: Aluminiumoxidschiffchen mit Protonenleiter für eine Auslagerung: $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (links), $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ (mitte), $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (rechts)

Es wurden insgesamt drei Auslagerungsreihen durchgeführt:

a) Auslagerung von Pulverproben ohne Verunreinigungen im Gas

Zunächst wurde das Membranmaterial ohne Sintern in Pulverform ausgelagert. Als Zieltemperatur für die vier individuell beheizbaren Rohre wurde 600, 700, 800 und 900 °C eingestellt. Die verwendete Heizrate war 5 K/min und die Verweildauer 72 h. Nach dem Verschließen des Versuchsaufbaus wurde mit Stickstoff gespült. Dies diente einerseits der Kontrolle möglicher Gaslecks als auch der Verminderung des Sauerstoffgehaltes im Versuchsvolumen um Reaktionen mit den im Versuch verwendeten Gasen zu unterbinden. Anschließend wurde das Heizprogramm des Ofens gestartet und der Umlaufthermostat angeschaltet. Dadurch sollten ungewollte Wasserkondensationen vermieden werden. Schließlich wurde die Heizung für den Wasserkolben angeschaltet und die Gase zugeschaltet.

b) Auslagerung von gesinterten Proben mit Verunreinigungen im Gas

Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, können im Brennstoff Spurenstoffe vorkommen, die bei der Vergasung freigesetzt werden. Diese können sowohl mit den Katalysatoren, als

Experimentelle Durchführung

auch mit dem Membranmaterial reagieren und deren Funktion beeinträchtigen. Daher wurde eine Serie von Auslagerungen unter Zugabe von H_2S , HCl , KCl , NaCl , KOH und NaOH durchgeführt. Um auch Oberflächenkondensation und Diffusion von Verunreinigungen in das Membranmaterial zu untersuchen, wurden die Proben nach dem Pressen gesintert. Die Auslagerungen sind jeweils bei 600 °C und 900 °C durchgeführt worden.

c) Auslagerung von Pulverproben mit Verunreinigungen im Gas

Die Materialien wurden auch in Pulverform mit HCl , KCl , NaCl und KOH ausgelagert. Es ist dann keine Querschliffbetrachtung im REM möglich. Dafür erhält man aber eine größere effektive Probenoberfläche, die der Gasatmosphäre ausgesetzt ist. Die Auslagerung wurde nur bei 900 °C durchgeführt, um keinen Überlapp mit Effekten der Karbonatbildung bei niedrigen Temperaturen zu erhalten. Um eine Maximalbelastung des Membranmaterials zu erreichen, wurden die Schiffchen mit den KCl und NaCl -Quellen ebenfalls auf 900 °C geheizt. Dadurch wurde eine größere Konzentration der Alkalien erreicht.

Die Auslagerungen mit Verunreinigungen wurden zunächst mit gesinterten Proben bei 600 °C und 900 °C durchgeführt. Anschließend wurde mit Pulverproben bei 900 °C ausgelagert, wobei KCl , KCl und K_2CO_3 ebenfalls auf 900 °C geheizt wurden. Lediglich NH_4Cl wurde nach wie vor jenseits der Ofenheizung verdampft. In Tabelle 9 sind die über die Gewichtsänderungen ermittelten Konzentrationen der Verunreinigungen aufgelistet.

Tabelle 9: Verunreinigungen errechnet aus den Massedifferenzen vor und nach den Auslagerungen in ppm.

	Gesintert, 600 °C		Gesintert, 900 °C		Pulver, 900 °C	
	SYN	RET	SYN	RET	SYN	RET
HCl	230	20	240	280	310	290
KCl	120	20	4260	1340	4600	3420
NaCl	10	20	2210	2190	2580	2530
KOH	70	10	390	170	550	120
NaOH	0	0	40	10	-	-
H ₂ S	116	-	116	-	-	-

3.3.2 Katalysatormessstand

In diesem Ofenaufbau können Katalysatoren in einem Aluminiumoxidrohr (*Friatec*, DEGUSSIT AL23, 30 mm Außendurchmesser, 25 mm Innendurchmesser, 800 mm Länge) erhitzt werden. Anschließend kann für verschiedene Atmosphären die Wasser-Gas-Shift-Reaktion durchgeführt und die Gase in einem Massenspektrometer analysiert werden. Als Gase stehen Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Argon und Kohlenstoffdioxid zur Verfügung. Der Druck wird zunächst jeweils auf 3 bar reduziert und der Fluss wird anschließend von Masseflussreglern *Massflowcontroller 5850* der Firma *Brooks* geregelt. Die Steuerung der Regler wird mit einem 4-Kanal Flowcomputer (WMR 4000) vorgenommen. Das Versuchsvolumen ist nach den Masseflussreglern mit dem Gasabzug verbunden und steht daher unter Atmosphärendruck. Demineralisiertes Wasser wird über eine Quarzglas Kapillare in den Versuch geleitet. Dazu wird eine Peristaltikpumpe *PD 5201* (*Heidolph Instruments GmbH & Co. KG*) verwendet. Die Quarzkapillare wird innen mit Korundkugeln befüllt, um einen besseren Wärmeübertrag zu gewährleisten und Siedeverzüge zu unterbinden. Das gemessene Wassersignal war danach stabil. Die Katalysatorschüttung wird zwischen zwei Korundschaumplatten, die seitlich mit Quarzwolle ummantelt sind, platziert. Außerhalb des Ofens besteht die Gasleitung aus Glas und wird beheizt. Das Material ist stabil gegenüber aggressiven Gasen wie Schwefelwasserstoff und hat zugleich eine geringe katalytische

Experimentelle Durchführung

Aktivität. Ein Teil des Gases wird über eine Quarzkapillare abgesaugt und zum Massenspektrometer geleitet, während der Rest des Gases wird über eine Waschflasche geleitet. Temperaturänderungen wurden manuell vorgenommen, der Zeitpunkt der Änderung wurde notiert und bei der Auswertung mit der Zeiterfassung des Massenspektrometers korreliert.

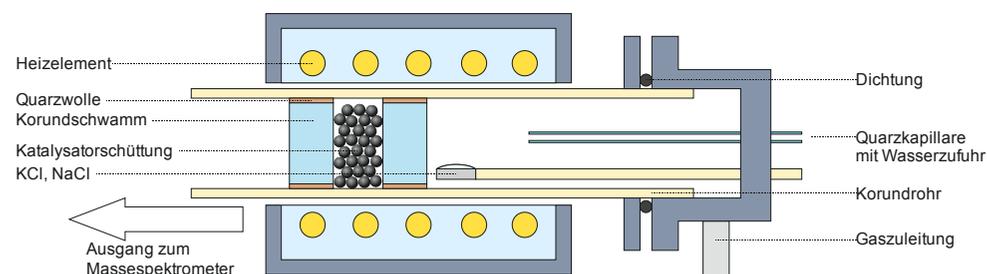


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Katalysatormessstandes

Wie auch bei den anderen Versuchen mit Wassergas-Shift-Atmosphäre wurde die SYN-Gaszusammensetzung (15 % H₂, 34 % CO, 51 % H₂O) verwendet. Der Gesamtgasfluss wurde so hoch wie möglich gewählt. Der Maximalfluss wurde durch die Wasserverdampfung limitiert, welche bei zu hohen Wassermengen nicht mehr in der Glaskapillare sondern im Korundrohr stattfand. Dort verdampfen die Wassertropfen aufgrund geringerer Kontaktfläche in größeren Zeitabständen, was zu unregelmäßigen Signalen im Massenspektrometer führt. In Tabelle 10 sind die Gasanteile in Vol.-% und ml/min angetragen. Der Gesamtfluss beträgt 398 ml/min. Die Länge der Katalysatorschüttungen betrug immer 10 mm, woraus sich ein Schüttungsvolumen von 4,5 ml und eine Raumgeschwindigkeit von etwa 5300 h⁻¹ ergeben.

Tabelle 10: Gaszusammensetzung für die Wassergas-Shift-Reaktion im Katalysatormessstand in Prozent und ml/min

Bezeichnung	H ₂	CO	H ₂ O
SYN	15 %	34 %	51 %
	60 ml/min	135 ml/min	203 ml/min

3.3.3 Wassergas-Shift-Reaktor für planare Membranen

Zudem wurde auch ein Aufbau konzipiert, mit dem planare protonenleitende Membranen getestet werden können. Hierfür wurde der Ofen für den tubulare Membranmessaufbau (Kapitel 3.3.3) in vertikaler Ausrichtung verwendet (Abbildung 15). Für das Reaktionsvolumen des Wassergas-Shifts wird ein dichtes Aluminiumoxidrohr (DEGUSSIT AL23, FRIATEC) mit einem Außendurchmesser von 20 mm und einem Innendurchmesser von 15 mm verwendet. Die Membran wird über ein Glaslot und einen Aluminiumoxidring versiegelt. Das Aluminiumoxidrohr wird in einen Glaskörper aus Quarzglas platziert und außerhalb des Ofens mit Silikondichtungen abgedichtet. Auf das Korundrohr wird von oben ein Aufsatz aufgebracht, der zwei Glaskapillaren eingebaut hat. Eine Glaskapillare fördert Wasser in das Reaktionsvolumen und die andere Kapillare transportiert das Retentat nach dem Wassergas-Shift ab. Sie wird über eine Silikondichtung abgedichtet und ist somit höhenverstellbar. Dies ermöglicht eine Positionierung des Kapillarenendes bis knapp über die Membran.

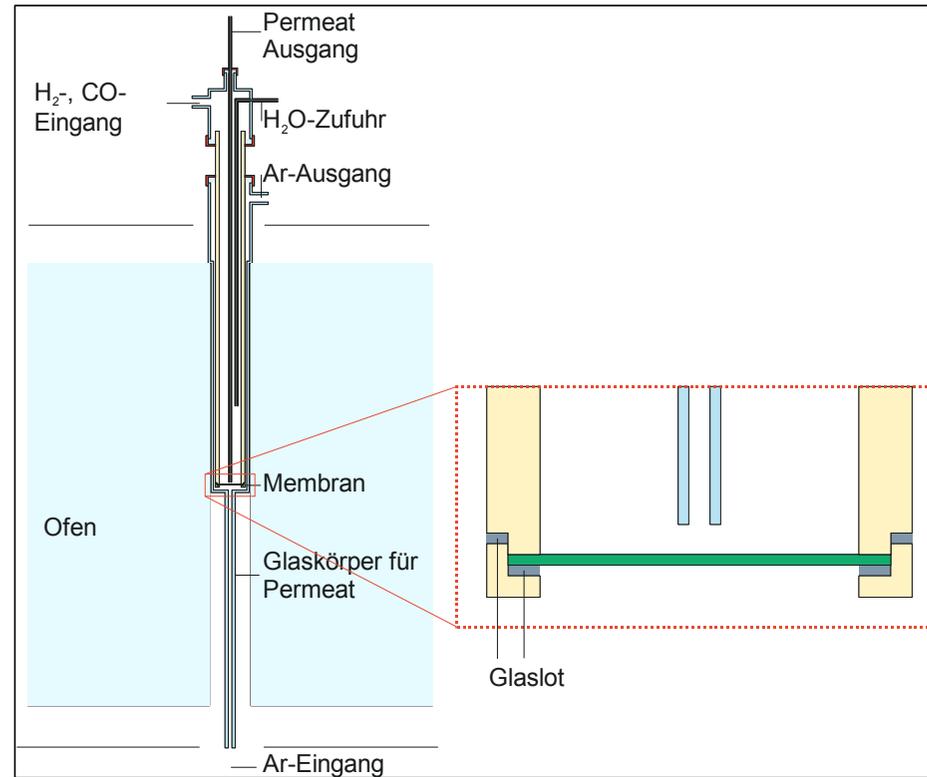


Abbildung 15: Wassergas-Shift-Reaktor für planare Membranen: Ausschnitt zeigt Glaslotdesign für die Membranabdichtung

Eine Problematik von keramischen Membranen ist das Abdichten bei hohen Temperaturen. Für die Silikamembran mit Rohrgeometrie in Kapitel 3.3.4 ist es möglich, aufgrund der Dimensionen des Probenkörpers die Dichtung außerhalb des Ofens nahe Raumtemperatur über Silikondichtungen durchzuführen. Für die protonenleitenden Materialien konnten bisher nur kompakte planare Scheiben produziert werden. Daher ist eine Dichtung nötig, die für die Betriebstemperatur über 600 °C stabil ist.

Vorversuche zur Lotauswahl

Protonenleiter finden auch in Brennstoffzellen bei hohen Temperaturen Anwendung. Die Membran muss dort ebenfalls gasdicht mit den anderen Bauteilen verbunden werden.

Das Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA) des Forschungszentrums Jülich arbeitet im Bereich Verbindungstechnologien und Materialien (VTM) an Glaslotmaterialien, die Verbindungen in solchen Brennstoffzellen ermöglichen. Frau Dr. Groß-Barsnick wählte aufgrund der verwendeten Materialien Lote mit einer Glasmatrix aus dem BaO-CaO-SiO₂-System [76] für Benetzungsversuche aus. Carole Babelot und Arnold Cramer vom ZEA testeten anschließend die Benetzung der Lote auf Aluminiumoxid und gesinterten La_{5,5}WO_{12-δ}-Membranscheiben. Dabei wurden drei verschiedene Variationen des Glaslots verwendet: Das Glaslot als Solches (in Abbildung 16 mit Nummer 3 markiert), das Glaslot mit Aluminiumoxidzugabe (Abbildung 16, Nummer 2) und unter Zugabe von Fasern aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) (Abbildung 16, Nummer 1). Das beste Benetzungsverhalten erhielt man mit dem Glaslot, das mit YSZ-Fasern versetzt war.

Zum Fügen wird das Glaslot zunächst mit 2 K/min bis auf 300 °C geheizt. Nach einer Haltezeit von 30 Minuten wird die Temperatur mit derselben Heizrate auf 850 °C erhöht und 12 Stunden gehalten. Eine längere Haltezeit ist nicht nötig, wirkt sich aber tendenziell positiv auf das Fügeergebnis aus. Anschließend wird die Probe wieder mit 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

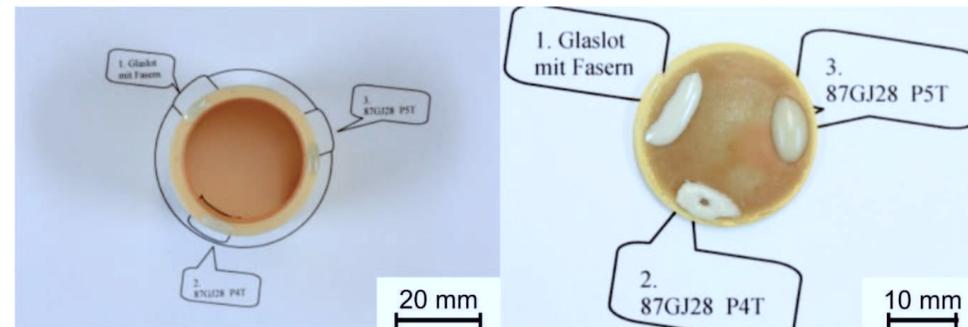


Abbildung 16: Benetzungsversuche mit Aluminiumoxid (links) und gesintertem La_{5,5}WO_{12-δ} (rechts).

Im nächsten Schritt wurde eine Testmembran mit diesem Glaslot in einen Aluminiumoxidring gedichtet. Dafür wurde der Ring mit dem Glaslot ausgekleidet, die Membran eingepasst und mit einem Gewicht von 90 g fixiert (Abbildung 17: a und b). Nach dem Fügen stellt man jedoch bei allen Membranproben Risse auf beiden Seiten fest (Abbildung 17: c und d). Diese Risse sind bei den Benetzungsversuchen und auch bei

Experimentelle Durchführung

vorhergehenden Auslagerungsversuchen mit demselben Material nicht aufgetreten und sind daher keine Folge von innerer Spannung in der Membran selber. Da Membran, Glaslot und Aluminiumoxidrohr über einen großen Temperaturbereich in direktem Kontakt sind, ist wahrscheinlich, dass die Rissbildung Folge von thermischer Spannung zwischen den gefügten Teilen ist. Zudem ist zu vermuten, dass nach dem Erhärten des Lots thermische Spannungen während des Abkühlvorgangs die Membran beschädigt haben.

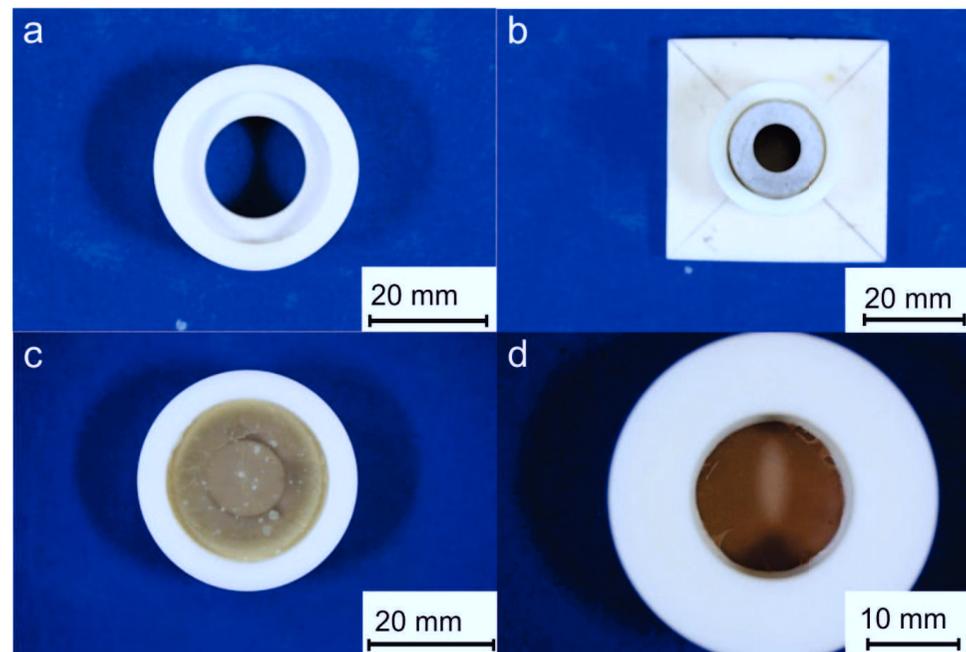


Abbildung 17: Testfügung zwischen $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12}$ -Membran und Al_2O_3 -Ring: a) Ring mit Glaslot b) Ring-Membran mit Aufsatzring für Fixiergewicht c) Membran nach dem Fügen (Aufsicht) d) Membran nach dem Fügen (Untersicht)

Demzufolge wurde für den Wassergas-Shift-Reaktor die Membran nicht in einem separaten Ofen gefügt, sondern in situ im Reaktor ausgehärtet. Die Fügetemperatur von 850 °C liegt in einem Temperaturbereich, in dem XRD-Messungen nach Auslagerungen gezeigt hatten, dass die Karbonatisierung nicht mehr so ausgeprägt war (Kapitel 4.1.2). Daher wurde die Temperatur nach dem Fügen für die darauf folgenden Messungen nicht mehr geändert. Dafür wurden die Aluminiumoxidteile vom ZEA an den Fügeflächen mit dem Glaslot versehen. So konnte ich den Fügeprozess im Ofen ausführen und im Anschluss mit der Messung beginnen.

3.3.4 Aufbau für tubulare Silikamembran

Die Silikamembran besteht aus einem 500 mm langem γ - Al_2O_3 -Träger, welcher in der Mitte einen 100 mm langen Bereich hat, der permselektiv für Wasserstoff ist. Die Firma Prüfer hat hierfür einen speziell kurzen Ofen (Typ ERO 3/30) gebaut, damit die Membranrohre außerhalb des Ofens über Silikondichtungen abgedichtet werden können (Abbildung 18). Für den Abtransport des Permeats wurde ein Glaskörper aus Quarzglas hergestellt, welcher den permeablen Bereich dicht umfassen kann. Über eine Glaskapillare entsteht ein Gasweg, über den das Spülgas das Permeat außerhalb des Membranrohres abtransportieren kann.

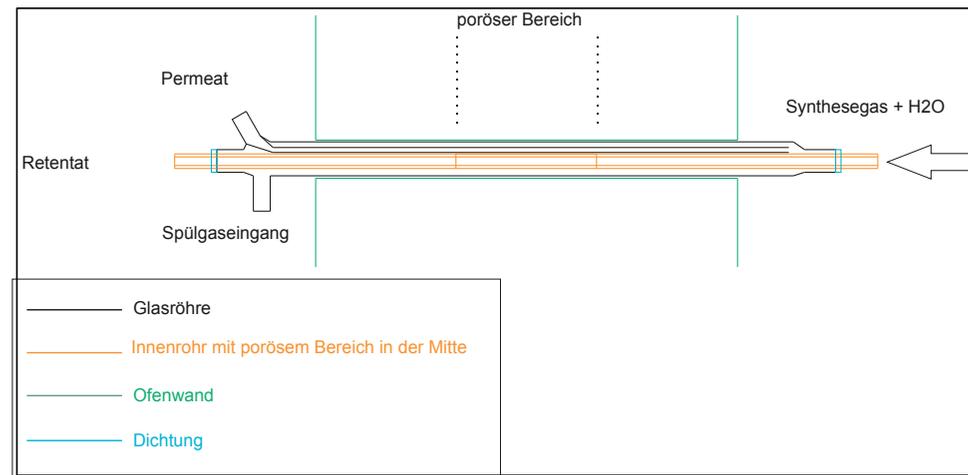


Abbildung 18: Schema des Aufbaus für den tubularen Membranreaktor mit Gaskonfiguration für Wassergas-Shift

Hinter dem Rohrreaktor ist ein beheiztes Glasrohr installiert, welches das Gas zum Massenspektrometer transportiert. Über eine Kombination von 3-Wege-Ventilen kann wahlweise das Retentat oder das Permeat analysiert werden. Die Gase, die zur Verfügung stehen, sind H_2 , CO , CO_2 und Argon. Wasser kann über eine Quarzkapillare mittels Peristaltikpumpe hinzugegeben werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil werden die protonenleitenden Materialien ausgelagert und anschließend per Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Danach wird die Stabilität bzw. Aktivität der Katalysatoren, sowohl für verschiedene Temperaturen, als auch mit Verunreinigungen betrachtet. Anschließend wird eine gefügte Membran in Kombination mit einer Katalysatorschüttung getestet untersucht. Im letzten Teil wird die mikroporöse Silikamembran im trockenen und in wasserdampfhaltiger Atmosphäre getestet.

4.1 Stabilitätsuntersuchungen der protonenleitenden Membranmaterialien

Die untersuchten Membranmaterialien ($\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$) wurden in Kapitel 2.3 ausgewählt und beschrieben. Die Messungen werden für jedes Membranmaterial einzeln vorgestellt. Zunächst werden die XRD-Ergebnisse nach den Auslagerungen in Pulverform unter sauberer Atmosphäre aufgeführt. Daraufhin folgen Auslagerungen von gesinterten Probenkörpern unter Zugabe von Verunreinigungen. Da nur in wenigen EDX-Analysen Fremdmaterial beobachtet wurde, werden nur Aufnahmen gezeigt, in denen Signale der Verunreinigungen gemessen wurden. Im Anschluss werden die entsprechenden Pulverdiffraktogramme dieser Proben aufgeführt. Abschließend folgen die XRD-Analysen von Auslagerungen von Membranmaterial in Pulverform unter Zugabe von Verunreinigungen.

4.1.1 $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als protonenleitendes Membranmaterial

4.1.1.1 Auslagerungen in sauberer Atmosphäre

SYN-Atmosphäre

Man erkennt einen Trend der zunehmenden Degradation mit abnehmender Temperatur (Abbildung 19). Bei der Probe, die bei 600 °C ausgelagert wurde, ist die Hauptphase am geringsten ausgeprägt. Zudem sind Phasen von Ceroxid und Bariumkarbonat zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt die Peakhöhe der ursprünglichen Phase zu.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ weist somit eine bessere Stabilität bei höheren Temperaturen auf. Für einzelne Temperaturen betrachtet, sind Phasenänderungen von Bariumkarbonat etwas stärker ausgeprägt als für die Ceroxidbildung. Vermutlich hat die Wahl der Temperatur einen größeren Einfluss auf die Karbonatbildung als auf Entstehung von Ceroxid.

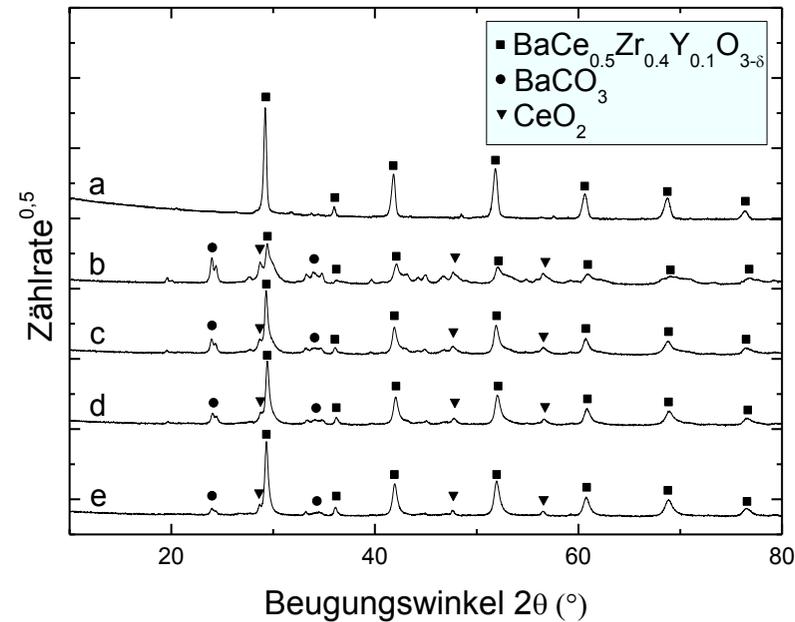


Abbildung 19: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in SYN-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

RET-Atmosphäre

Die Auslagerung mit retentatähnlicher Gaszusammensetzung führt auch zu einer Veränderung der Probenphasen (Abbildung 20). Es ist sowohl die Bildung von Ceroxid, als auch von Bariumkarbonat zu erkennen. Der Peak der ursprünglichen Phase ist für 700 °C nur noch schwach und für 800 °C gar nicht mehr zu sehen. Dafür erhält man aber eine weitere zirkonreiche Bariumzirkonatphase. Das überschüssige Cer führt parallel zu Ceroxidbildung. Verglichen mit der Synthesegasauslagerung, ist das Ceroxidsignal stärker.

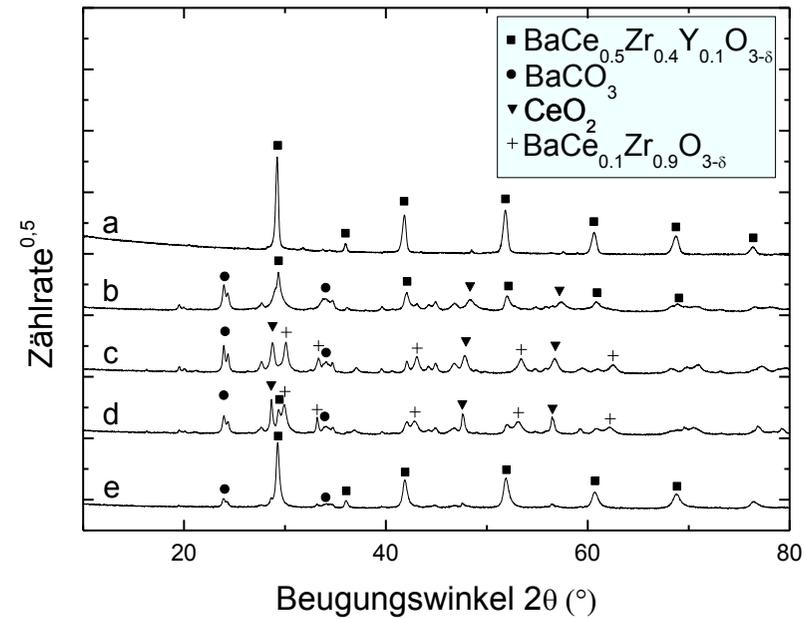


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in RET-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

Diskussion

Wie in Kapitel 2.5 bereits berechnet, ist selbst im Gleichgewicht in RET-Atmosphäre der CO_2 -Anteil immer höher als in SYN-Atmosphäre. Da niedrigere Temperaturen die Wassergas-Shift-Reaktion begünstigen sollte in SYN-Atmosphäre bei 600 °C mehr CO_2 entstehen als bei 900 °C. Leerrohrmessungen an Katalysatoren haben jedoch gezeigt, dass ohne Katalysator erst bei höheren Temperaturen Kohlenstoffdioxid entsteht (siehe Kapitel 4.2). Daher ist zu vermuten, dass bei den Auslagerungen in SYN-Atmosphäre bei 900 °C etwas mehr CO_2 entstand, als bei 600 °C, jedoch weniger als bei RET-Atmosphäre zur Verfügung steht.

Dennoch ist unter beiden Bedingungen Karbonatbildung beobachtet worden. Dies weist darauf hin, dass der Kohlenstoff nicht zwingend in der Form von CO_2 vorhanden sein muss, sondern auch als Kohlenstoffmonoxid Karbonate bilden kann. Die Bildung ist in erster Linie temperaturabhängig und nicht abhängig von der Oxidationszahl des Kohlenstoffs. Obwohl in SYN-Atmosphäre bei niedrigeren Temperaturen weniger CO_2 vorliegen müsste, ist der Karbonatanteil höher als für höhere Temperaturen. Dies liegt daran dass der

Ergebnisse und Diskussion

Zersetzungsdruck von Erdalkal karbonaten mit der Temperatur steigt. Bei höheren Temperaturen sind die Karbonate weniger stabil. In RET-Atmosphäre ist der Anteil an kohlenstoffhaltigen Gasen höher als bei SYN-Atmosphäre. Daher ist in manchen XRD-Messungen von RET-Auslagerungen ein stärkeres Karbonatsignal zu beobachten.

BaCeO_3 ist aufgrund der hohen Protonenlöslichkeit auch anfällig für Wasserdampf. Es kann sich dabei Bariumhydroxid (Ba(OH)_2) bilden [77]. Dieses zersetzt sich bei 600 °C zu Bariumoxid (Schmelzpunkt [78]: 1972 °C) und Wasser. Es wurde aber in keiner charakterisierten Probe Bariumhydroxid oder Bariumoxid detektiert. Es ist zu vermuten, dass die Zirkonstabilisierung der Anfälligkeit gegenüber Wasser entgegenwirkt.

4.1.1.2 Auslagerung in Atmosphären mit Verunreinigungen

EDX-Analysen

Es sind in Verbindung mit den verwendeten Verunreinigungen in erster Linie Chlorsignale beobachtet worden.

HCl

SYN-Atmosphäre

Bei den $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ -Proben konnte sowohl bei 600 °C (Abbildung 21) als auch 900 °C (Abbildung 22) vereinzelt Chlor nachgewiesen werden.

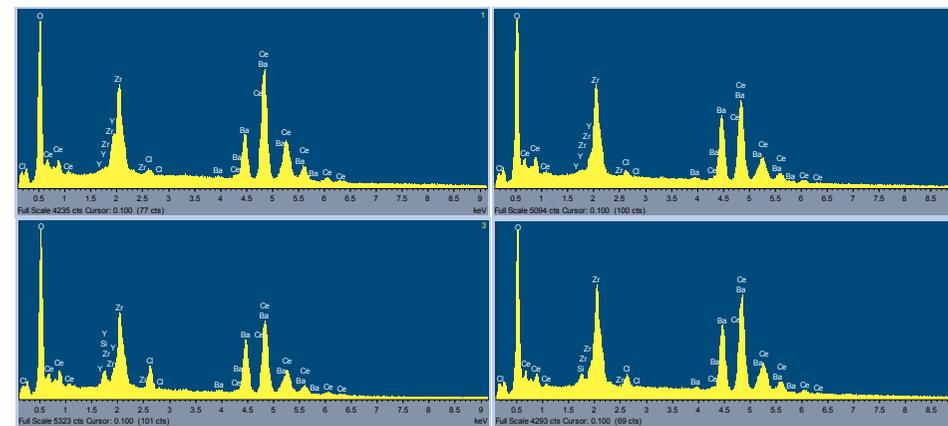
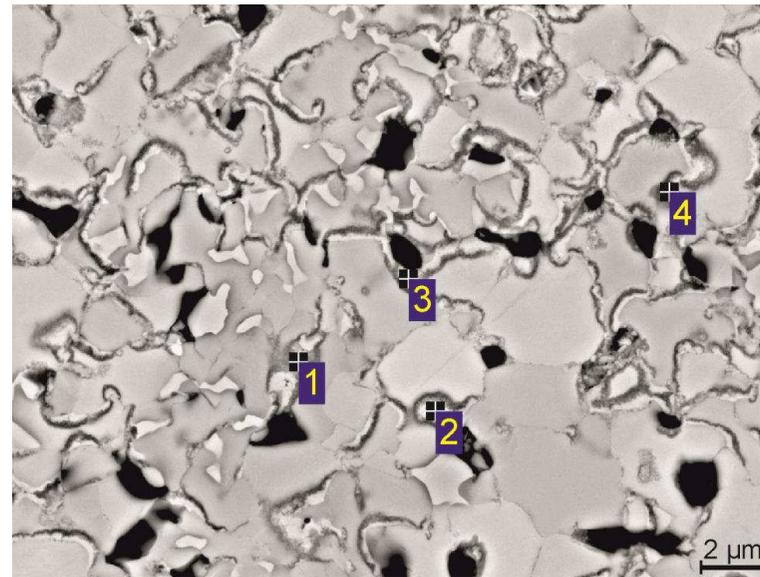


Abbildung 21: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 600 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von HCl. An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Die aufgenommenen Spektren mit Chlorsignalen sind darunter aufgeführt.

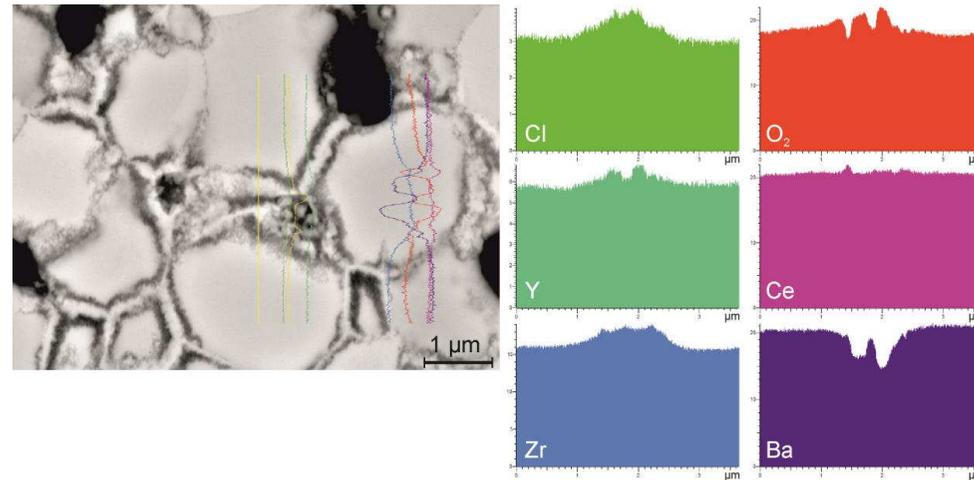


Abbildung 23: Linearer EDX-Scan über eine Korngrenze in $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, das bei 600 °C in SYN-Atmosphäre mit HCl ausgelagert worden ist.

RET-Atmosphäre

In den Randgebieten von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sind Korngrenzen teilweise dunkler, aber nicht im selben Grade wie in der Synthesegasauslagerung. Es konnte kein Chlor beobachtet werden. An einigen Porenrändern wurden Kohlenstoffanteile gemessen, die auf Bariumkarbonat hinweisen. Dies ist ein Hinweis darauf dass, der Kohlenstoff nicht frei in das Material diffundieren kann, sondern dass die Karbonatisierung des Bariums eine Reaktion an der Materialoberfläche ist und von dort in das Material propagiert.

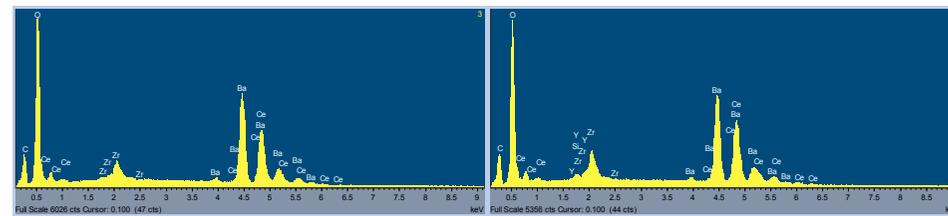
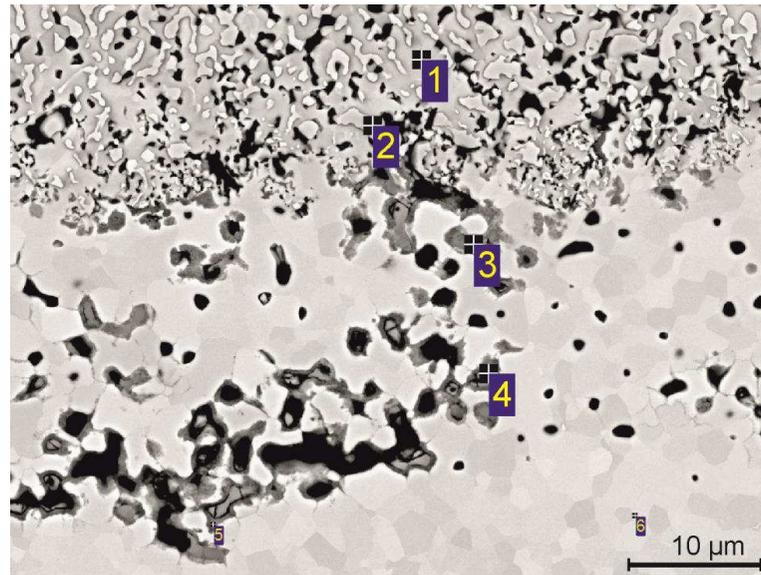


Abbildung 24: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 600 °C in RET-Atmosphäre und Zugabe von HCl. An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Die aufgenommenen Spektren mit Bariumkarbonatsignalen sind darunter aufgeführt.

NaCl

RET-Atmosphäre

In der Retentatmosphäre sieht man bei 600 °C in $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ein Chlorsignal (Abbildung 25).

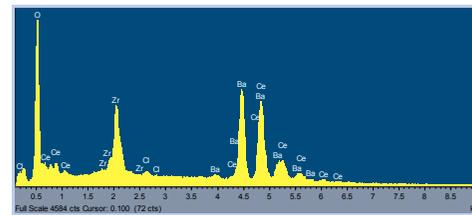
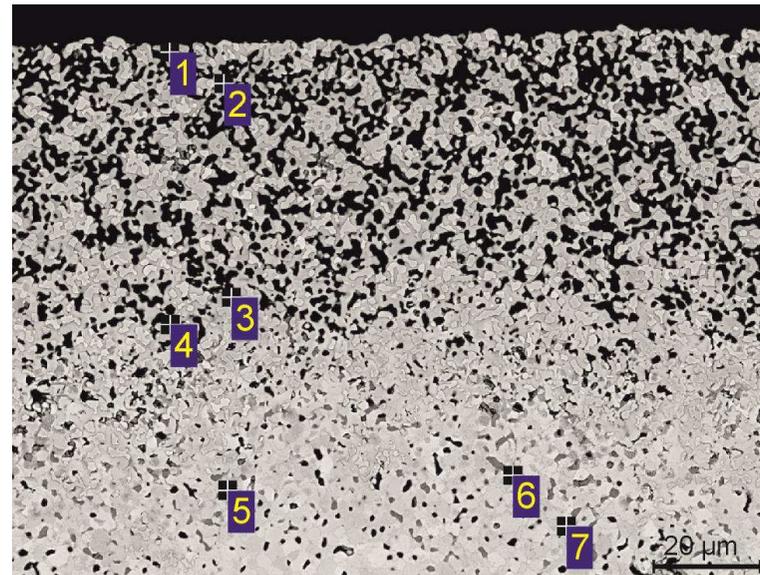


Abbildung 25: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 600 °C in RET-Atmosphäre und Zugabe von NaCl . An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Das aufgenommene Spektrum mit Chlorsignalen ist darunter aufgeführt.

Um diesen Bereich wurde ein EDX-mapping durchgeführt (siehe Abbildung 26). Die Verteilung der Elemente wird über eine Grauskala sichtbar gemacht. Hellere Bildpunkte weisen auf erhöhte Konzentrationen hin. Man erkennt ein schwaches Chlorsignal über einen Großteil der Probe hinweg. Die Signalfluktuations finden keine Übereinstimmung mit Konzentrationsgradienten der anderen Elemente. Man erkennt das poröse Randgebiet des Probenkörpers, im Bild oben, an den zunehmenden Konzentrationsschwankungen. Die Chlorkonzentration ist dort geringer. Dies weist darauf hin, dass das Chlor in das Material diffundieren kann und nicht in erster Linie mit der Oberfläche reagiert.

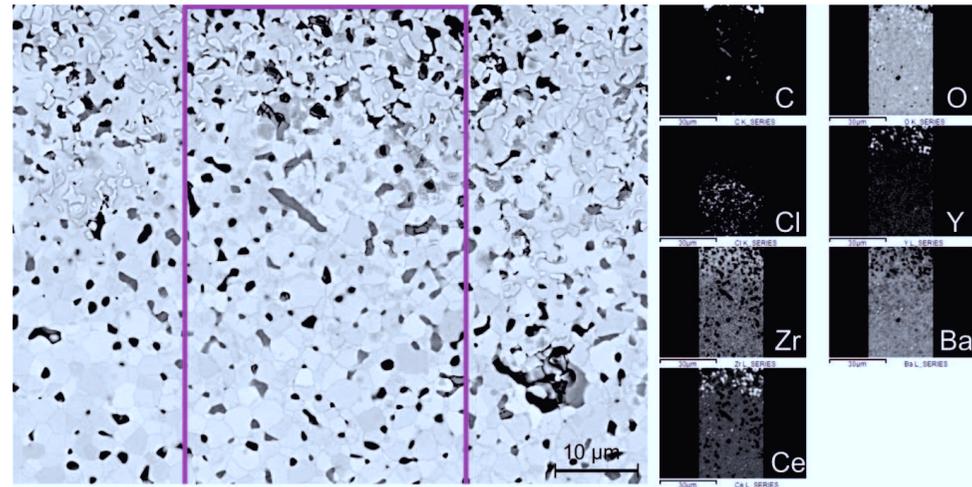


Abbildung 26: EDX-mapping von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 600 °C in RET-Atmosphäre und Zugabe von NaCl.

KOH

RET-Atmosphäre

Die EDX-Messungen in diesen Auslagerungen weisen ebenfalls kein Kalium auf. Die $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ -Proben haben im REM-Bild eine dunklere Färbung. Bei den Proben der 600 °C Auslagerung sind diese durchgängige Linien, bei 900 °C handelt es sich um fleckenhafte Verfärbungen (Abbildung 27). EDX-Messungen an genau diesen Punkten weisen jedoch keine Änderung von der üblichen Probenstöchiometrie auf. Unabhängig von den Korngrenzen sind lediglich Körner mit sehr yttriumreichen Phasen zu beobachten.

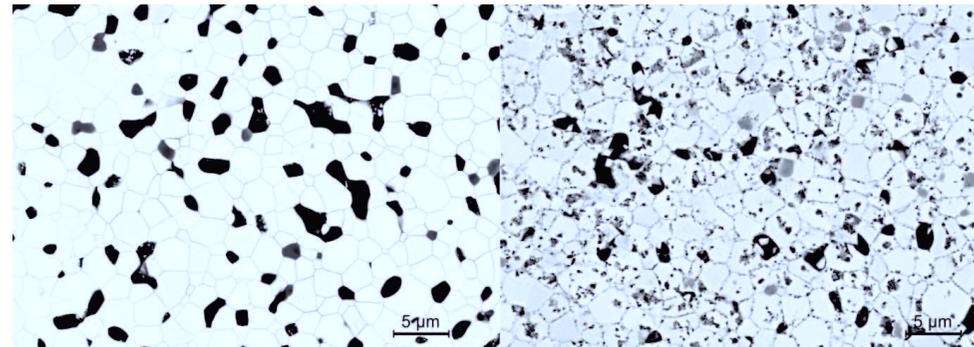


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerungen mit KOH in RET-Atmosphäre bei 600 °C (links) und 900 °C (rechts).

NaOH

SYN-Atmosphäre

Auch hier sind lediglich in $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach der Auslagerung bei 900 °C Spuren von Natrium zu finden (Abbildung 28).

RET-Atmosphäre

In Verbindung mit RET-Atmosphäre konnten unter NaOH-Verunreinigung keine Veränderungen in den EDX-Messungen beobachtet werden.

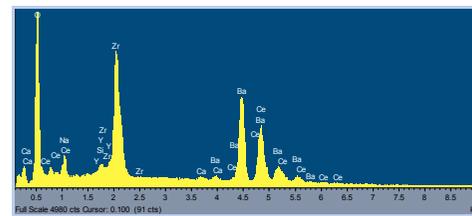
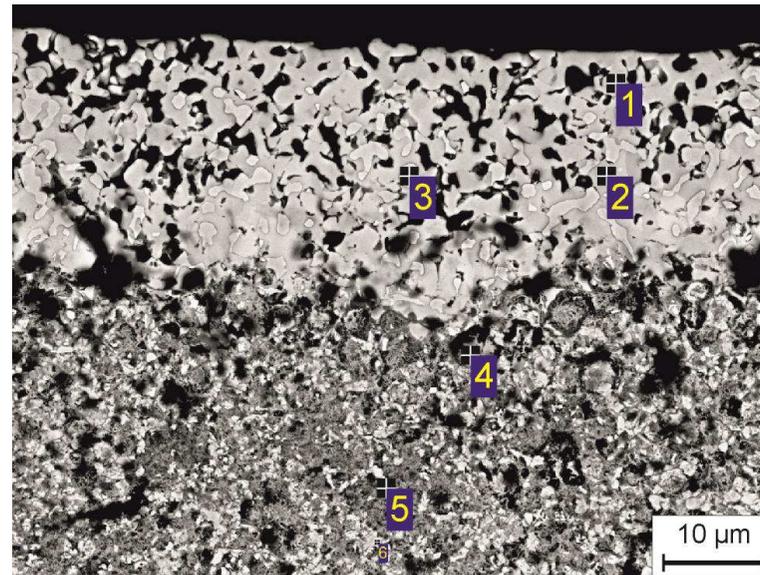


Abbildung 28: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von NaOH. An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Das aufgenommene Spektrum mit Natriumsignalen an Punkt 5 ist darunter aufgeführt.

XRD-Analyse

Es konnten im EDX kaum signifikante Mengen von den verwendeten Verunreinigungen beobachtet werden. Um zu überprüfen, ob es zu Phasenänderungen, unentdeckten Kondensationen oder Ansammlungen gekommen ist, wurden die restlichen Stücke der Probenkörper (etwa 7/8 der Pellets) in einem Mörser gemahlen und mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert.

Die XRD-Messungen zeigen Phasenveränderungen auf, jedoch nicht im Zusammenhang mit den verwendeten Verunreinigungen.

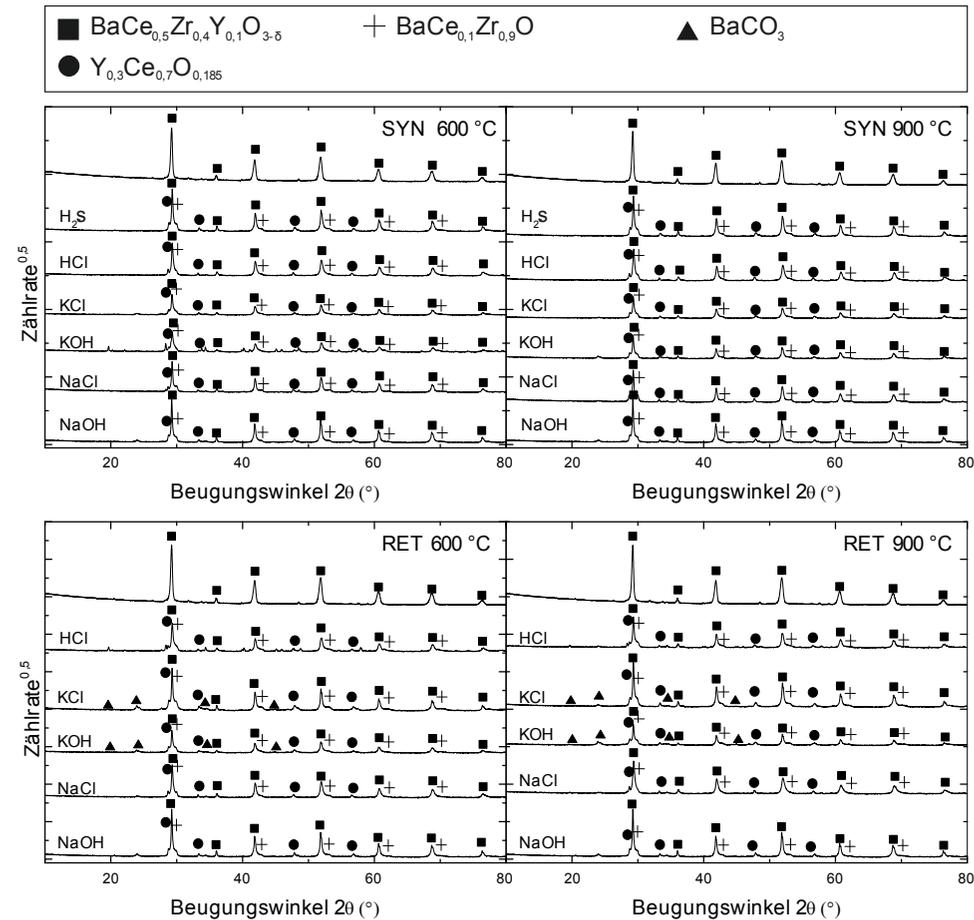


Abbildung 29: XRD-Messungen von gesintertem $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ausgelagert in SYN- (oben) und RET-Atmosphäre (unten) mit Verunreinigungen: 600 °C (links) und 900 °C (rechts).

Im Gegensatz zu den Auslagerungen in Pulverform ist hier nahezu kein Bariumcarbonat vorzufinden (Abbildung 29). Es kommt zur Bildung einer zirkonreichen Phase, die an der rechten Schulter der Hauptphase zu erkennen ist. Der Überschuss an Yttrium und Cer bildet entsprechend ein separates Oxid. Im Diffraktogramm ist dieses an der linken Schulter der Hauptphase zu erkennen. In keiner der XRD-Messungen konnte eine Phase in Zusammenhang mit den verwendeten Verunreinigungen beobachtet werden.

4.1.1.3 Auslagerungen in Pulverform mit Verunreinigungen

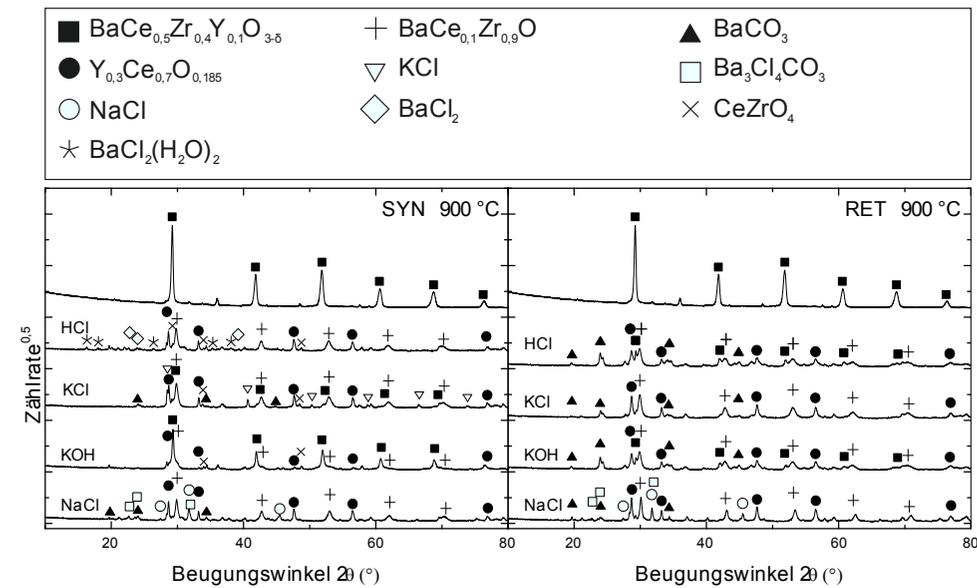


Abbildung 30: XRD-Messungen von $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ in Pulverform ausgelagert in SYN- (links) und RET- Atmosphäre (rechts) mit Verunreinigungen: HCl, KCl, KOH, NaCl.

HCl

Synthesegas

Die ursprüngliche Phase ist nicht mehr vorhanden. Stattdessen bildet sich ein stark zirkonreiches Bariumzirkonat. Die zweite Phase ist entsprechend ein cer- und yttriumreiches Oxid. Die Gitterparameter von Cer, Yttrium und Zirkon sind hier sehr ähnlich, weshalb eine genaue Bestimmung der Stöchiometrie des Oxids nicht möglich ist. Das Chlor aus dem Chlorwasserstoff reagiert mit Barium und bildet sowohl Bariumchlorid als auch Bariumchlorid-dihydrat aufgrund der wasserreichen Atmosphäre (51 vol-%). Letztlich finden sich noch die Linien von Yttriumoxid, welches nicht mehr zu den beiden Hauptphasen beiträgt.

Retentat

Im Gegensatz zur Synthesegasauslagerung haben hier sich keine Bariumchloride dafür aber eine signifikante Menge Bariumkarbonat gebildet. Die ursprüngliche $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ -Phase ist noch klar vorhanden, jedoch nicht mehr als Hauptphase. Es entstand jedoch auch wieder ein zirkonreiches Bariumzirkonat und entsprechend dazu ein Cer-Yttriumoxid.

KCl**Synthesegas**

Wie bei allen anderen Auslagerungen entsteht wieder primär ein zirkonreiches Bariumzirkonat zusammen mit dem Yttrium-Cer-Mischoxid und reinem Yttriumoxid. Im Gegensatz zur HCl-Auslagerung ist jedoch kein Bariumchlorid zu beobachten. Kaliumchlorid ist lediglich an der Probe kondensiert, hat aber nicht damit reagiert. Stattdessen hat sich Bariumkarbonat gebildet. Die ursprüngliche Phase ist noch schwach zu erkennen.

Retentat

Es entstand wieder das zirkonreiche Bariumzirkonat und Yttrium-Ceroxid. Es bildet sich auch wieder Bariumkarbonat, jedoch nicht in dem Maße wie in der HCl-Auslagerung. Die Phase des ursprünglichen Materials ist nicht mehr erkennbar. Die letzte Phase ist nicht klar zuweisbar. Die XRD-Datenbank findet primär Übereinstimmung mit den Linien von CeZrO_4 , die Linien ähneln jedoch auch sehr denen von Yttriumoxid, welches man üblicherweise in den anderen Proben findet.

Im Zusammenhang mit KCl sind keine Phasenänderungen zu erkennen.

KOH**Synthesegas**

Es haben sich kleine Mengen Bariumkarbonat gebildet. Ansonsten war nur die Phase von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zu erkennen.

Ergebnisse und Diskussion

Retentat

Es sind wieder primär die Linien von $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9})\text{O}_3$ und $\text{Y}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_{1,85}$ vertreten. Die ursprüngliche Phase liegt noch schwach vor, aber es kam zu einer starken Karbonatbildung. Im Zusammenhang mit Kaliumhydroxid sind keine Phasen zu beobachten.

NaCl

Synthesegas

Es hat sich ein Bariumzirkonat gebildet, welches so cerarm ist, dass die Linien eher mit dem von reinem BaZrO_3 übereinstimmen. Analog hat sich wieder Yttrium-Ceroxid gebildet. Das Barium reagierte zudem einerseits zu Bariumkarbonat und zu Bariumchloridkarbonat. Der Großteil des Natriumchlorids kondensierte jedoch an der Probe.

Retentat

Nach der Auslagerung ist die ursprüngliche Phase nicht mehr zu erkennen. Die Hauptphase besteht zum einen aus BaZrO_3 (möglicherweise mit kleinen Restmengen Cer) und zum anderen aus einem Cer-Yttriumoxid. Die Natriumchloridzugabe während der Auslagerung führte zur Bildung von Bariumchloridkarbonat. Zudem kann man im Diagramm Bariumkarbonat und Natriumchlorid erkennen.

Diskussion

Verglichen mit den Auslagerungen der gesinterten Proben, sind bei den Auslagerungen der Pulverproben mit Verunreinigungen mehr Fremdphasen zu erkennen. Man kann zunächst auch wieder Karbonatisierung des Bariums erkennen. Hierbei scheint es einen Unterschied zwischen der CO- und der CO₂-haltigen Atmosphäre zu geben. Unter RET-Atmosphäre ist der Anteil des Karbonats größer. In Kapitel 2.5 hatten *FactSage*-Berechnungen gezeigt dass für alle Temperaturen der CO₂-Anteil und der Sauerstoffpartialdruck in RET-Atmosphäre größer sind. Die Gaszusammensetzung liefert somit sowohl mehr Kohlenstoff als auch Sauerstoff, welches beides für die Bildung von BaCO_3 nötig ist. Daher kann es besser mit Barium reagieren.

Es sind keine Reaktionen mit Kalium und Natrium zu erkennen. Keine der Kaliumverbindungen hatte einen Einfluss auf das Bariumzirkonat. Chlor hingegen reagierte oft mit Barium. Die HCl-Auslagerung hat nur in Verbindung mit der SYN-Atmosphäre mit den Proben reagiert. Es entstand in kleineren Mengen BaCl_2 , aber in erster Linie $\text{BaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, was auf die große Wassermenge zurückzuführen ist. Wang et al. haben 2013 $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ mit Cl dotiert, um dieses zu stabilisieren [79]. Dafür wurden bei der Synthese 5 Mol-% des chemischen Ausgangsstoffs, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, durch BaCl_2 ersetzt. Das Material war stabiler gegen Karbonatisierung in Luftatmosphäre mit 300 ppm CO_2 als das undotierte Referenzmaterial, ohne signifikant an elektrischer Leitfähigkeit und Protonenpermeation zu verlieren. Das Chlor lag jedoch nicht als BaCl_2 vor, sondern ersetzte Sauerstoff in der Perowskitstruktur. In den hier ausgeführten Auslagerungen jedoch konnte BaCl_2 nachgewiesen werden. In dieser Form scheint es nicht stabilisierend zu wirken, da parallel $\text{BaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ entstand. Zudem bildete sich bei beiden NaCl-haltigen Auslagerungen Bariumchlorkarbonat, welches auf eine mögliche Karbonatisierung von chlorhaltigen Bariumverbindungen hinweist. $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ reagiert eher mit NaCl als mit KCl. In beiden Fällen kommt es zu Kondensationen an den Pulverproben. Während in der NaCl-Auslagerung für beide Atmosphären zu Reaktionen mit dem Probenmaterial kommt, ist in den KCl-Auslagerungen keine Fremdphase mit Kalium oder Chlor zu beobachten.

4.1.2 $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ als protonenleitendes Membranmaterial

4.1.2.1 Auslagerung in sauberer Atmosphäre

SYN-Atmosphäre

Die Auslagerungen von Lanthanwolframat zeigen ebenfalls eine temperaturabhängige Bildung von neuen Phasen (Abbildung 31). In SYN-Atmosphäre ist für 600 °C und 700 °C die ursprüngliche Phase nicht mehr sichtbar. Stattdessen findet sich primär Karbonat und sekundär eine wolframreiche Phase. Das gemessene Diffraktogramm stimmt bei dem Vergleich mit der Datenbank am ehesten mit $\text{La}_2\text{W}_{1,3}\text{O}_{6,8}$ überein.

Ergebnisse und Diskussion

Ab 800 °C ist neben dem Karbonat auch wieder die ursprüngliche Phase zu erkennen. Der Anteil der Nebenphasen ist aber noch vergleichsweise groß. Die 900 °C Probe weist keine nennenswerten Karbonatphasen auf. Die $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ Phase ist sehr ausgeprägt und vergleichbar mit dem Phasenbild vor der Auslagerung. Als Sekundärphase bildet sich hier Lanthanhydroxid $\text{La}(\text{OH})_3$. Dies ist vermutlich auf den hohen Wassergehalt der Gasatmosphäre zurückzuführen.

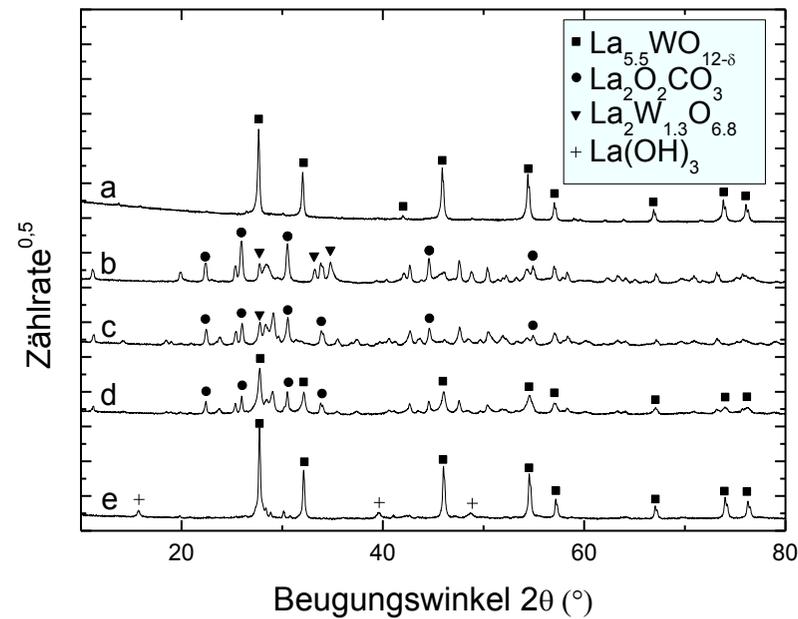


Abbildung 31: Pulverdiffraktogramm von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach Auslagerung in SYN-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

RET-Atmosphäre

Die Ergebnisse unter retentatähnlichen Bedingungen weisen ähnliche Tendenzen auf (Abbildung 32). Auch hier ist die ursprüngliche Hauptphase für 600 °C und 700 °C nicht mehr zu erkennen. Es bilden sich auch hierbei parallel ein Karbonat ($\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$) und eine wolframreichere Phase.

Bei 800 °C kann man die ursprüngliche Phase in niedrigerer Intensität erkennen, jedoch anders als bei der Auslagerung unter SYN-Atmosphäre ohne signifikante Nebenphasen. Die

Messung bei 900 °C zeigt in erster Linie die ursprüngliche $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ Phase und als Nebenphase Lanthanoxid.

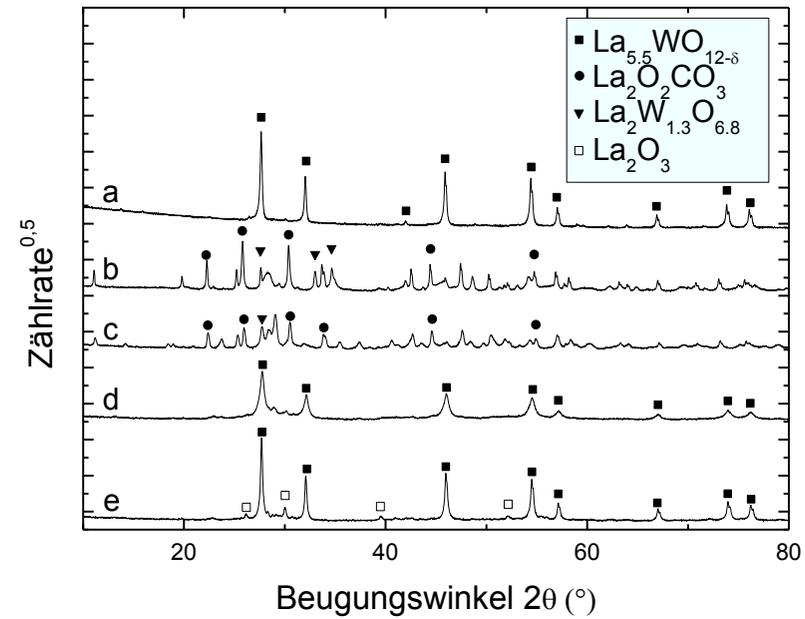


Abbildung 32: Pulverdiffraktogramm von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach Auslagerung in RET-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

Diskussion

Magrasó et al. haben die Kristallphasen von Lanthanwolframatverbindungen für verschiedene La:W-Verhältnisse zwischen 5,3 bis 5,7 bei einer Temperatur von 1500 °C untersucht. Es wurde beobachtet, dass bei größeren Verhältnissen La_2O_3 und bei geringeren Verhältnissen $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ausgeschieden wurde [80]. Bei geringeren Temperaturen scheint sich dieser Bereich zur wolframreichen Seite zu bewegen.

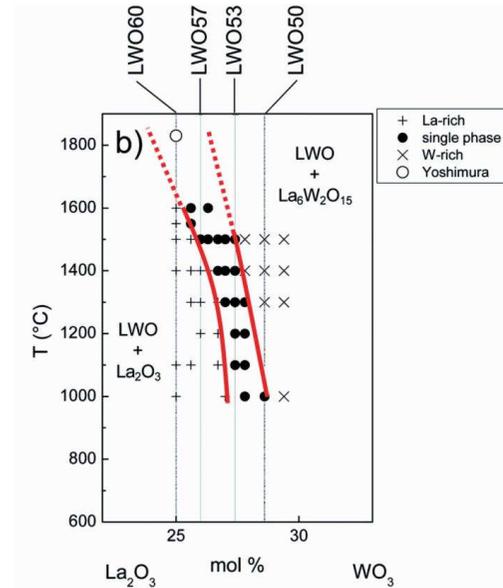


Abbildung 33: Von Magrasó et al. überarbeitetes La₂O₃-WO₃ Phasendiagramm mit extrapolierten Linien [81]

Da sich die Auslagerungen in einem Temperaturbereich von 600 – 900 °C bewegen, liegt man im Phasendiagramm (Abbildung 33) in einem Bereich, in dem Lanthanwolframat dazu neigt, La₂O₃ auszuscheiden. Dies deckt sich mit dem Lanthanoxidsignal, das man in RET-Atmosphäre bei 900 °C beobachten kann. La₂O₃ ist zudem hygroskopisch und bildet in einer wasserreichen Atmosphäre La(OH)₃. Nach der Auslagerung von Lanthanwolframat in SYN-Atmosphäre kann man im XRD eine kleine Menge Lanthanhydroxid nachweisen. Hier ist vermutlich wie in der RET-Auslagerung La₂O₃ entstanden, welches sich in der 51 Vol.-% H₂O-haltigen Atmosphäre zu La(OH)₃ umgewandelt hat.

4.1.2.2 Auslagerung in Atmosphären mit Verunreinigungen

EDX-Analysen

Nur in wenigen Fällen ist im Zusammenhang mit den Verunreinigungen Fremdmaterial im Probenmaterial gefunden worden. Diese einzelnen Fälle werden im Folgenden aufgelistet und beschrieben.

NaCl**SYN-Atmosphäre**

In beiden Bariumzirkonaten haben die EDX-Messungen weder Natrium noch Chlor nachweisen können. In der Lanthanwolframatprobe bei 900 °C ist am Probenrand ein siliziumreicher (15 atom-%) Bereich mit einem Natriumsignal gefunden worden (Abbildung 34). Alle weiteren Messungen ergaben jedoch die übliche Probenstöchiometrie ohne nachweisbarem Natrium.

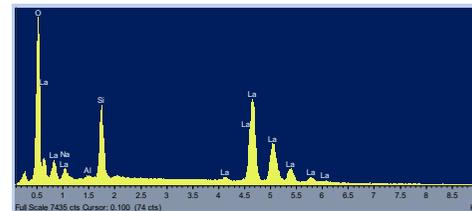


Abbildung 34: REM-Aufnahme von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von NaCl. An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Die aufgenommenen Spektren mit Natrium in einer Siliziumverunreinigung sind darunter aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

H₂S

SYN-Atmosphäre

In den Bariumzirkonaten konnten keine Schwefelanteile beobachtet werden. Bei 900 °C in Lanthanwolframat sind an zwei Punkten im Randgebiet Bereiche gemessen worden, die auf Schwefel hindeuten (Abbildung 35). Der Überlapp mit dem Molybdänsignal lässt eine genauere Quantifizierung nicht zu.

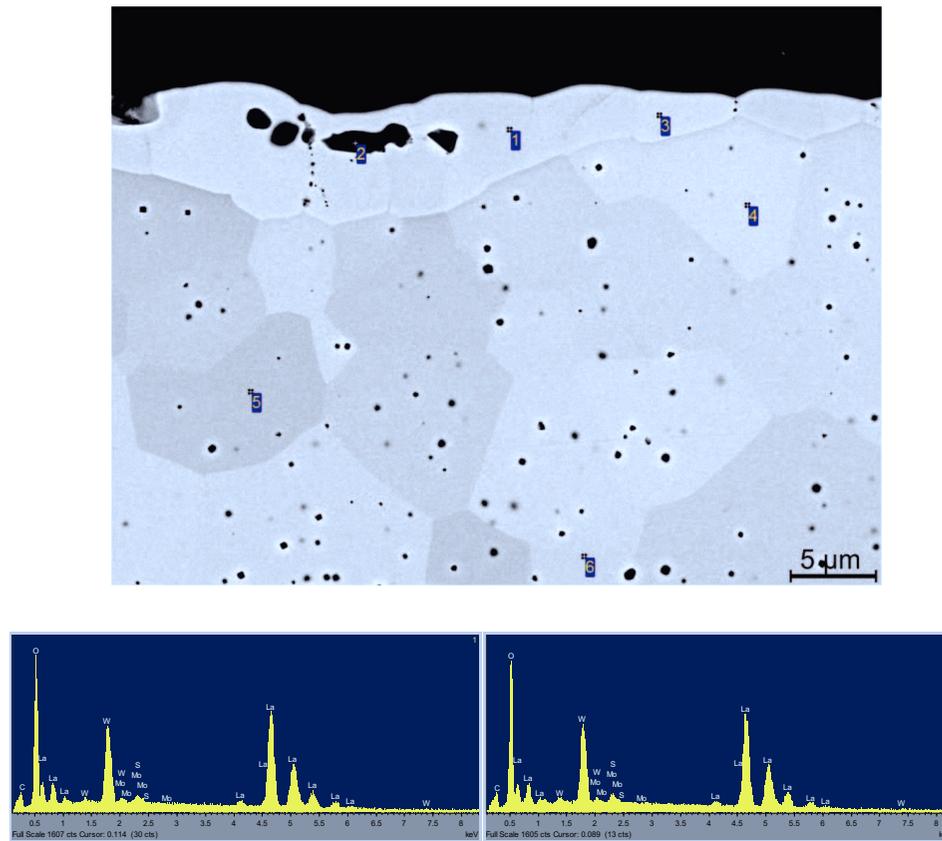


Abbildung 35: REM-Aufnahme von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von H_2S . An den markierten Punkten sind EDX-Messungen durchgeführt worden. Die aufgenommenen Spektren mit Schwefelsignalen sind darunter aufgeführt.

XRD-Analyse

Für das Lanthanwolframat (Abbildung 36) sind auch keine neuen Kristallphasen zu verzeichnen. Es sind nur Peaks von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12,5}$ zu erkennen.

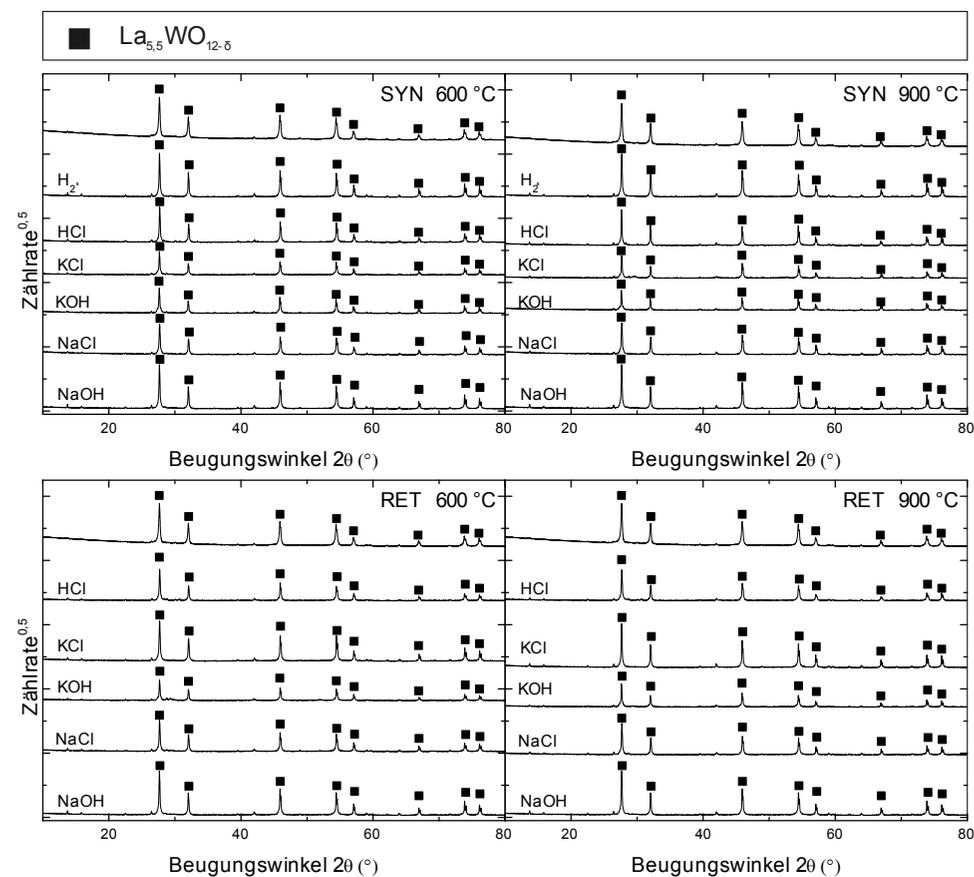


Abbildung 36: XRD-Messungen von gesintertem $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12,5}$ (■) ausgelagert in SYN- und RET-Atmosphäre mit Verunreinigungen: 600 °C (links) und 900 °C (rechts).

4.1.2.3 Auslagerungen in Pulverform mit Verunreinigungen

HCl

Synthesegas

In der wasserreichen Synthesegasatmosphäre kam es zur Bildung von Lanthanhydroxid. $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ist nach wie vor die Hauptphase. Es sind keine Auswirkungen von Chlorwasserstoff zu erkennen.

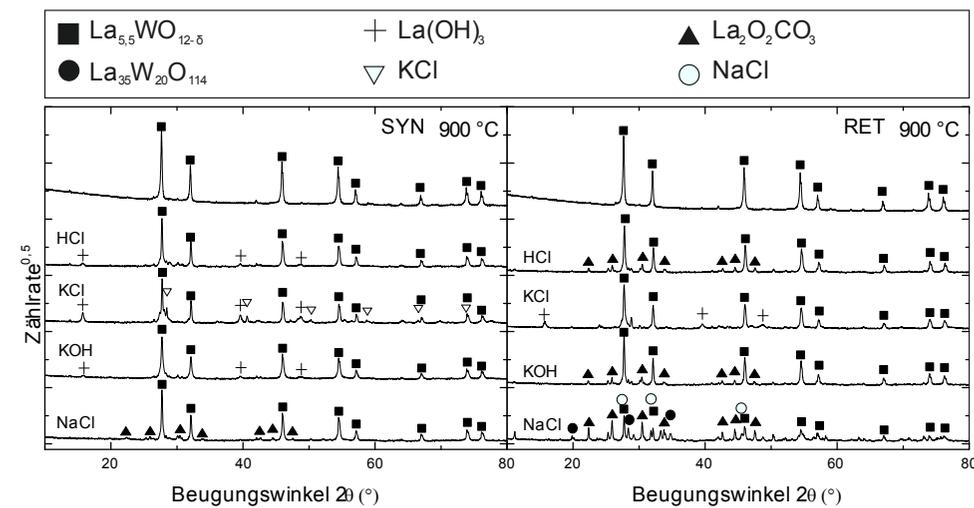


Abbildung 37: XRD-Messungen von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ in Pulverform ausgelagert in SYN- (links) und RET-Atmosphäre (rechts) mit Verunreinigungen: HCl, KCl, KOH, NaCl.

Retentat

In der Retentatauslagerung ist es lediglich zur Bildung von Lanthankarbonat gekommen. Die ursprüngliche Phase ist größtenteils erhalten. Es sind keine Phasenänderungen im Zusammenhang mit Chlorwasserstoff zu beobachten.

KCl

Synthesegas

Die ursprüngliche $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Phase blieb größtenteils erhalten. Auch bei dieser Auslagerung bildet sich teilweise Lanthanhydroxid. Man erkennt hier zudem noch die Linien von Kaliumchlorid. Es sind jedoch keine Phasen zu erkennen, die auf eine Reaktion des Membranmaterials mit der Verunreinigung schließen lassen.

Retentat

Die Hauptphase ist nach wie vor $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Es sind keine Anzeichen von Karbonatisierung oder Kaliumchlorid zu erkennen. Es finden sich jedoch deutlich die Linien von Lanthanhydroxid.

KOH

Synthesegas

Wie auch bei der HCl- und KCl-haltigen Auslagerung kommt es zur Lanthanhydroxidbildung, jedoch nicht im selben Ausmaß.

Retentat

Es kam hier zur Bildung von Kaliumkarbonat, aber keine Verbindungen im Zusammenhang mit Kaliumhydroxid. $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ war nach wie vor die Hauptphase.

NaCl

Synthesegas

Es kam teilweise zur Bildung von Lanthankarbonat, es sind jedoch sonst keine weiteren Phasenänderungen zu erkennen.

Retentat

NaCl ist an der Probe kondensiert, hat jedoch nicht mit dem Membranmaterial reagiert. Man kann eine ungewöhnlich hohe Menge Lanthankarbonat erkennen. Aufgrund des Wolframüberschusses kam es darauffolgend zur Bildung einer wolframreichen, hexagonalen Kristallphase.

Diskussion

Von den in Atmosphären mit Verunreinigungen untersuchten Protonenleitern erwies sich Lanthanwolframat als das stabilste Material. Die Signale in den EDX-Untersuchungen sind auf Verunreinigung bei der Probenpräparation zurückzuführen oder nahe der Intensität des Untergrundes. Die gesinterten Proben zeigen auch bei 600 °C keine Anzeichen von Karbonatisierung. Dies ist vermutlich auf den vergleichbar dichten Sinterkörper mit geringer Porosität zurückzuführen. Einflüsse von Verunreinigungen konnten jedoch auch nicht bei den Pulverproben festgestellt werden. Man kann daraus schlussfolgern, dass Lanthanwolframat sehr stabil gegenüber Verunreinigungen ist, jedoch zu Karbonatbildung bei niedrigen Temperaturen und Lanthanoxid, bzw. -hydroxidbildung bei Temperaturen ab 900 °C neigt. Diese Phasenbildungen sind jedoch nicht bei gesinterten Körpern vorzufinden. Vermutlich würde man Karbonatbildung bei Auslagerungen über weit längere Zeiträume beobachten.

4.1.3 BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} als protonenleitendes Membranmaterial

Im Rahmen der Auslagerung der zirkonreichen Bariumzirkonate wurde sowohl bei BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} als auch BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} ausgelagert. Die Nickeldotierung soll die elektrische Leitfähigkeit des Materials erhöhen. Um zu testen, ob die Nickeldotierung einen erheblichen Einfluss auf die Materialstabilität hat, wurden beide Materialien ausgelagert.

SYN-Atmosphäre

Wie bereits in den Diffraktogrammen von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zu sehen war, begünstigen die Auslagerungsbedingungen Zusammensetzungen mit niedrigerem Cer- und höherem Zirkongehalt (Abbildung 19). Entsprechend kann man bei $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ unabhängig von der Temperatur keine signifikanten Änderungen der Hauptphase erkennen (Abbildung 38). Es bildet sich jedoch nach wie vor, jedoch in sehr geringerem Umfang, Bariumkarbonat bei allen Temperaturen.

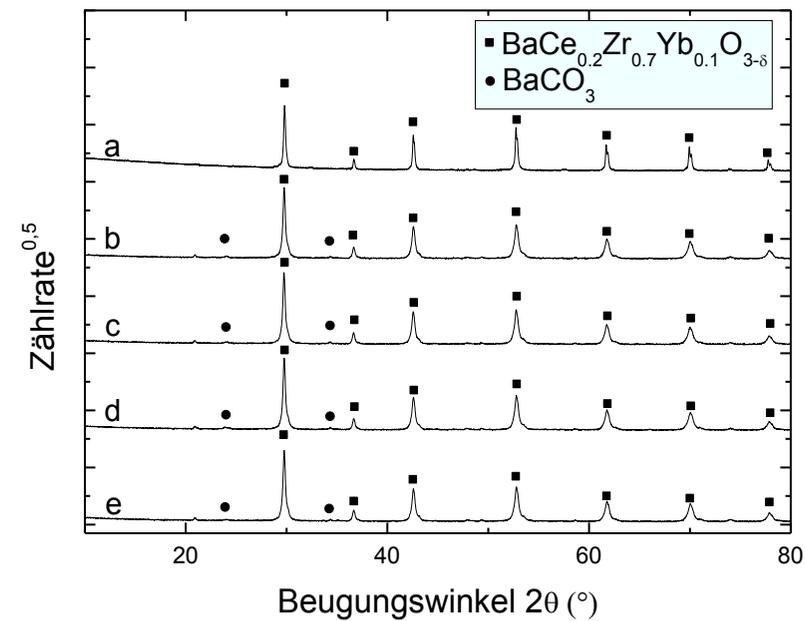


Abbildung 38: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in SYN-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

RET-Atmosphäre

Die XRD-Diagramme der Auslagerung mit Retentat-Atmosphäre unterscheiden sich nicht merklich von denjenigen der SYN-Atmosphäre (Abbildung 39). Die Hauptphase bleibt weitestgehend unverändert und man erkennt den Ansatz von Karbonatisierung des Bariums.

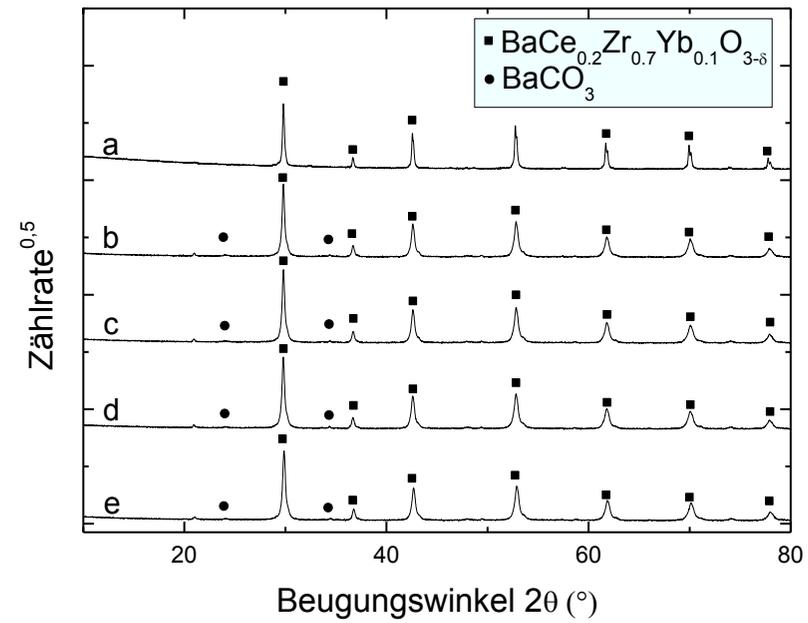


Abbildung 39: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in RET-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

4.1.4 $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ als protonenleitendes Membranmaterial

4.1.4.1 Auslagerungen in sauberer Atmosphäre

SYN-Atmosphäre

Das Nickel hat keinen großen Einfluss auf die Phasenbeständigkeit nach der Auslagerung (Abbildung 40). Man erhält wieder die Hauptphase mit geringen Mengen Bariumkarbonat als Nebenphase. Das Signal des Karbonats ist etwas höher als bei den Proben ohne Nickelzugabe.

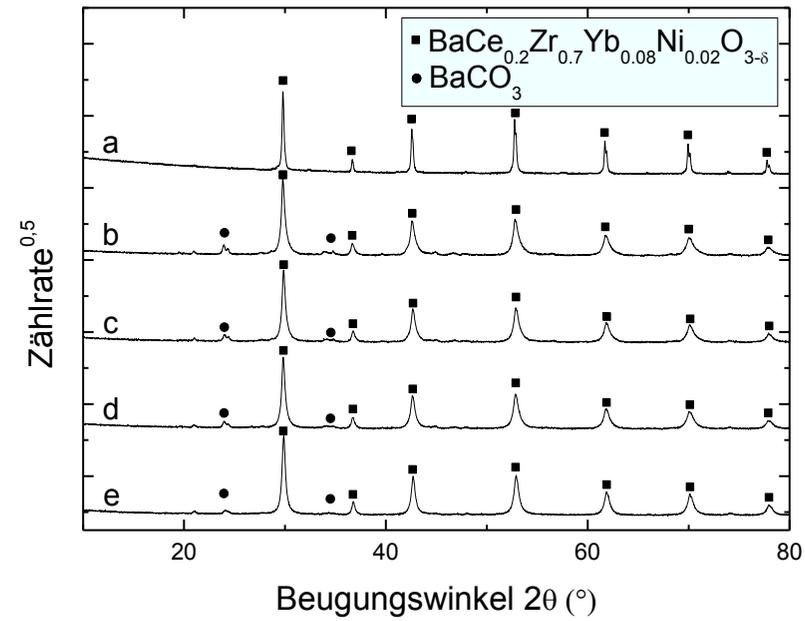


Abbildung 40: Pulverdiffraktogramm von BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Yb_{0.08}Ni_{0.02}O_{3-δ} nach Auslagerung in SYN-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

RET-Atmosphäre

Auch unter Retentatbedingungen kommt es nur zu geringen Änderungen des Phasenbestandes (Abbildung 41). Der Bariumkarbonatpeak ist hier geringer als in den Messungen mit Synthesegas-Atmosphäre.

Die Nickeldotierung hatte keinen erheblichen Einfluss auf die Phasenstabilität. Daher konnte für die restlichen Stabilitätsmessungen mit BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Yb_{0.08}Ni_{0.02}O_{3-δ} gearbeitet werden.

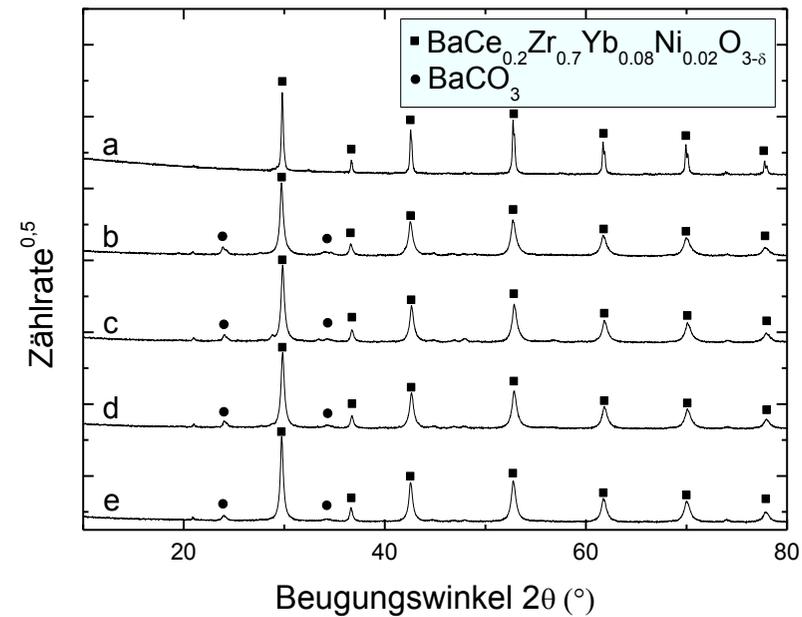


Abbildung 41: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in RET-Atmosphäre: a) nach Synthese b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900 °C

Diskussion

Die beiden zirkonreichen Bariumzirkonate wurden als die stabileren Materialien identifiziert, da abgesehen von kleineren Bariumkarbonatsignalen keine weiteren Phasenänderungen zu identifizieren sind. Von dieser Stabilität wurde auch in anderen Arbeiten berichtet [55]. Für das cerreiche $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ hingegen kommt es zu signifikanten Phasenänderungen aufgrund der Bariumkarbonatbildung.

Thermogravimetrische Messungen von Barison et al. mit Gaszusammensetzungen von 100 ml/min N_2 und 20 ml/min CO_2 hatten für $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ keine messbaren Massenänderungen und somit Stabilität in einem Temperaturbereich von 200 – 1300 °C gezeigt [48]. Die Auslagerungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind mit höheren Anteilen an CO (34 Vol.-%) und CO_2 (90 Vol.-%) durchgeführt worden, was für die Karbonatisierung förderlich ist.

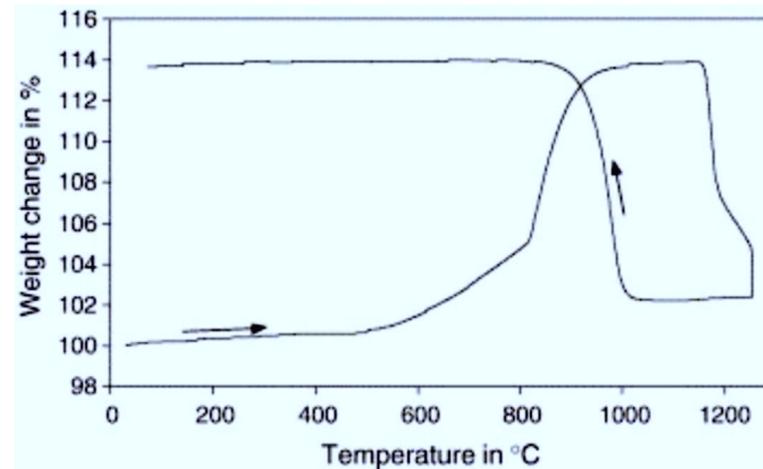


Abbildung 42: Thermogravimetrische Messung von $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, erhitzt und abgekühlt in 100 % CO_2 von 20 °C bis 1250 °C mit einer Rate von 10 °C/min [82]

In 2005 haben Zakowsky et al. [82] das Karbonatisierungsverhalten des cerreichen $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ untersucht. Dabei ergaben TGA- und XRD-Messungen, dass das Bariumcerat in reiner CO_2 -Atmosphäre zunächst zu karbonatisieren begann. Zwischen 1150 °C und 1250 °C begann das Bariumkarbonat sich wieder zu zersetzen und man erhielt wieder das ursprüngliche $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ (Abbildung 42). Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Auslagerungen im Rahmen dieser Arbeit. Es finden sich jedoch auch Unterschiede im Stabilitätsverhalten zwischen dem cerreichen $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ und den Bariumzirkonaten, die hier untersucht wurden. Zum einen sind höhere Temperaturen notwendig, um die Bariumkarbonatbildung zu unterbinden. Während $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ bis 1150 °C nahezu vollständig karbonatisiert war, war in den beiden zirkonhaltigen Perowskiten bei 900 °C nur ein geringer Karbonatanteil messbar. Für $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ trifft das sogar auf den gesamten Temperaturbereich zwischen 600 °C und 900 °C zu. Die Verringerung der Temperatur, über der die Karbonate nicht mehr stabil sind, ist vermutlich auf den erhöhten Zirkonanteil zurückzuführen. Der zweite Unterschied ist das Karbonatisierungsverhalten bei niedrigen Temperaturen. Die beiden zirkonreicheren Bariumzirkonate waren auch bei 600 °C – 700 °C stabil. $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ hingegen karbonatisiert zunehmend mit abnehmender Temperatur. Die TGA-Messung an $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ von Zakowsky et al. zeigte bis 500 °C keine Karbonatbildung und selbst danach

Ergebnisse und Diskussion

nimmt der Karbonatanteil allmählich zu, bis bei 850 °C die gesamte Probe umgewandelt ist. Während des Abkühlvorgangs karbonatisiert die Probe zwischen 1000 °C und 900 °C ebenfalls komplett, bleibt jedoch in diesem Zustand bis hin zur Raumtemperatur. Es hat somit zunächst den Anschein, als wäre $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ verglichen mit den hier gemessenen Perowskiten bei niedrigerer Temperatur stabiler. Die Versuchsdurchführungen unterscheiden sich jedoch. Die Auslagerungen in dieser Arbeit sind über einen Zeitraum von 3 Tagen bei konstanter Temperatur durchgeführt worden. Die TGA-Messungen von Zakowsky et al. erstrecken sich über einige Stunden (10 K/min). In der Veröffentlichung wird diskutiert, dass das Karbonat schon bei niedrigeren Temperaturen stabil wäre, jedoch die Karbonatbildung kinetisch gehemmt ist. Während den Auslagerungen haben die Proben mehr Zeit, um sich dem Gleichgewicht anzunähern und zeigen somit eine fortgeschrittene Karbonatbildung. Die Ergebnisse sind daher eher vergleichbar mit dem Abkühlvorgang der TGA-Messung von Zakowsky et al.

4.1.4.2 Auslagerung in Atmosphären mit Verunreinigungen

EDX-Analyse

KCl

SYN-Atmosphäre

Bei 600 °C kann man in $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nahe der Nachweisgrenze Kalium und Chlor finden. In den restlichen Proben jedoch nicht. Dafür ist bei 900 °C die $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -Tablette in kleinere Stücke zerfallen (Abbildung 43). Der größte Splitter wurde eingegossen und im REM untersucht. Man kann erkennen, dass sich die Körner an den Korngrenzen voneinander gelöst haben (Abbildung 44). Man kann jedoch im EDX keine Ablagerungen oder KCl-Signale erkennen. Dieser Effekt trat nur bei der Auslagerung in SYN- und nicht bei RET-Atmosphäre auf.

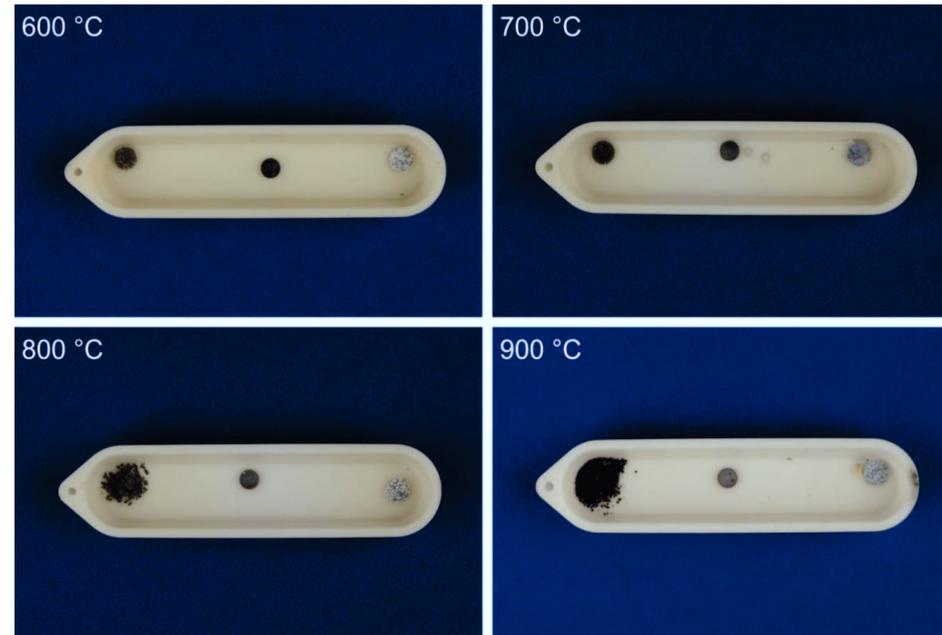


Abbildung 43: Aluminiumoxidschiffchen mit Protonenleiter: $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (links), $\text{La}_{0.5}\text{WO}_{12-\delta}$ (mitte), $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (rechts) bei 600, 700, 800 und 900 °C.

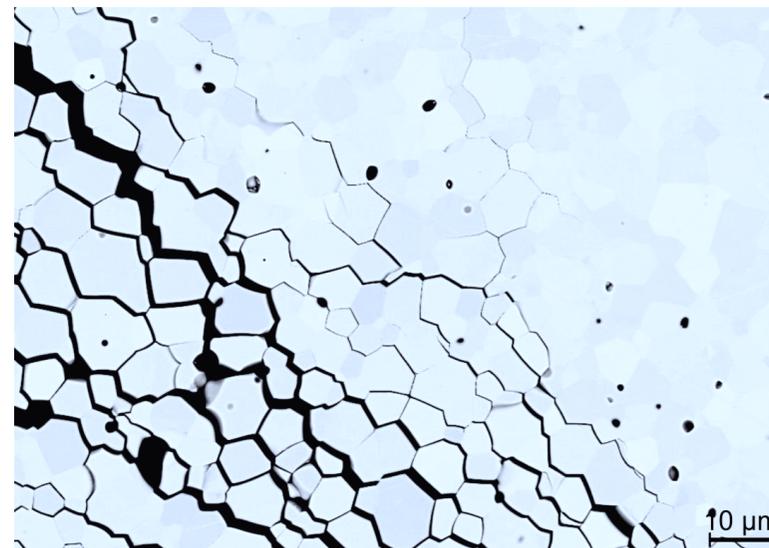


Abbildung 44: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von KCl

Ergebnisse und Diskussion

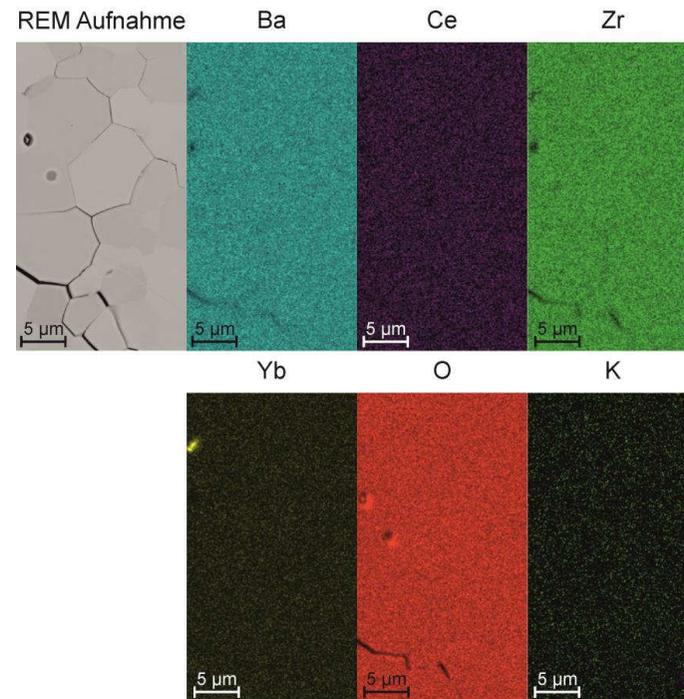


Abbildung 45: EDX-Flächenscan einer $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -Probe nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von KCl

Ein EDX-Flächenscan über den Probenquerschnitt zeigt keine Kaliumansammlung an den Korngrenzen (Abbildung 45). Es ist auch generell keine messbare Menge Kalium zu finden. Es kommt daher vermutlich nicht zur anhaltenden Bildung einer Kaliumverbindung.

KOH

SYN-Atmosphäre

Die Untersuchungen ergaben keinen messbaren Kaliumanteil in den Membranmaterialien. Wie auch in der Synthesegasauslagerung mit KCl zerfiel die $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -Scheibe bei 800 °C und 900 °C in kleinere Stücke (Abbildung 46).

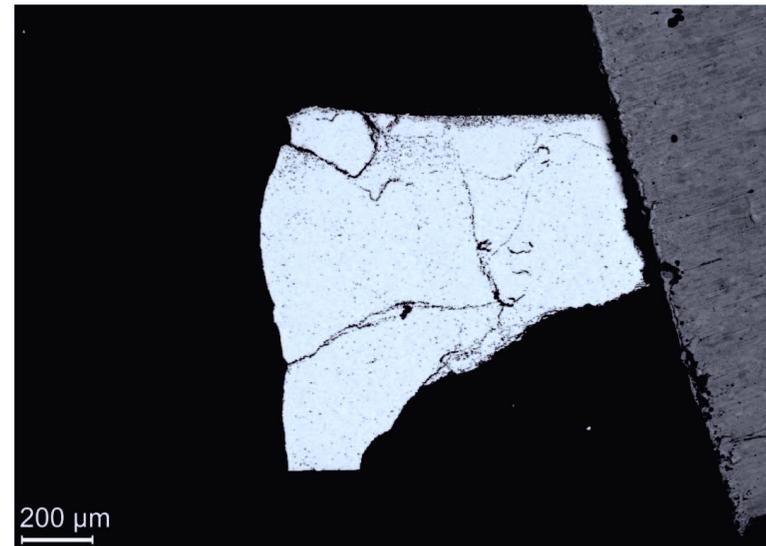


Abbildung 46: REM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von KOH

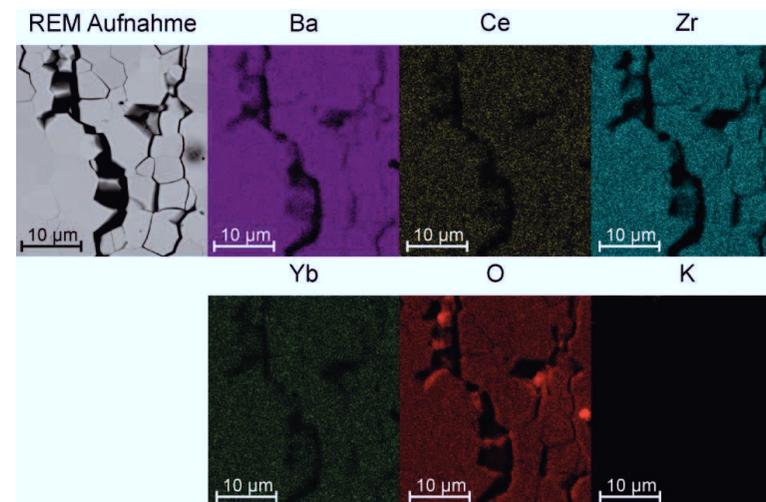


Abbildung 47: EDX-Flächenscan einer $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -Probe nach einer Auslagerung bei 900 °C in SYN-Atmosphäre und Zugabe von KOH

Auch hier ergab der EDX-Flächenscan keine erhöhte Kaliumkonzentration an den Korngrenzen (Abbildung 47). Man erkennt rechts im Bildausschnitt lediglich eine Kaliumkondensation.

XRD-Analyse

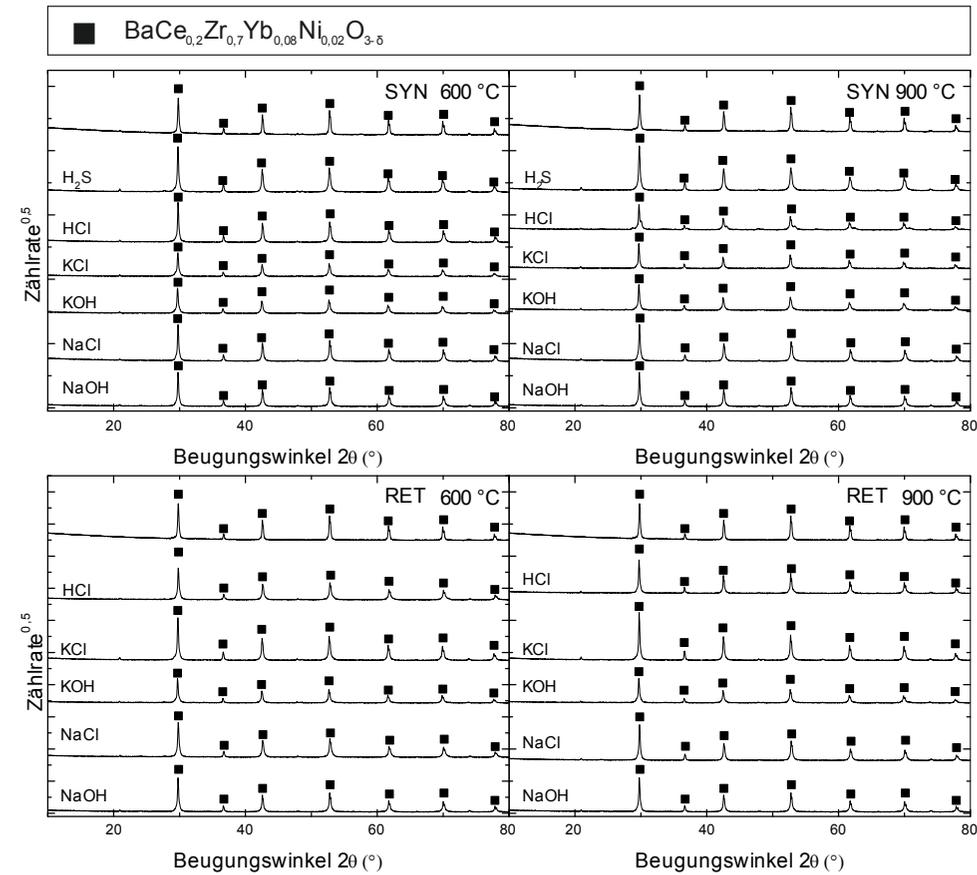


Abbildung 48: XRD-Messungen von gesintertem $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ ausgelagert in SYN- und RET-Atmosphäre mit Verunreinigungen: 600 °C (links) und 900 °C (rechts). Es ist nur die Ausgangsphase zu beobachten.

Für die gesinterten Proben von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ sind keine Phasenänderungen zu beobachten (Abbildung 29). Es sind keine Anzeichen von Karbonatisierung, Verschiebung zu zirkonreicher Phase oder Einwirkung der Verunreinigungen auch für die kaliumhaltigen Auslagerungen zu erkennen.

4.1.4.3 Auslagerungen in Pulverform mit Verunreinigungen

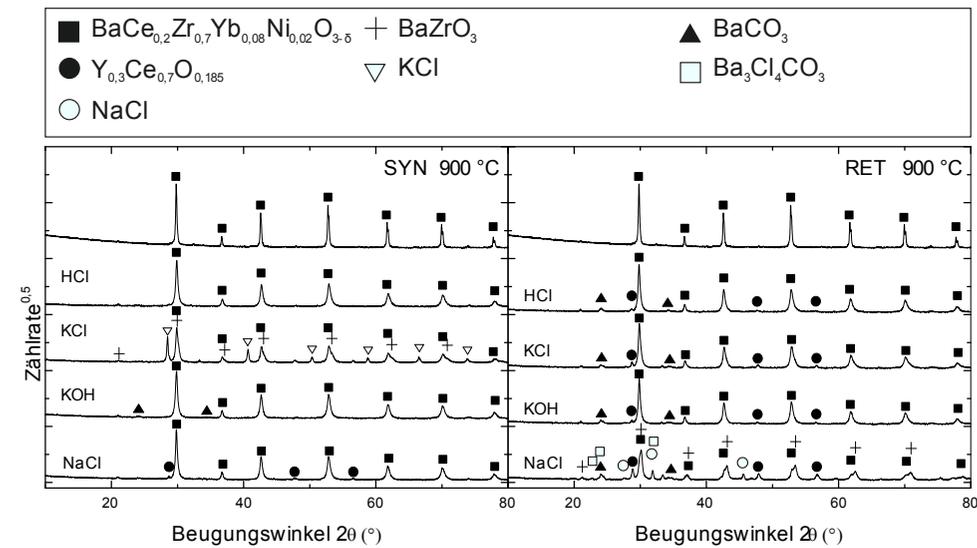


Abbildung 49: XRD-Messungen von $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ in Pulverform ausgelagert in SYN- (links) und RET-Atmosphäre (rechts) mit Verunreinigungen: HCl, KCl, KOH, NaCl.

HCl

Synthesegas

Es sind keine Fremdphasen zu erkennen. Die ursprüngliche Phase blieb erhalten.

Retentat

Im XRD-Diagramm ist die Bildung von Bariumcarbonat zu erkennen. In Folge des Bariummangels ist Ytterbium-Ceroxid entstanden. Die Hauptphase besteht aus dem Ausgangsmaterial, man kann jedoch eine leichte Schulter an der rechten Peakseite erahnen. Dies würde auf BaZrO_3 hinweisen.

Ergebnisse und Diskussion

KCl

Synthesegas

Es hat sich kein Bariumkarbonat gebildet, aber man kann deutlich eine rechte Schulter an der Hauptphase sehen. Dies lässt auf BaZrO_3 rückschließen. Das überschüssige Membranmaterial bildet wie gewohnt Ytterbium-Ceroxid. Man sieht Kondensationen von Kaliumchlorid, jedoch keine Reaktionen mit dem Membranmaterial.

Retentat

Bei dieser Auslagerung kam es wieder zur Bildung von Bariumkarbonat und Ytterbium-Ceroxid, während im Kontakt mit KCl keinerlei Reaktionen beobachtet werden können.

KOH

Synthesegas

Es deutet sich die Bildung von Bariumkarbonat an, ansonsten waren keine Phasenänderungen zu erkennen.

Retentat

Auch hier entstand eine Kombination aus BaCO_3 und $\text{Yb}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_{1,85}$. Das Kaliumhydroxid hatte jedoch nicht mit dem Membranmaterial reagiert.

NaCl

Synthesegas

Es war Ansatzweise $\text{Yb}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_{1,85}$ zu erkennen. Das dazu passende Bariumzirkonat kann man erahnen, ist jedoch nur schwach im Diffraktogramm vertreten. Im Zusammenhang mit Natriumchlorid ist nichts zu finden.

Retentat

Das Ausgangsmaterial bildet hier nicht mehr die Hauptphase. In erster Linie kann man BaZrO_3 beobachten. Zudem bildet Barium sowohl Bariumkarbonat als auch Bariumchloridkarbonat. Das überschüssige Membranmaterial bildet wieder Ytterbium-Ceroxid. Es kam zudem auch zur Kondensation von Natriumchlorid.

Diskussion

$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ hatte in gesinterter Form und in Pulverform ohne Verunreinigungen ein sehr stabiles Verhalten gezeigt. Verglichen mit den anderen Protonenleitern zeigt es auch bei diesen Auslagerungen die geringsten Phasenänderungen. Während in allen anderen XRD-Messungen bis auf geringe Karbonatisierung keine Änderungen zu beobachten sind, sind in zwei Auslagerungen signifikante Phasenänderungen zu sehen. In SYN-Atmosphäre kam es zur Separierung des Materials in BaZrO_3 und dem restlichen Ytterbium und Cer, welches ein Oxid bildet (die Datenbank findet die größte Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm von $\text{Yb}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_{0,185}$). Es findet hier keine direkte Reaktion mit KCl statt, es wird jedoch eine signifikante Phasenänderung induziert. Für die gesinterten Probenkörper hatte man gesehen, dass die Proben mit zunehmender Temperatur in kleine Stücke zerfallen sind. Die EDX- und XRD-Analyse hatte jedoch keine Veränderungen im Material feststellen können (Abbildung 43 und Abbildung 44). Einen ähnlichen Zerfall fand sich bei den KOH-Auslagerungen und nur unter SYN-Atmosphäre. Das heißt, dass Kalium in Anwesenheit von Wasserstoff, Wasser oder CO die Bildung von BaZrO_3 fördert. Da es im EDX und XRD nicht nachgewiesen werden konnte, ist es vermutlich nicht Teil des Endprodukts.

4.2 Thermochemische Stabilität und Aktivität von Katalysatoren

Zunächst wurde eine Leerrohrmessung vollzogen, um die katalytische Aktivität des Versuchsaufbaus zu bestimmen (Abbildung 50).

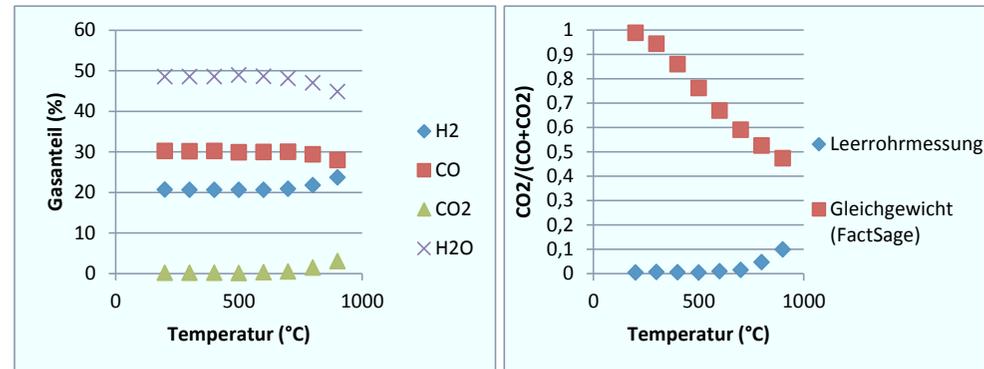


Abbildung 50: Wassergas-Shift ohne Katalysatorschüttung: Gasanteile (links) und CO-Umsatz (rechts) für verschiedene Temperaturen.

Als vergleichender Maßstab für die hier untersuchten Katalysatoren wird der in Kapitel 2.4 eingeführte CO-Umsatz verwendet. Bis 700 °C ist kaum CO-Umsatz zu verzeichnen. Erst ab 800 °C ist ein spürbarer Anstieg des CO₂-Anteils zu sehen. Bei 900 °C ist der CO-Umsatz im leeren Rohr bei 20,7 % des aus dem Gleichgewicht errechneten Umsatzes.

Anschließend wurde eine 10 mm lange Fe₂O₃ Schüttung (m = 4,85925 g) in den Ofen eingebracht. Die Temperatur wurde von 200 °C bis 900 °C variiert. Jeder Temperaturstufe wurde gehalten, bis die Messwerte ein Plateau erreicht haben. Gelegentlich kam es im Massenspektrometersignal zu Unregelmäßigkeiten aufgrund von plötzlicher Wasserverdampfung oder Unterbrechungen in der Wasserversorgung.

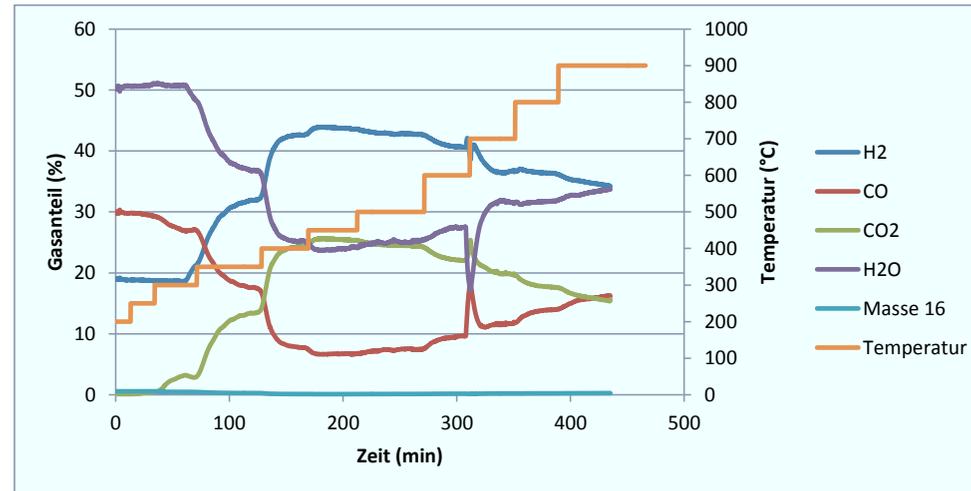


Abbildung 51: Gasanteile während eines Wassergas-Shifts für Temperaturen von 200 °C bis 900 °C mit einem reinen Eisenkatalysator

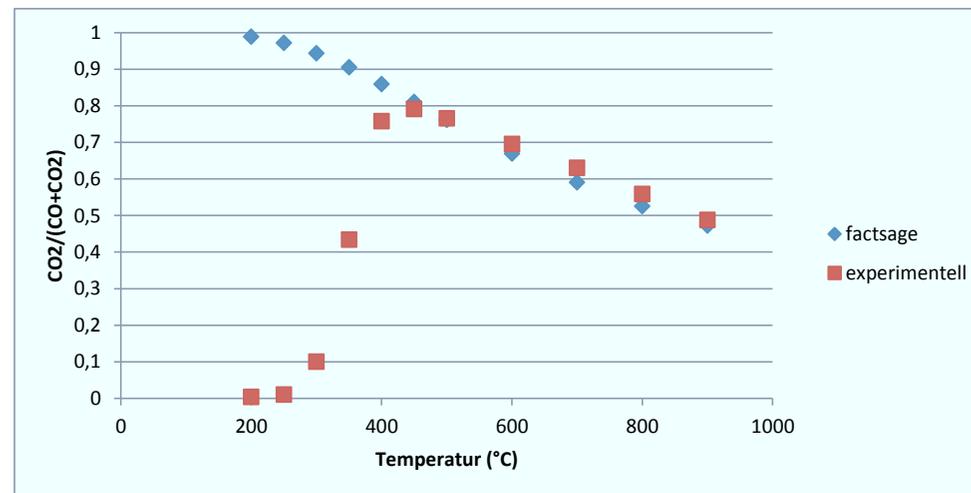


Abbildung 52: CO-Umsatz errechnet aus den Gasanteilen des Wassergas-Shifts aus Abbildung 51.

Für 200 °C und 250 °C erhält man noch keinen signifikanten CO₂-Anteil. Es ist nahezu kein Wassergas-Shift zu verzeichnen. Ab 300 °C nimmt der CO₂- und parallel der H₂-Anteil zu. Am höchsten ist der CO-Umsatz für 400 °C bis 500 °C. Anschließend nimmt der CO₂-Anteil wieder stetig mit steigender Temperatur ab. Bei jeder Messung wurde stets die Masse 16 mitgemessen, da sowohl Sauerstoff als auch Methan damit detektiert werden können. Es

Ergebnisse und Diskussion

wurde jedoch in keiner Messung eine signifikante Menge beobachtet, weshalb es der Übersicht halber in den restlichen Diagrammen weggelassen wird.

Im Gleichgewicht müsste bei niedrigen Temperaturen die Wasserstoffproduktion weit höher sein, aber der Umsatz war zu sehr kinetisch gehemmt. Mit steigender Temperatur nähert sich die Reaktion zunehmend dem Gleichgewicht und erreicht es etwa ab 500 °C. Danach nimmt der Umsatz jedoch ab, da aufgrund der exothermen Natur des Wassergas-Shifts höhere Temperaturen die Reaktion zunehmend zu Gunsten der Edukte verschieben.

4.2.1 Thermozyklisierung der Katalysatoren

Als nächstes musste der Einfluss der hohen Temperaturen auf die Katalysatoren getestet werden. In erster Linie kann diese zum Sintern des Granulats und damit Verlust der aktiven Oberfläche führen. Weitere Probleme, die entstehen können, sind unter anderem temperaturinduzierte Reaktionen, Phasenänderungen oder Graphitablagerungen. Daher wurde eine Thermozyklisierung vorgenommen. Im ersten Schritt wurde der Katalysator von 200 °C auf 400 °C aufgeheizt. Anschließend wurde wieder auf 250 °C abgekühlt, um danach bis auf 500 °C zu heizen. Die Temperatur wurde so schrittweise erhöht bis 900 °C erreicht wurde. Das Profil für die Thermozyklisierung ist in Abbildung 53 dargestellt.

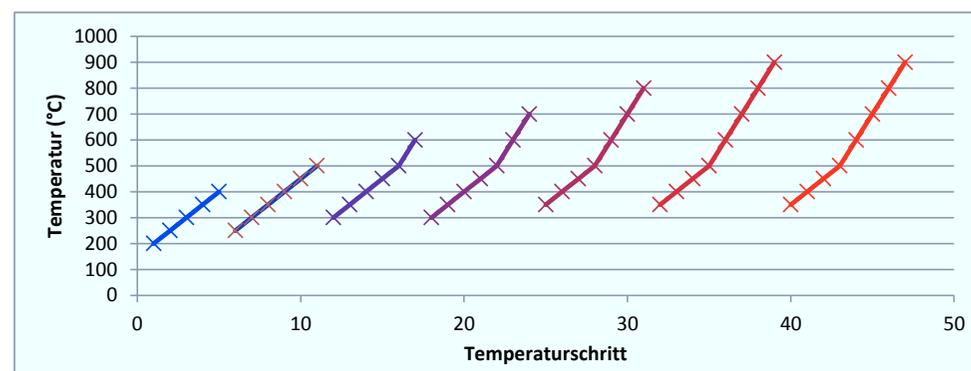


Abbildung 53: Profil für Thermozyklisierung der Katalysatoren. Die Maximaltemperatur wurde für die Heizphasen sukzessive erhöht.

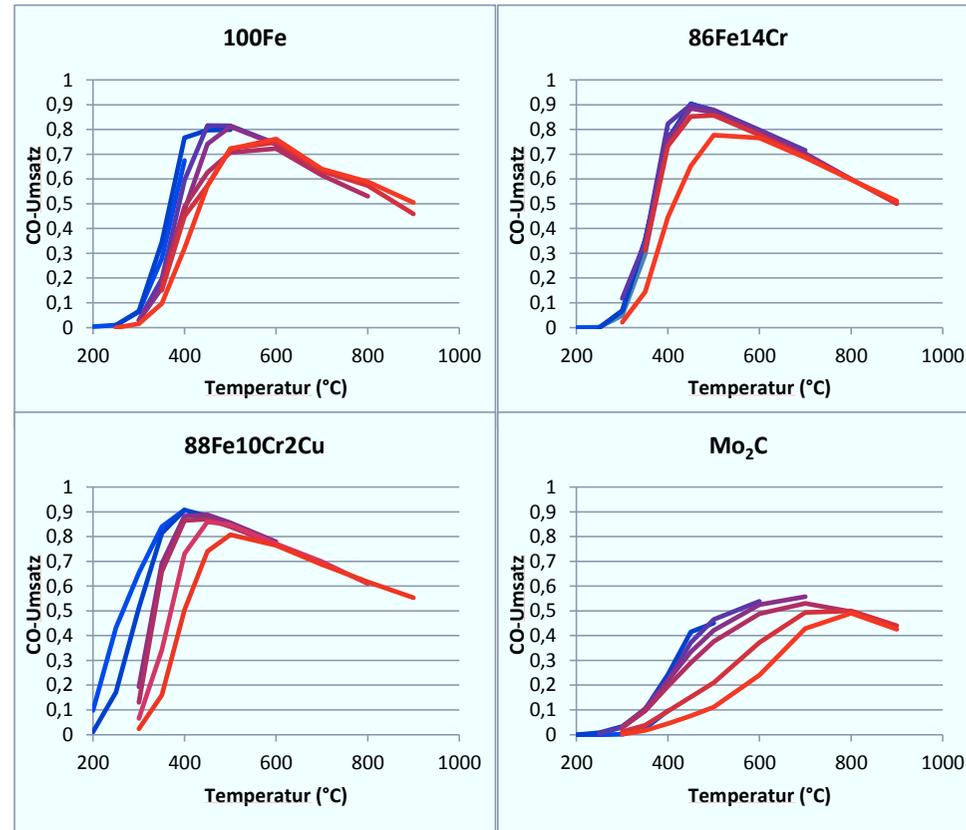


Abbildung 54: CO-Umsatz der verschiedenen Katalysatoren während der Thermozyklierung nach dem Profil in **Abbildung 53**.

Alle vier Katalysatoren wiesen zunächst einen steigenden CO-Umsatz auf, bis sie das Gleichgewicht erreichten (**Abbildung 54**). Anschließend folgten sie diesem bis zur Maximaltemperatur von 900 °C. Fe_2O_3 und Molybdänkarbid hatten den geringsten Maximalumsatz. Der Molybdänkatalysator erreichte auch erst bei 800 °C das Gleichgewicht und zeigte vergleichbar hohe Umsatzeinbußen über die meisten Temperaturzyklen hinweg. Fe_2O_3 erreichte das Gleichgewicht zunächst bei etwa 500 °C und bei 600 °C nachdem der Katalysator auf 800 °C geheizt wurde. Am meisten Einbußen gab es bei Betriebstemperaturen zwischen 300 und 500 °C.

Die beiden chromstabilisierten Katalysatoren wiesen einen höheren Maximalumsatz auf. Mit dem kupferhaltigen Katalysator hatte der Umsatz während der ersten Temperaturzyklen bei

Ergebnisse und Diskussion

niedrigen Temperaturen das höchste Maximum, nahm aber mit jedem Zyklus signifikant ab. Kupfer findet meist Anwendung für Niedrigtemperatur-WGS. Der Schmelzpunkt von Kupfer (1084,62 °C) liegt weit unter dem von Eisen (1538 °C). Es ist dafür anfälliger für Oberflächenverluste durch Sintern. Das erklärt das Verhalten des CO-Umsatzes bei den niedrigeren Temperaturen. Der stabilste Katalysator während der Thermozyklierung war 86Fe14Cr. Er weist verglichen mit 88Fe10Cr2Cu einen geringeren Umsatz bei niedrigeren Temperaturen auf, verliert dafür aber während der Zyklierung am wenigsten CO-Umsatz. Erst nachdem der Katalysator auf 900 °C geheizt wurde, sinkt der Wassergas-Shift-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich.

Molybdänkarbid zeigt verglichen mit den anderen Katalysatoren eine relativ starke Degradation während der Thermozyklierung. Dabei lag es bereits in seiner aktiven Phase vor. Die Eisenkatalysatoren müssen stets erst von ihrer Hämatitphase in die Magnetitphase reduziert werden. Dennoch weisen sie ein besseres Ergebnis als Molybdänkarbid auf. Daher wurden alle vier Katalysatoren bei 200, 300 und 400 °C zwei Stunden lang im Katalysatormesstand verwendet. Danach wurde, um ungewollter Oxidation vorzubeugen, das Rohr mit Argon geflutet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden gemörsert und mittels Pulverdiffraktometrie analysiert (Abbildung 55).

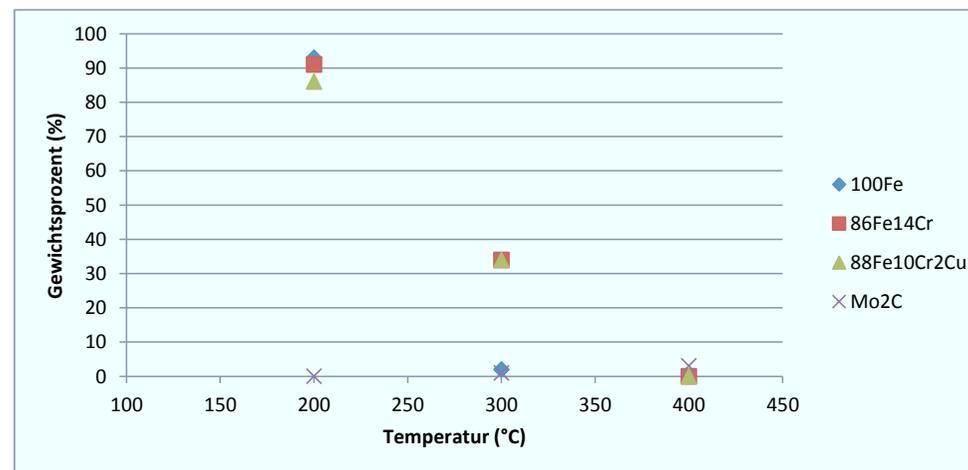


Abbildung 55: Gewichtsprozent der inaktiven Phasen der Katalysatoren. Die Materialien wurden 2 h im Katalysatormesstand verwendet und anschließend mittels XRD analysiert.

Die drei Eisenkatalysatoren liegen bei 200 °C noch vorwiegend als Eisen(III)-Oxid vor. Es hat geringe katalytische Aktivität. Am meisten reduziert ist 88Fe10Cr2Cu. Molybdänkarbid liegt nach wie vor komplett in seiner ursprünglichen Form vor. Bei 300 °C sind die chromstabilisierten Katalysatoren nur noch zu einem Drittel nicht aktiviert. Fe₂O₃ ist nahezu komplett reduziert. Es hatte jedoch in der Thermozyklisierung weniger Umsatz als 88Fe10Cr2Cu. Dies zeigt, dass der geringe Umsatz bei niedrigen Temperaturen nicht auf den Grad der Aktivierung, sondern auf die kinetische Limitierung zurückzuführen ist. Das Molybdänkarbid beginnt jedoch langsam zu oxidieren. Ein schwaches XRD-Signal weist auf einen Molybdänoxidanteil von etwa 1 Gew.-% hin. Bei 400 °C ist in den XRD-Messungen an den eisenbasierten Katalysatoren kein Hinweis auf Hämatit zu beobachten. Die Katalysatoren sind komplett in ihre aktive Phase übergegangen. Im Molybdänkarbid hingegen ist der Oxidanteil auf 3 Gew.-% gestiegen.

Die XRD-Analyse deckt sich mit den Ergebnissen der Thermozyklisierung. Der Umsatz der Eisenkatalysatoren ist für höhere Temperaturen weitestgehend stabil. Das Molybdänkarbid hingegen verliert zunehmend an Aktivität. Es ist zu vermuten dass es über den Versuch hinweg zunehmend oxidiert und somit der Anteil an aktiver Phase abnimmt.

Ergebnisse und Diskussion

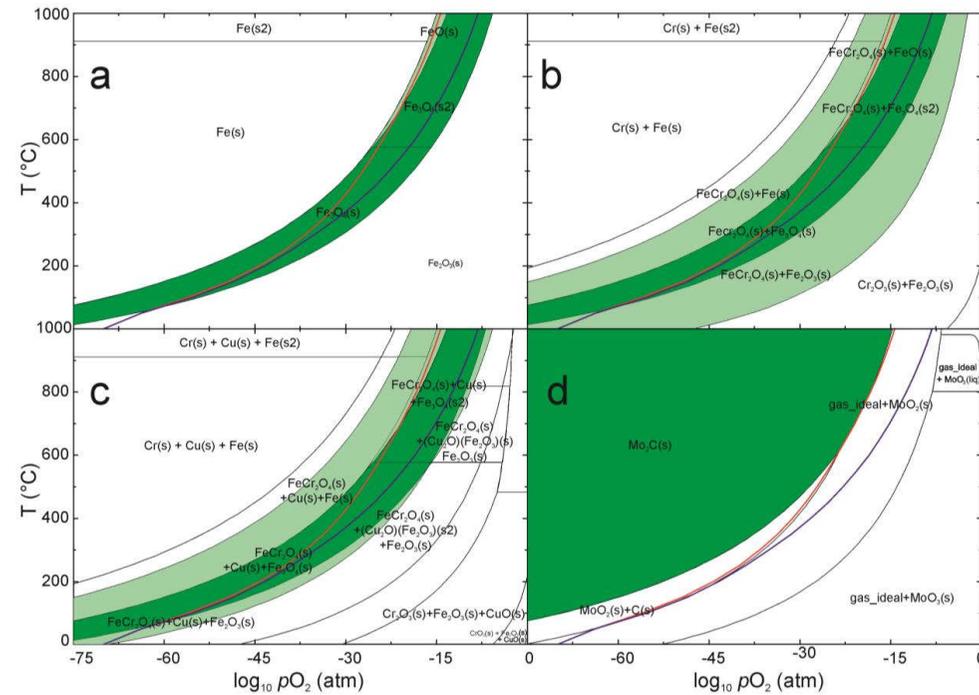


Abbildung 56: Mit *FactSage* berechnete Phasendiagramme zu den verwendeten Katalysatoren. Die rote Linie markiert den mit *FactSage* berechneten Sauerstoffpartialdruck in SYN-Atmosphäre und die blau Linie den Partialdruck in RET-Atmosphäre. Die Materialsysteme sind: a) Fe-O b) Fe-Cr-O c) Fe-Cr-Cu-O d) Mo-C-O

In Abbildung 52 sind die über *FactSage* ermittelten Phasendiagramme für die vier getesteten Katalysatoren aufgetragen. Zudem ist der in Kapitel 2.5 berechnete Sauerstoffpartialdruck für SYN- (rote Linie) und RET-Atmosphäre (blau) eingezeichnet.

In Eisenkatalysatoren ist die aktive Komponente zweiwertiges Eisen, welche sowohl im FeO ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$, in Abbildung 56 in hellgrün markiert) als auch im Fe_3O_4 -Spinell ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$), in Abbildung 56 dunkelgrün markiert) vorkommt. Für Molybdänkarbid ist Mo_2C die aktive Phase (in Abbildung 56 dunkelgrün markiert), im Gegensatz zu den Oxiden MoO_2 und MoO_3 . Man erkennt, dass für die Eisenkatalysatoren bis etwa 600 °C in SYN-Atmosphäre Magnetit (Fe_3O_4) stabil ist, danach wandert der Sauerstoffpartialdruck in einen Bereich, in dem bevorzugt FeO stabil ist. In beiden Fällen liegt zweiwertiges Eisen vor, welches für den Wassergas-Shift aktiv ist. Für Molybdänkarbid hingegen bewegt sich der Sauerstoffpartialdruck bis 600 °C im Stabilitätsbereich von MoO_2 und liegt für höhere Temperaturen auch nur an oder unter der Grenze zu Mo_2C . Diese theoretische Berechnung

ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Thermozyklisierung und der XRD-Messung der Katalysatorauslagerungen. Während die Eisenkatalysatoren sich stets in einem Sauerstoffpartialdruck befinden, in dem eine aktive Eisenphase stabil ist, oxidiert das Molybdänkarbid zunehmend und verliert seine katalytische Eigenschaft.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Phasenstabilität des Molybdänkarbidkatalysators für die Verwendung bei der hier angewandten Gaszusammensetzung unzureichend ist. Die nachfolgenden Untersuchungen beschränkten sich daher auf die eisenbasierenden Katalysatoren.

4.2.2 Stabilität der Eisenkatalysatoren gegenüber Verunreinigungen

Nachdem der Einfluss der Temperatur untersucht worden war, konnte das Verhalten der Katalysatoren bei Anwesenheit von Verunreinigungen getestet werden. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 400 °C bis 900 °C in 100 °C Schritten durchgeführt. Das ist zum einen der Haupteinsatzbereich und zudem der Bereich in dem in aller Regel der größte CO-Umsatz zu erkennen war.

H₂S

Für jede Temperaturstufe sind 5 verschiedene H₂S-Konzentrationen eingestellt worden: 0, 10, 100, 1000 und wieder 0 ppm. Über diese Stufen kann man den Katalysator ohne Verunreinigung, in saurer Atmosphäre und während der Regeneration beobachten (Abbildung 57).

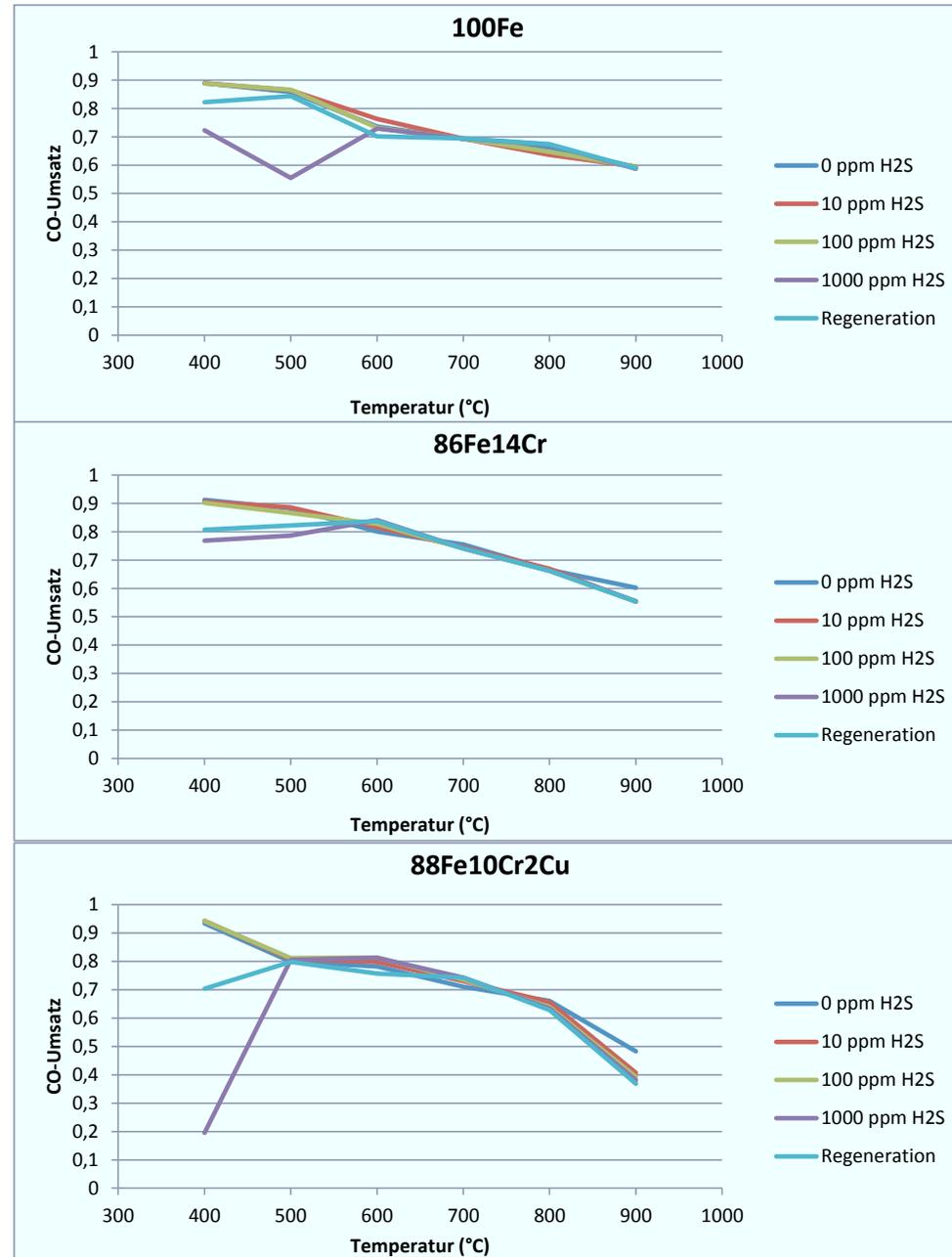


Abbildung 57: CO-Umsatz der drei eisenbasierten Katalysatoren für H₂S-Konzentrationen von 0, 10, 100, 1000 und wieder 0 ppm.

Bei 400 °C hatte Schwefelwasserstoff bis 100 ppm keinen Einfluss auf die Katalysatoren. Ab 1000 ppm jedoch ist der Umsatz spürbar zurückgegangen. Fe₂O₃ und 86Fe14Cr hatten vergleichbare Verluste, 88Fe10Cr2Cu hingegen hatte einen weit größeren Einbruch. Nachdem die H₂S-Quelle abgeschaltet wurde, hatte sich stets die Wasserstoffproduktion wieder verbessert, aber erreichte nicht wieder ihren ursprünglichen Wert.

Ab 500 °C sank der Einfluss von H₂S auf die Katalysatoren. Fe₂O₃ und 86Fe14Cr hatten bei 1000 ppm nach wie vor Umsatzeinbußen. Für den kupferhaltigen Katalysator waren keine signifikanten Änderungen des Umsatzes für verschiedene H₂S-Konzentrationen zu erkennen. Die Messungen lagen verglichen mit den Messpunkten von 400 °C und 600 °C jedoch tiefer als man erwarten würde.

Ab 600 °C sind keine großen Korrelationen zwischen Schwefelwasserstoffkonzentration und dem Umsatz zu erkennen. Es sind Schwankungen zu erkennen, aber meist in Verbindung mit mehrtägigen Wartezeiten zwischen Experimenten.

HCl

Für die Messungen mit HCl-Verunreinigungen wurde auch von 400 °C bis 900 °C gemessen. Die HCl-Konzentration wurde bei jedem Temperaturschritt ebenfalls auf 0, 10, 100, 1000, 0 ppm gestellt (Abbildung 58).

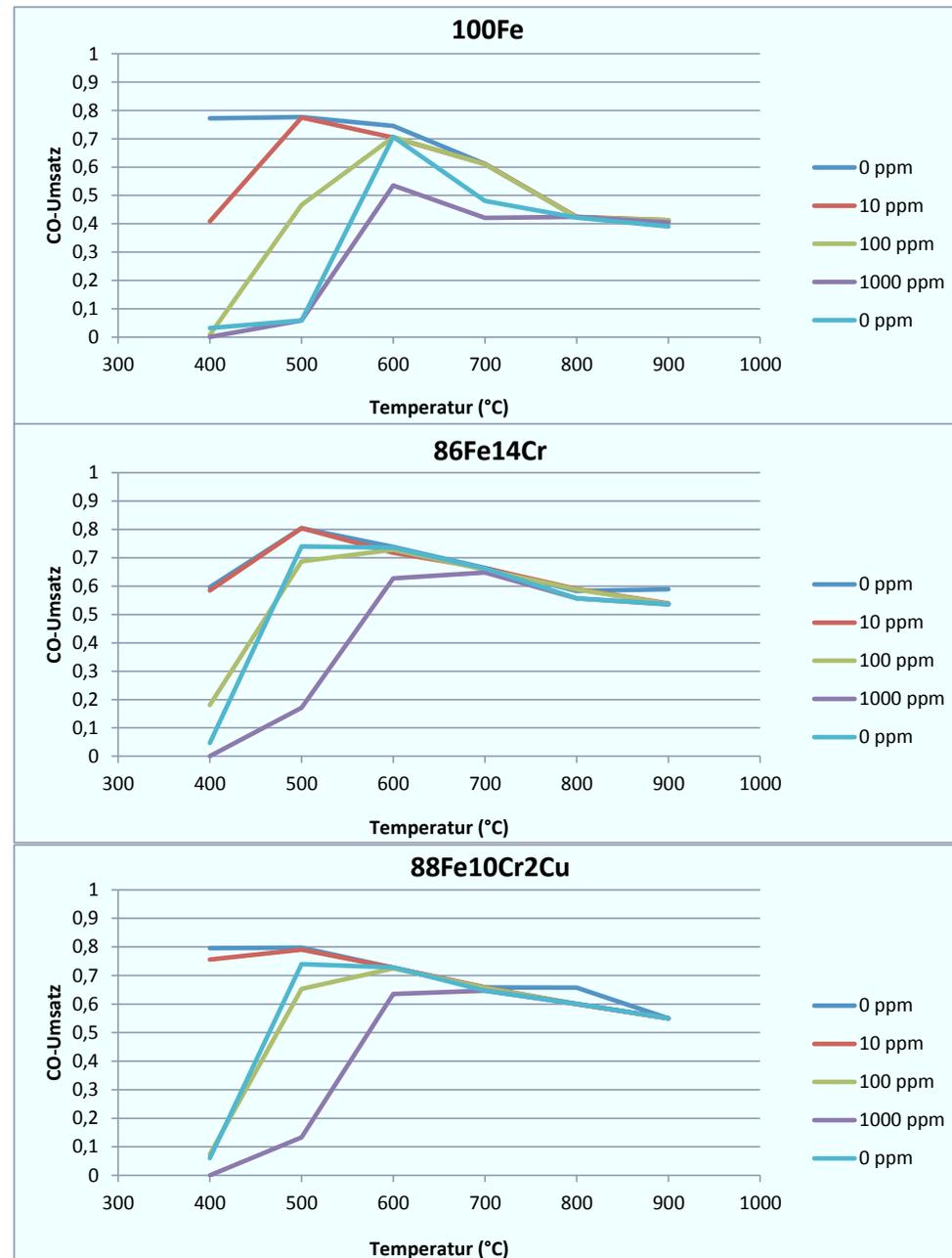


Abbildung 58: CO-Umsatz der drei eisenbasierten Katalysatoren für HCl-Konzentrationen von 0, 10, 100, 1000 und wieder 0 ppm.

Chlorwasserstoff hatte von allen Verunreinigungen den größten Einfluss auf die Katalysatoren. Bei 400 °C konnten die beiden chromstabilisierten Katalysatoren 10 ppm HCl noch weitestgehend standhalten, doch Fe₂O₃ verlor bereits die Hälfte des CO-Umsatzes. Bei 100 ppm HCl jedoch kam es auch bei 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu zu starken Einbrüchen der Wasserstoffproduktion. Fe₂O₃ war dann bereits komplett deaktiviert. Mit einer HCl-Konzentration von 1000 ppm kamen die Reaktionen schließlich bei allen drei Katalysatoren zum Erliegen. Nachdem die Wasserzufuhr wieder mit reinem Wasser ausgetauscht wurde, kam es zu einer geringfügigen Regeneration. Nach mehrstündiger Regeneration wurden jedoch in allen drei Messungen die vergifteten Katalysatoren durch neue Schüttungen ausgetauscht.

Bei 500 °C setzte sich dieser Trend fort, jedoch mit etwas geringerer Anfälligkeit gegenüber Chlorwasserstoff. Alle Katalysatoren verhalten sich unverändert unter Zugabe von 10 ppm HCl. Für 100 und 1000 ppm sank jeweils der Umsatz signifikant, im Falle von Fe₂O₃ mehr noch als für die chromstabilisierten Katalysatoren. Die Katalysatoren sind nicht komplett deaktiviert und haben eine Restaktivität. Während Fe₂O₃ kaum regeneriert werden konnte, stieg der Umsatz von 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu mit reinem Wasser bereits nahe an den Wert, den man vor der Verunreinigung erhalten hatte.

Die Auswirkungen von HCl nahmen bei 600 °C stark ab. Lediglich bei einer HCl-Konzentration von 1000 ppm ist eine Absenkung des Umsatzes zu verzeichnen. Alle drei Katalysatoren erreichten bei reiner Wasserzufuhr wieder ihren ursprünglichen Wert vor der Verunreinigung.

Für 700 °C verhielten sich Fe₂O₃ und die chromstabilisierten Katalysatoren verschieden. Bei Fe₂O₃ fiel bei 1000 ppm noch der Umsatz ab, während 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu unabhängig von der HCl-Konzentration betrieben werden konnten.

Ab 800 °C ist für alle Katalysatoren der Umsatz weitestgehend unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration.

KCl

Ursprünglich sollte auch hier eine Staffelung der KCl-Verunreinigung wie bei den Messungen mit H₂S und HCl erfolgen.

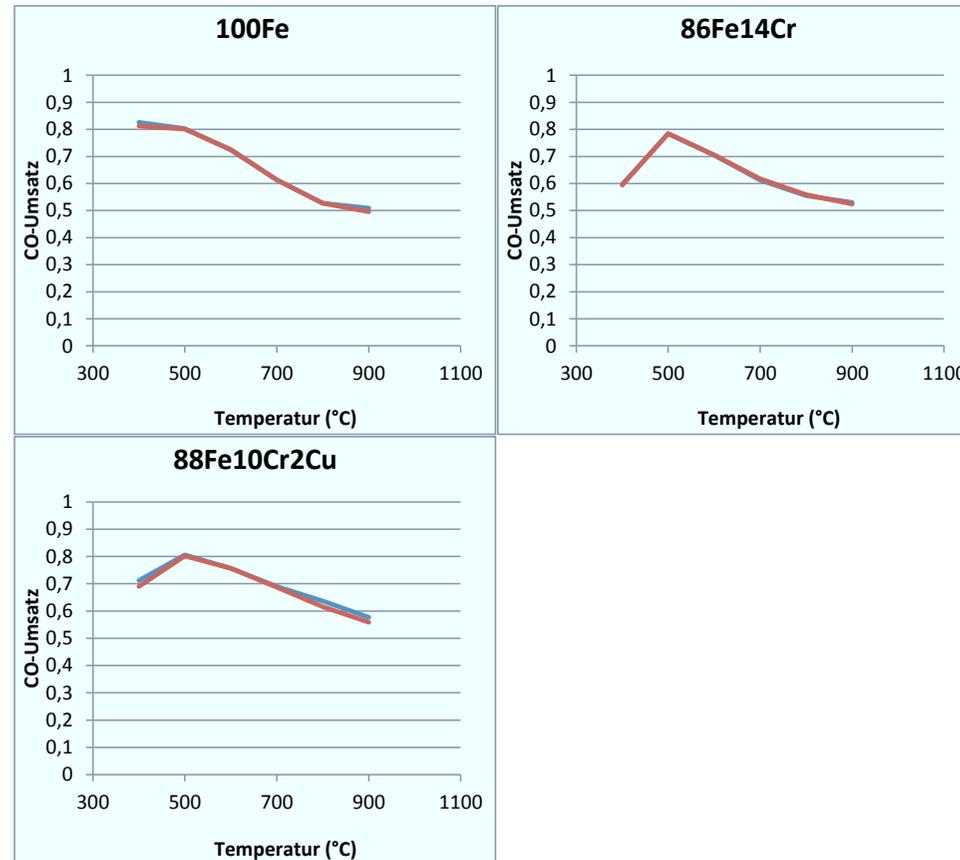


Abbildung 59: CO-Umsatz der drei eisenbasierten Katalysatoren ohne (blau) und mit KCl-Verunreinigung (rot).

Es hatte sich aber bald herauskristallisiert, dass KCl einen weit geringeren Einfluss auf die Katalysatoren hatte (Abbildung 59). Zudem ging mit jeder Änderung der Konzentration ein Spülvorgang einher, um die Massendifferenz des Platinschiffchens zu ermitteln. Dieser Prozess war zeitintensiv und wirkte sich störend auf die Messung aus, da Messpausen zu Änderungen der Gasanteile führen konnten. Letztlich ist der Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen so gering, dass man gewisse Konzentrationen gar nicht erreichen könnte, ohne die Quelltemperatur weit über die Katalysatortemperatur zu setzen. Dies war in der

vorhandenen Ofengeometrie nicht möglich. Daher wurde die KCl-Quelle auf dieselbe Temperatur wie der Katalysator gebracht. Dadurch ist der Katalysator der maximal möglichen gasförmigen Kaliumchloridkonzentration ausgesetzt. Für alle drei Katalysatoren ist kein signifikanter Einfluss von KCl auf den CO-Umsatz zu beobachten.

NaCl

Für NaCl hatte sich ebenfalls bei der ersten Messung herausgestellt, dass der Einfluss auf den Umsatz zu gering ist, als dass eine feinere Staffelung der NaCl-Konzentration nötig wäre (Abbildung 60). Die Aktivität der Gasphase von NaCl ist noch geringer als die von KCl, weshalb auch hier der Katalysator und die Natriumchloridquelle auf dieselbe Temperatur geheizt wurden sind.

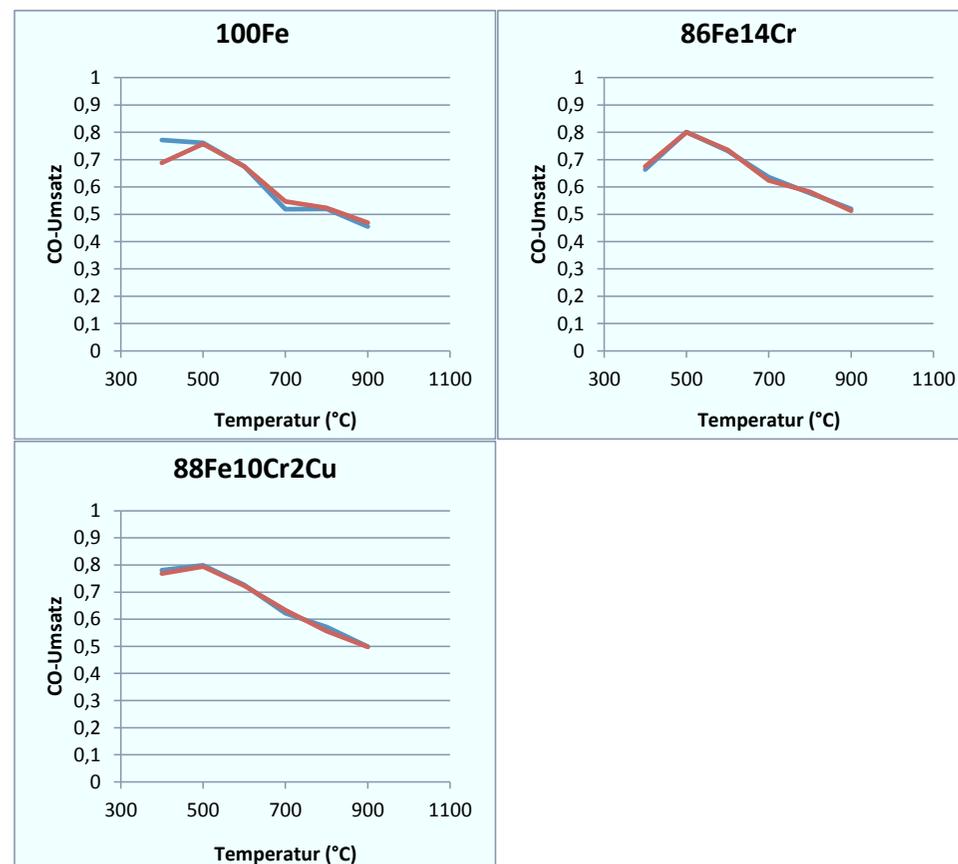


Abbildung 60: CO-Umsatz der drei eisenbasierten Katalysatoren ohne (blau) und mit NaCl-Verunreinigung (rot).

Ergebnisse und Diskussion

Einval et al.[83] führten 2011 ebenfalls Stabilitätstests mit FeCr-Katalysatoren unter Zugabe von H₂S- und HCl-Verunreinigungen durch. Bei den Versuchen wurde über einen Zeitraum von etwa 70 h ein kommerzieller Katalysator bei 400 °C jeweils 150 ppm H₂S und HCl ausgesetzt. Dabei verringerte sich der CO-Umsatz mit H₂S von 89 % auf 76% und mit HCl von 89 % auf 50 %. In beiden Fällen blieb der Umsatz nach dem Abfall weitestgehend konstant. In den hier durchgeführten Versuchen konnte erst bei 1000 ppm H₂S ein signifikantes Absenken des CO₂-Anteils erkannt werden. Für Fe₁₀₀ und 88Fe₁₀Cr₂Cu ist der Schwefelwasserstoff bereits schädlicher. H₂S adsorbiert an der Katalysatoroberfläche und vermindert dort die CO-Adsorption [84]. Bei geringeren Konzentrationen (50-100 ppm) wird nur H₂S-Adsorption an der Oberfläche vermutet, während es bei höheren Konzentrationen zur Bildung von FeS kommt [85]. Bohlbro et al. haben einen chromstabilisierten Eisenkatalysator mit Kupferanteil (1-5 %) bei 450 °C mit H₂S-Konzentrationen von bis zu 1100 ppm getestet. Wie auch bei dem hier untersuchten 88Fe₁₀Cr₂Cu Katalysator kam es zu einer signifikanten Abnahme des Umsatzes. Kupfer ist besonders anfällig für Schwefeladsorption [86] und ist angesichts der angedachten Hochtemperaturanwendung ohnehin von geringem Nutzen.

In Tabelle 11 sind die Temperaturen aufgetragen, ab denen für die Katalysatoren die jeweiligen Verunreinigungen keinen messbaren Einfluss auf den CO-Umsatz hatten. Mit zunehmender Temperatur steigt die Stabilität gegenüber Katalysatorgiften wie HCl und H₂S. Protonenleiter haben in der Regel eine hohe Betriebstemperatur. Zudem verschiebt Wasserstoffabscheidung aus dem Reaktionsvolumen das Gleichgewicht hin zur H₂- und CO₂-Produktion. Dies ermöglicht den Betrieb der Wassergas-Shift-Reaktion bei höheren Temperaturen. Aus den Katalysatorstabilitätstests ist somit zu erwarten, dass die Anforderungen an die Reinheit des Synthesegases für einen CO-Shift-Reaktor sinken.

Tabelle 11: Temperaturen ab denen für die jeweiligen Katalysatoren kein Einfluss der Verunreinigungen messbar war

Katalysator	H ₂ S	HCl	KCl	NaCl
Fe ₁₀₀	600 °C	800 °C	400 °C	500 °C
86Fe ₁₄ Cr	600 °C	700 °C	400 °C	400 °C
Fe ₈₈ Cr ₁₀ Cu	500 °C	700 °C	400 °C	400 °C

4.3 Thermochemische Stabilität eines $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ - $86\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ -Systems

Mit dem Beginn der Versuche wurden 24 Stunden gewartet. Das Membran-Korundrohrsystem ist vor und nach dem Versuch in Abbildung 61 zu sehen. Das Glaslot scheint beim Abdichten keine Poren oder Leckage zu bilden. Mit dem bloßen Auge kann man sehen, dass das Lot rundum das gesamte Rohr und die gesamte Membran abdeckt.

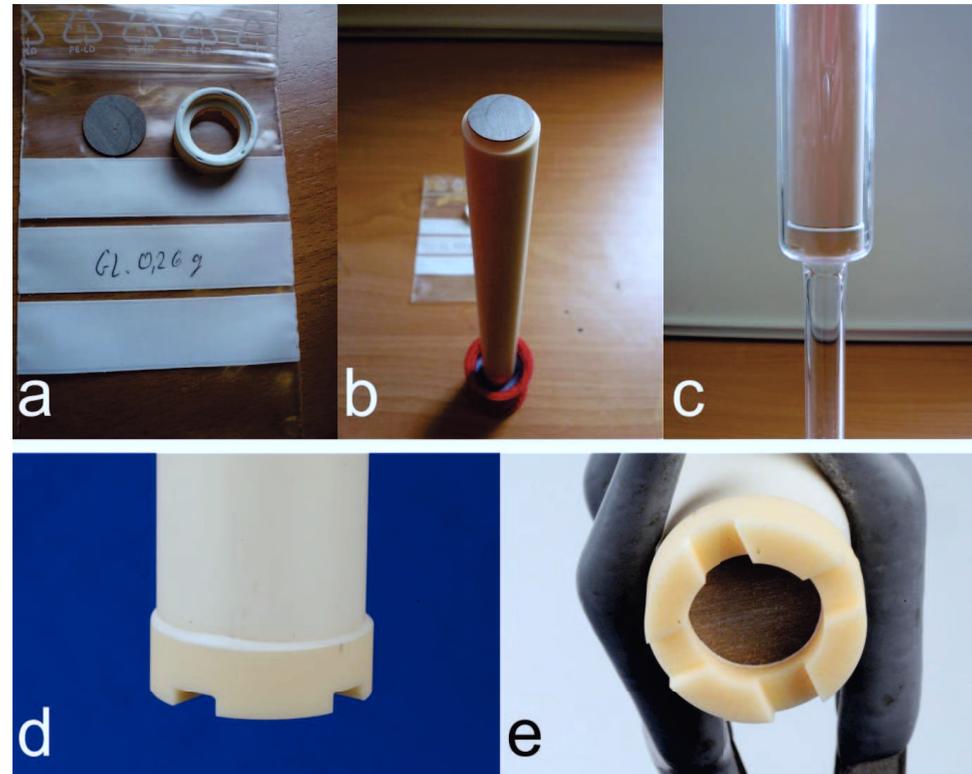


Abbildung 61: Glaslotverbindung zwischen Korundrohr und Lanthanwolframatmembran: a) geschliffene Membran mit Korunddeckel und Glaslot b) Membran auf Korundrohr c) Rohr und Membran vor dem Lötvorgang d) äußere Glaslotdichtung nach dem Versuch e) innere Glaslotverbindung nach dem Versuch

Die äußere Permeatseite ist mit Argon gespült worden. Das Gas kam sichtbar an der Waschflasche am Ende des Versuches an, womit größere Lecks an den Lotstellen bereits ausgeschlossen werden konnten. Anschließend wurde die Innenseite des Rohres 10 mm mit dem Hochtemperaturkatalysator $86\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ aufgefüllt ($m = 1,21988\text{g}$). Der Aufbau konnte nun oben verschlossen werden. Die Reaktionskammer wurde mit Argon befüllt, um mögliche

Ergebnisse und Diskussion

Lecks zu erkennen und Reaktionen des Synthesegases mit der Restluft auszuschließen. Nun konnten die Wasserstoff-, Kohlenstoffmonoxid- und Wasserzufuhr gestartet werden. In Tabelle 12 sind der verwendete Gasfluss und die Zusammensetzung aufgeführt.

Tabelle 12: Gasfluss und -zusammensetzung, die im Wassergas-Shift-Reaktor verwendet wurde

Gas	H ₂	CO	H ₂ O
Menge (ml/min)	49	110	165
Vol-%	15	34	51

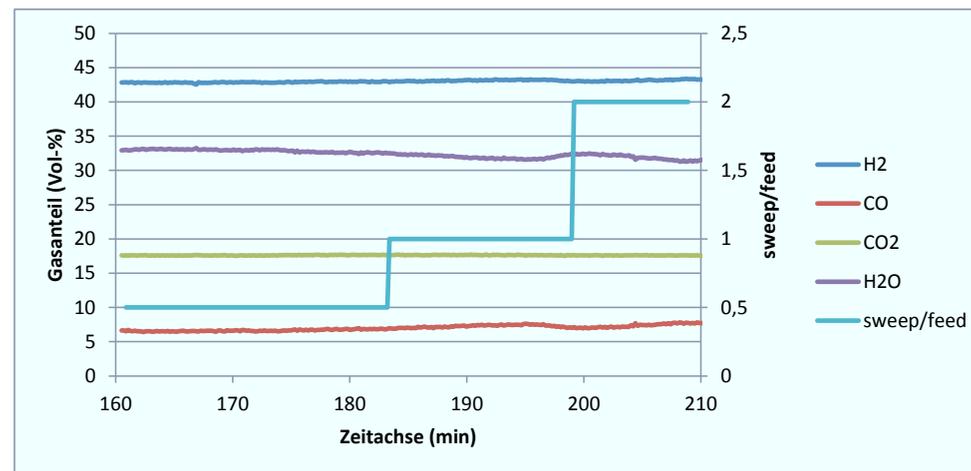


Abbildung 62: Gasanteile im Retentat nach dem Wassergas-Shift bei 850 °C für verschiedene Argonspülraten. Das Verhältnis von sweep/feed entspricht dem Verhältnis von Argonfluss zur Gesamtflussmenge, die in den Reaktor eingebracht wird.

Zunächst wurde die Spülgasmenge variiert, um Auswirkungen auf den Wassergas-Shift zu testen (Abbildung 62). Die Gaskonzentrationen des Retentats haben sich in Korrelation zu der Änderung der Spülgasmenge nicht merklich geändert. Das Massenspektrometer hat auch kein Argonsignal detektiert.

Anschließend wurde das Permeatsignal gemessen. Die Argonmenge musste jedoch verglichen mit den bisher verwendeten Spülgasmengen stark vermindert werden. Die erwartete Wasserstoffpermeation durch die Membran wäre bei etwa 0,1 ml/min gewesen. Selbst bei einem Spülgas:Eintrittsgas Verhältnis von nur 0,5 läge der Argonvolumenstrom bei

162 ml/min und daher über dem 1000fachen der Wasserstoffmenge. Da aufgrund des hohen Untergrundsignals ein entsprechend intensives Korrekturspektrum abgezogen werden muss, können Messungen mit sehr kleiner Signalstärke möglicherweise nicht korrekt erfasst werden. Daher wurde der Argonstrom auf die kleinstmögliche Menge von 10 ml/min reduziert.

Zunächst wurde der Argonfluss ohne Wassergas-Shift aufgezeichnet. Anschließend wurde die H₂-, CO- und H₂O-Zufuhr eingeschaltet (Abbildung 63). Man erkennt sowohl ein H₂-Signal, als auch ein kleineres CO₂-Signal. Zum einen erhält man durch die ursprünglich gasdichte Membran CO₂, außerdem ist das Wasserstoffsignal sehr viel größer als zunächst erwartet. Dies sind beides sehr klare Hinweise darauf, dass die Membran nicht mehr dicht ist und nicht mehr die angedachte gastrennende Funktion erfüllen kann.

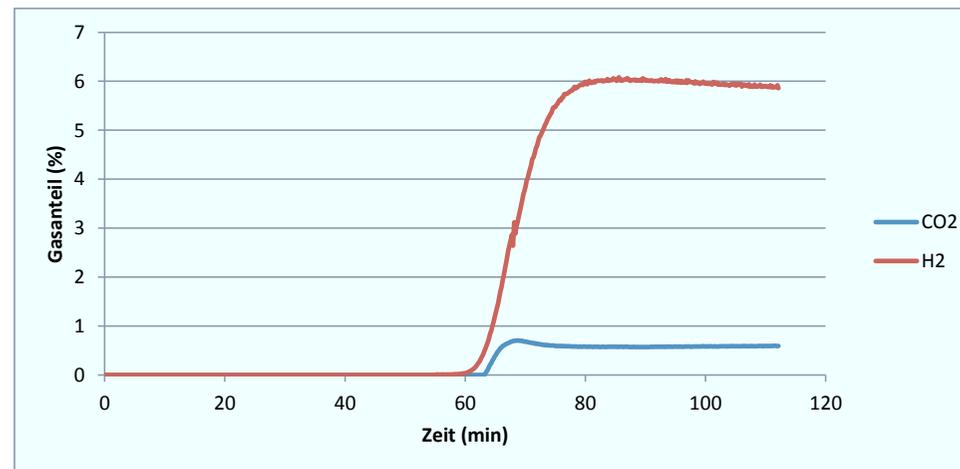


Abbildung 63: H₂- und CO₂-Fluss im Permeat ohne und mit Wassergas-Shift.

Um Auswirkungen von H₂S und HCl auf die Kombination von Membran, Katalysator und Glaslot zu untersuchen, wurde der Reaktor jeweils 1 h mit 1000 ppm H₂S und anschließend 1000 ppm HCl betrieben.

Am Ende wurde der Aufbau mit Argon geflutet und mit einer Rate von 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohr wurde im unteren Bereich, der die Membran beinhaltet, mit Epoxidharz eingegossen. Die Innenseite wurde soweit mit Epoxidharz

Ergebnisse und Diskussion

aufgefüllt, dass die Katalysatorschüttung ebenfalls komplett eingebettet wurde. Anschließend wurde das Rohr der Länge nach durchgesägt, so dass man einen Querschnitt durch die Mitte der Membran erhält. Der Querschnitt wurde geschliffen und poliert, um eine ebene Fläche für eine REM- und EDX-Analyse zu erhalten.

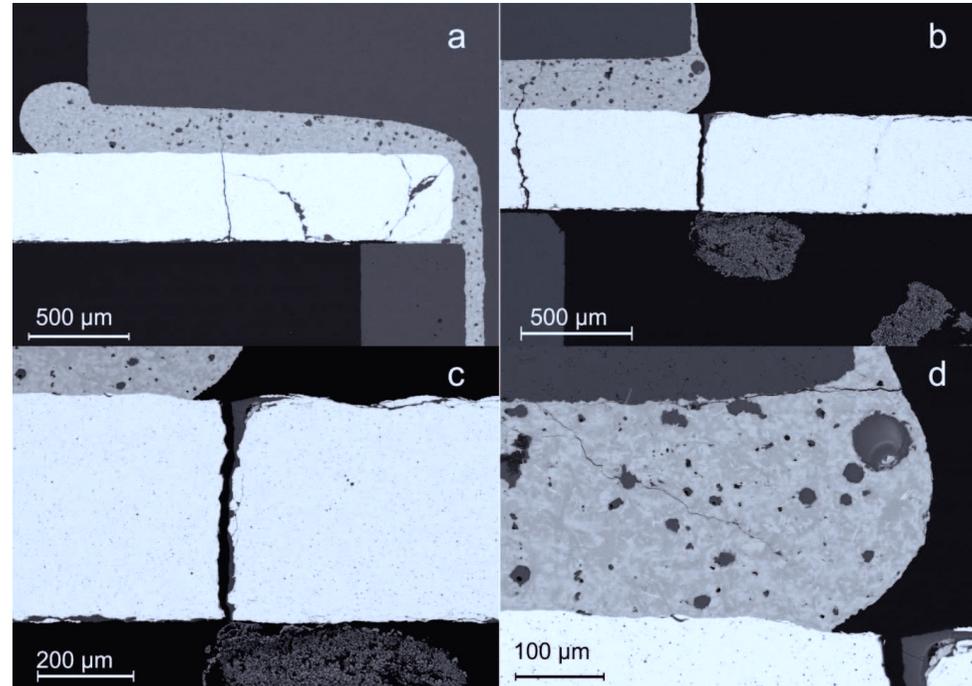


Abbildung 64: REM-Aufnahme des Querschnitts des Membranreaktors nach dem Versuch: a) Membran mit Glaslotverbindung zum Aluminiumoxidrohr b) Glaslotverbindung auf der anderen Seite mit Riss in der Membran c) Nahaufnahme des Risses d) Nahaufnahme der Übergänge von Aluminiumoxid zu Glaslot und Glaslot zu Membran

Die REM-Aufnahme bestätigt einen lückenlosen Kontakt mit der Membran und dem Aluminiumoxid (Abbildung 64). In den REM-Bildern erkennt man jedoch, dass die Membran an mehreren Stellen Risse bekommen hat. Diese sind vermutlich für die Diffusion des Kohlenstoffdioxids und der großen Menge an Wasserstoff verantwortlich.

Eine weitere Frage, die sich stellt ist, ob es zu Reaktionen zwischen dem Membranmaterial und dem Katalysator kommt. Dies ist ein Kernthema der Dissertation von Désirée van Holt [56]. In ihrer Arbeit wurden unter anderem Membran-Katalysator-Systeme in SYN-

Atmosphären ausgelagert. Mit dem reinen Eisenkatalysator (Fe_2O_3) kam es dort zu Eisendiffusion in das Lanthanwolframat, jedoch weit weniger mit den chromstabilisierten Katalysatoren ($^{86}\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ und $^{88}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$). Es wurde zwar keine Übergangszone beobachtet, aber eine Eisendiffusion in die Korngrenzen bis zu einer Tiefe von 5 μm ($^{86}\text{Fe}_{14}\text{Cr}$) und 2 μm ($^{88}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$). Um auch das Lanthanwolframat aus diesem Versuch auf Eisendiffusion zu untersuchen, wurde ein EDX-Mapping an einem Übergang zwischen der Membran und Katalysator erstellt. Im EDX-Mapping sind jedoch keine Hinweise auf verstärkte Interdiffusionsprozesse zu erkennen (Abbildung 65).

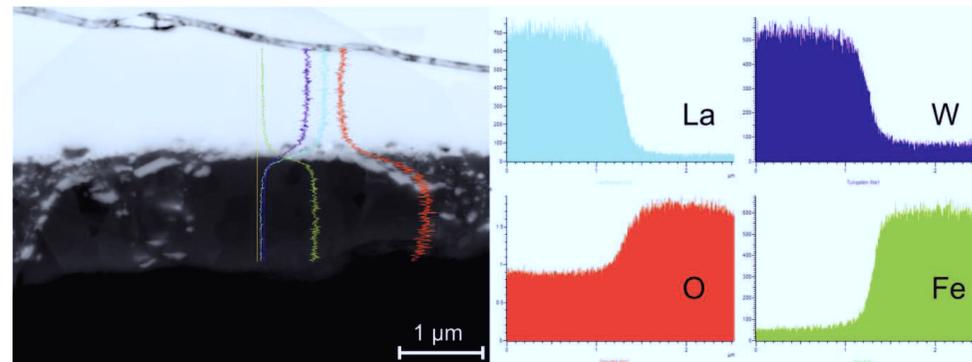


Abbildung 65: EDX-mapping am Übergang zwischen Lanthanwolframatmembran und chromstabilisiertem Eisenkatalysator ($^{86}\text{Fe}_{14}\text{Cr}$).

Nachdem die Stabilitätsuntersuchungen der Protonenleiter und Katalysatoren gezeigt hatten, dass $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ gute Phasenstabilität zeigten und dass eisenbasierte Katalysatoren Molybdänkarbid vorzuziehen sind, hatte Désirée van Holt Membran-Katalysator-Systeme mit direktem Kontakt hergestellt [56]. Diese wurden bei 900 °C sowohl in SYN- als auch RET-Atmosphäre ausgelagert. Es kommt teilweise zu Eisendiffusion in die Lanthanwolframatschicht und zu Versinterung der Katalysatorkörner, besonders wenn keine Chromstabilisierung vorliegt. Es kommt einerseits zur Oxidation der Katalysatoren, möglicherweise gespeist aus dem Sauerstoff der Protonenleiter, aber auch zur Bildung von metallischen Ansammlungen in $^{86}\text{Fe}_{14}\text{Cr}$. Vermutlich wurde das Material bei dem Ausbrennen des organischen Binders reduziert. Dabei sind die Katalysatoren auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ weniger stark oxidiert. Während der reine Fe_2O_3 -Katalysator immer gänzlich versintert ist, hatten die beiden anderen Katalysatoren größtenteils ihre

Ergebnisse und Diskussion

ursprüngliche Form beibehalten. Obwohl $86\text{Fe}14\text{Cr}$ bei den Stabilitätstests besser abgeschnitten hatte, war $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$ im Membransystem weniger stark oxidiert und vermutlich besser geeignet. In dem hier vorgestellten Aufbau ist der Katalysator lediglich auf die Membran geschüttet worden, ohne einen Binder zu verwenden. In den REM-Aufnahmen ist das Katalysatormaterial relativ homogen und weist keine merklichen Oxidationsunterschiede auf. Vermutlich kam es zu keiner Reduktion aufgrund des Binderausbrandes. Es kam auch zu keiner Oxidation durch Sauerstoffausbau aus der Membran. Dies kann jedoch an der kürzeren Versuchsdauer liegen. Der Membranreaktor wurde etwa 8 Stunden betrieben, während die Auslagerung der Katalysator-Membran-Systeme drei Tage lang lief.

4.4 Silikamembran

4.4.1 Permeationsmessungen mit trockenen Gasen

Um die Silikamembran nicht vorzeitig aufgrund von Kristallisation zu zerstören, wurden zunächst Messungen ohne Wasserzufuhr gemacht. Daher wurde anfangs ein 50:50 Gasgemisch aus 100 ml/min CO₂ und 100 ml/min H₂ verwendet. Die Parameter, die variiert wurden, waren einerseits die Spülgasmenge und die Temperatur.

Zunächst ist bei Raumtemperatur die Spülgasmenge auf 50, 100, 200, 400 und 600 ml/min eingestellt worden. Somit ist das Verhältnis von Eintrittsgas zu Spülgas $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 3. Dabei wurden sowohl das Retentat, als auch das mit Wasserstoff angereicherte Spülgas mit dem Massenspektrometer analysiert. Dieselben Messungen wurden für 200, 300, 400 und 500 °C wiederholt. Anschließend wurde das Rohr wieder abgekühlt und mit einem kommerziellen Kupfer-Zink-Katalysator befüllt. Das Rohr wurde wieder in den Versuchsaufbau eingebaut und die Messung wurde bei Raumtemperatur wiederholt. Damit sollte geklärt werden, ob das Befüllen des Rohres die Funktion der Membran beeinträchtigt.

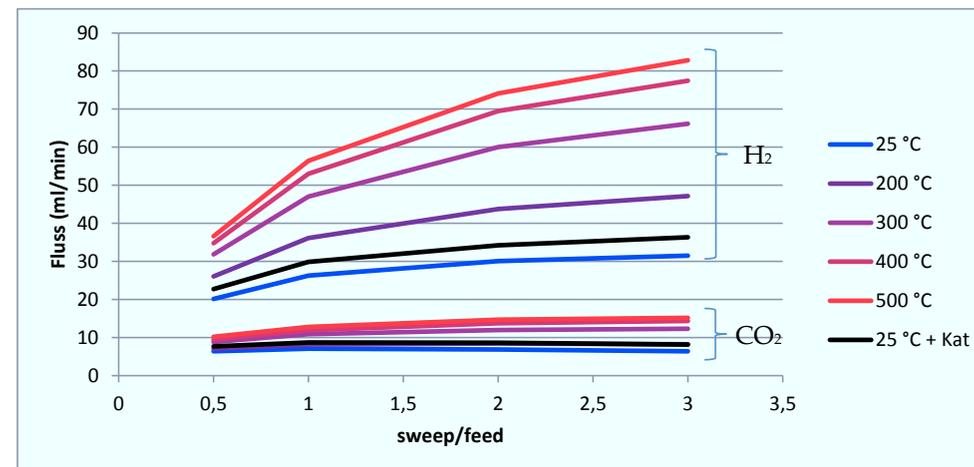


Abbildung 66: Flussmenge von Wasserstoff (oben) und Kohlenstoffdioxid (unten) im Permeat in Abhängigkeit von der Spülgasmenge und Temperatur

Ergebnisse und Diskussion

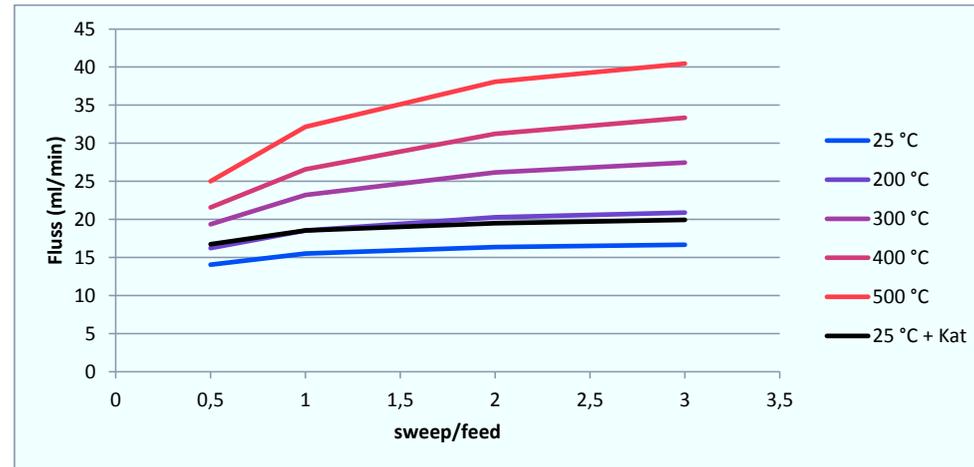


Abbildung 67: Argonfluss, der durch die Membran nach innen in das Retentat permeiert, in Abhängigkeit von der Spülgasmenge und der Temperatur

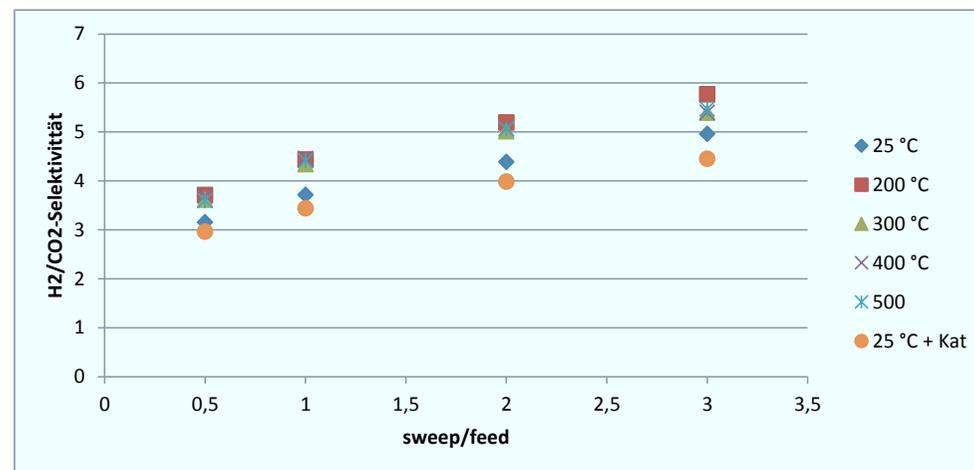


Abbildung 68: H₂-Selektivität der Membran für verschiedene Spülgasmenge und Temperaturen. Die verwendete Gasflussmenge für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ist jeweils 100 ml/min.

Man sieht, dass nicht nur Wasserstoff, sondern auch Kohlenstoffdioxid nach außen diffundiert (Abbildung 66). Zudem dringt auch Argon nach innen ein und ist im Retentat messbar (Abbildung 67). Für alle Gase erhöht sich mit der Temperatur der Fluss durch die Membran. Das Verhältnis von H₂/CO₂ zeigt verglichen zum Gasfluss eine geringere Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Spülgasmenge nahm für alle Gase das

Permeationsvolumen zu. Die Messwerte nach dem Befüllen liegen nahe bei der vorhergehenden Leerrohrmessung.

Die freie Weglänge der Gasmoleküle berechnet sich über [65]

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} d^2 \pi p}$$

Mit der Boltzman-Konstante k_B , der Temperatur T , dem Moleküldurchmesser d und dem Druck p . Die Moleküldurchmesser sind in Tabelle 13 aufgelistet. Damit ergeben sich für Argon, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid für Temperaturen von 25 °C bis 500 °C freie Weglängen, die in Tabelle 14 aufgeführt sind.

Tabelle 13: Moleküldurchmesser der verwendeten Gase in pm [78]

Gas	Ar	CO ₂	H ₂
Moleküldurchmesser d_M (pm)	358	453	271

Tabelle 14: Mittlere freie Weglänge (in nm) von Argon, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff bei Atmosphärendruck (10135 Pa).

	Ar	CO ₂	H ₂
Temperatur (°C)			
25	79 nm	55 nm	107 nm
200	126 nm	88 nm	170 nm
300	152 nm	106 nm	205 nm
400	179 nm	125 nm	240 nm
500	205 nm	143 nm	276 nm

Die Porengröße der Silikamembran bewegt sich in einem Bereich von <2 nm [56] und ist somit weit kleiner als die mittlere freie Weglänge bei den gegebenen Temperaturen. Damit liegt der Diffusionsmechanismus vermutlich im Bereich der Knudsendiffusion (Kapitel 2.3.2b).

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 69 sind die permeierten Flüsse gegen die Quadratwurzel der Temperatur aufgetragen und mit einer Ursprungsgeraden angenähert. Für niedrige Sweepraten kann man eine lineare Anordnung der Messpunkte finden, aber besonders mit steigender Argonspülung weichen die Punkte von der Regressionsgeraden ab. Eine Abnahme der Flüsse könnte auf den in Kapitel 2.3.2 d) besprochenen translationalen Gasdiffusionsmechanismus hinweisen, da dabei eine abnehmende Exponentialfunktion als Faktor hinzukommt. In den vorliegenden Messungen nimmt der Fluss hingegen zu. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hier um einen systematischen Fehler handelt, da bei großen Argonflüssen der H₂- und CO₂-Anteil kleiner wird und der Messfehler aufgrund der Hintergrundsubtraktion zunimmt.

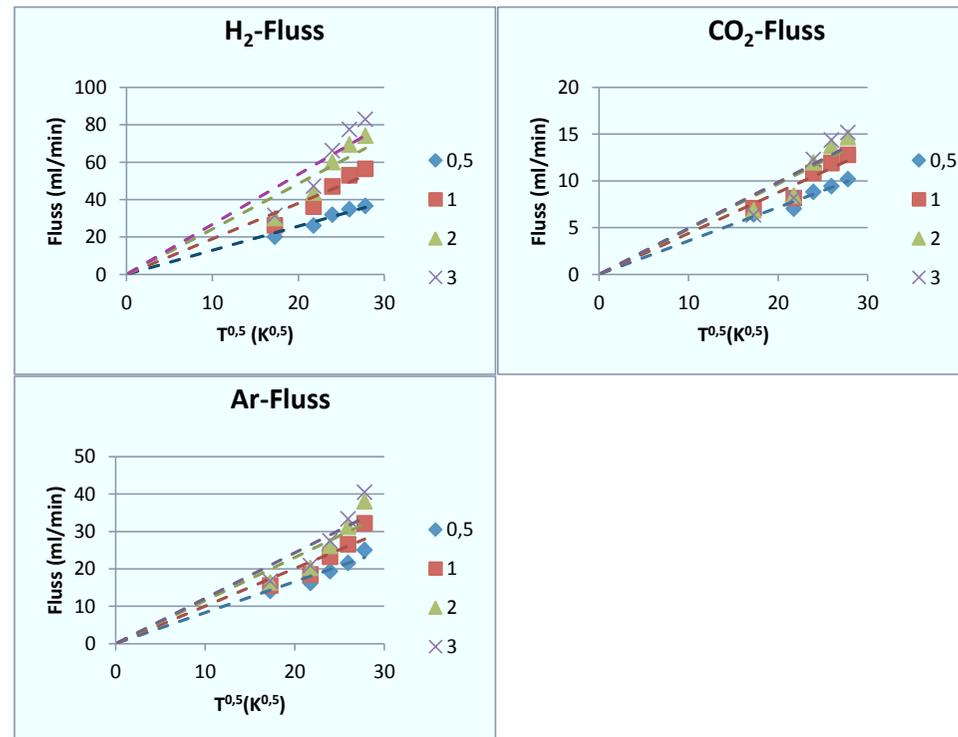


Abbildung 69: Permeierte Gasflüsse durch die Silikamembran aufgetragen gegen die Quadratwurzel der Temperatur für sweep/feed-Verhältnissen von 0,5 – 3. Die Messpunkte sind durch eine Ursprungsgerade angenähert (gestrichelte Linie).

4.4.2 Permeationsmessungen mit Wassergas-Shift

Im nächsten Schritt sollte das Rohr unter Wassergas-Shift-Bedingungen getestet werden. In dieser Versuchsreihe wurde die Spülgasmenge so eingestellt, dass sie immer der Synthesegasmenge entsprach. Da vermutet wurde, dass in erster Linie der Wasserdampf die Membran beschädigen würde, wurde der Wasseranteil sukzessive erhöht.

Die Synthesegasatmosphäre, die in den Auslagerungen und Katalysatortests verwendet wurde, bestand aus 15 % H₂, 34 % CO und 51 % H₂O. Im Gasgemisch für das Silikarohr wurde auch dieses Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid verwendet, jedoch zunächst ohne Wasser hinzuzufügen. Somit konnte es noch zu keinem Wassergas-Shift kommen.

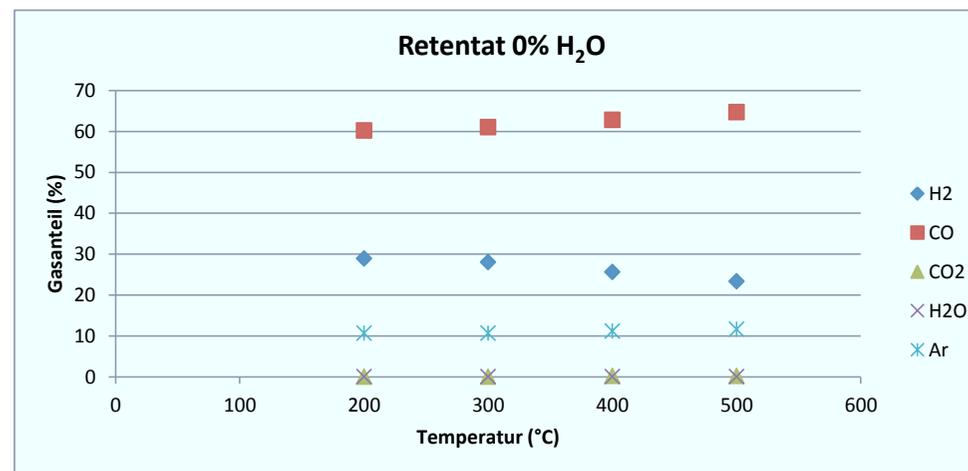


Abbildung 70: Retentatgaszusammensetzung für Temperaturen von 200 bis 500 °C ohne Wasserzugabe.

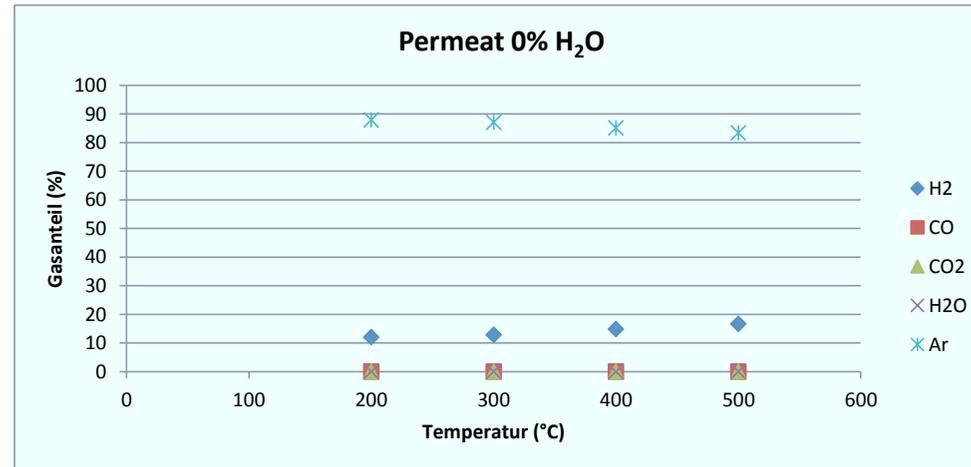


Abbildung 71: Permeatgaszusammensetzung für Temperaturen von 200 bis 500 °C ohne Wasserzugabe.

Daher ist im Gas kein H₂O oder CO₂ nachweisbar. Die Argonpermeation durch die Membran ist weitestgehend konstant. Im Permeat konnte kein Kohlenstoffmonoxid gemessen werden. Mit steigender Temperatur sinkt der Wasserstoffanteil im Retentat (Abbildung 70), während er im Permeat steigt (Abbildung 71). Offensichtlich nimmt die Wasserstoffpermeation wie im Versuch davor mit steigender Temperatur zu.

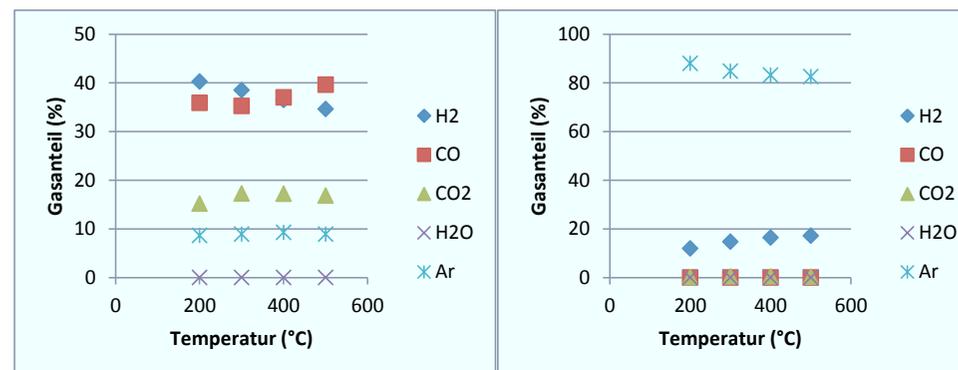


Abbildung 72: Gasanteile im Retentat (links) und Permeat (rechts) bei einem H₂O:CO Verhältnis von ¼

Im nächsten Schritt wird eine kleine Menge Wasser hinzugegeben, so dass das Wasservolumen 25% des CO-Volumens entspricht. Man kann nach wie vor kein Wasser detektieren (Abbildung 72). Da weit mehr CO als Wasser vorhanden ist, wird es zum größten

Teil über den Wassergas-Shift verbraucht. Entsprechend sinkt der CO-Anteil und man erhält die Produktgase CO₂ und H₂. Das Argonsignal im Retentat ist nachwievor konstant und die Wasserstoffpermeation nimmt mit höherer Temperatur zu.

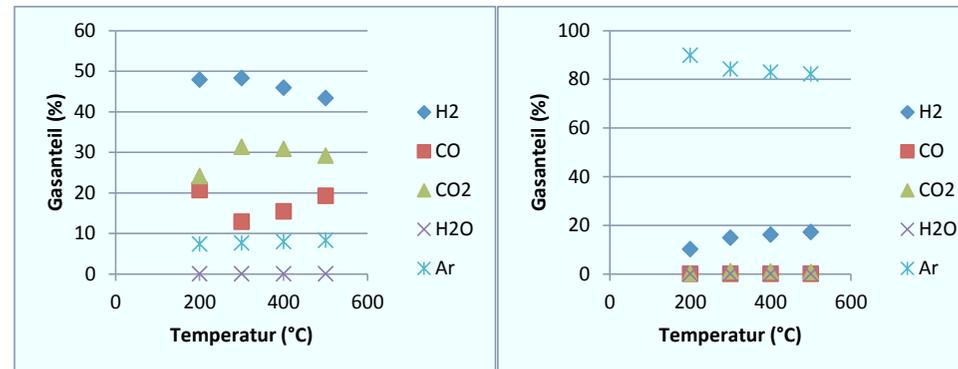


Abbildung 73: Gasanteile im Retentat (links) und Permeat (rechts) bei einem H₂O:CO Verhältnis von 1/2

Bei einem 50 %-Anteil von Wasser zeigen sich die selben Trends wie bisher (Abbildung 73). Der Argonanteil ist konstant, es war kein Wasseranteil messbar und zu höheren Temperaturen permeiert mehr Wasserstoff. Der Maximalumsatz stellt sich bei 300 °C ein und fällt für beide Temperaturrichtungen ab. Dabei handelt es sich offenbar um eine Umsatzbegrenzung durch die Kinetik bei 200 °C und aufgrund der Gleichgewichtslage bei 400 °C und 500 °C. Einen ähnlichen Verlauf hatte man bei den Tests mit den Eisenkatalysatoren bei etwa 400 °C gesehen (Kapitel 4.2.1). Da es sich hier jedoch um einen Niedrigtemperaturkatalysator handelt, erhält man die Limitation durch die Kinetik bei einer niedrigeren Temperatur.

Ergebnisse und Diskussion

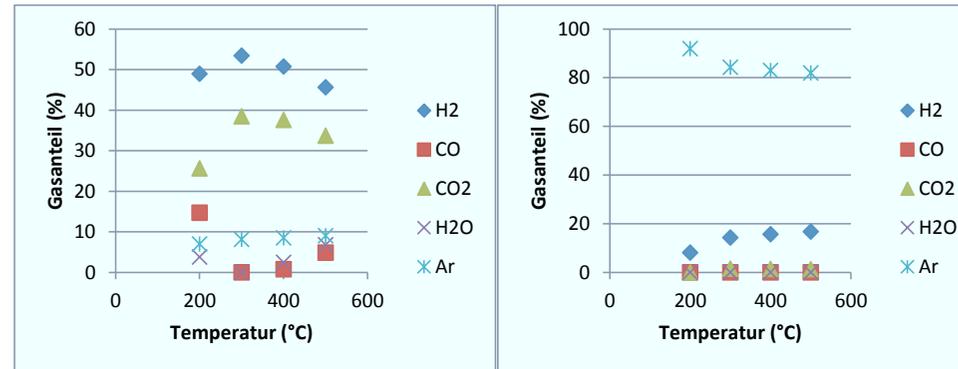


Abbildung 74: Gasanteile im Retentat (links) und Permeat (rechts) bei einem H₂O:CO Verhältnis von 3/4

Als man die Wasseranteil auf 75 % des CO-Volumenstroms erhöht hat, erhielt man ein Restwassersignal für 200, 400 und 500 °C (Abbildung 74). Der Argonanteil im Retentat veränderte sich nicht.

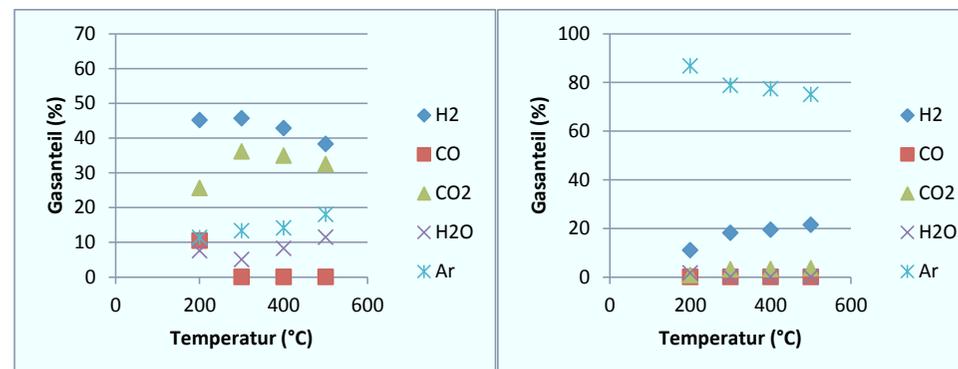


Abbildung 75: Gasanteile im Retentat (links) und Permeat (rechts) bei einem H₂O:CO Verhältnis von 1

Bei einem CO zu H₂O Verhältnis von 1 erhielt man für 300, 400 und 500 °C kein CO-Signal mehr, da es zum größten Teil umgesetzt wurde (Abbildung 75). Man bemerkt jedoch einen sichtbaren Anstieg des Argonanteils im Retentat. Im Permeat war der CO₂-Anteil ab 300 °C von unter 1,5 % auf über 3 % gesprungen. Diese Hinweise lassen vermuten, dass die Membran unter dem hohen Wassergehalt Schaden genommen und an Funktionalität eingebüßt hatte. Um die Membran mit einer Messung vor dem Einsatz von Wasserdampf zu

vergleichen, wurde die Wasserzugabe wieder ausgeschaltet, und die Membran nur mit H₂ und CO betrieben (Abbildung 76).

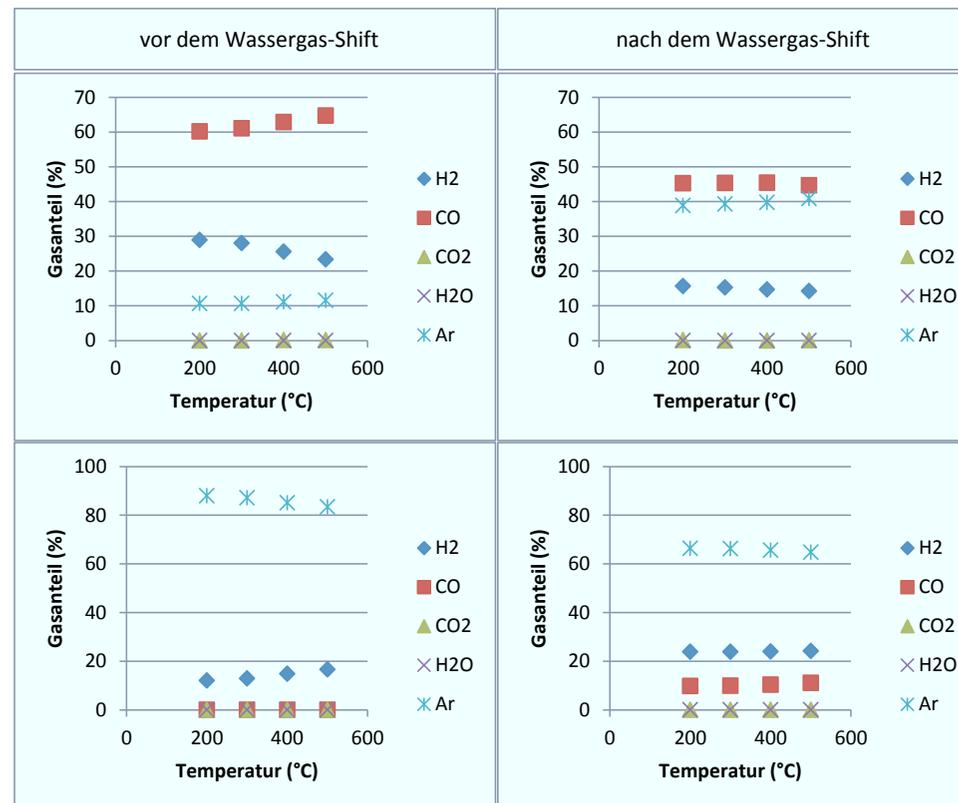


Abbildung 76: Gasanteile des Retentats (oben) und Permeats (unten) jeweils vor (links) und nach (rechts) Wassergas-Shift mit einem H₂O:CO Verhältnis von 1

Im Retentat sind die Anteile sowohl von H₂ als auch CO nach der wasserhaltigen Messung geringer. Die Argonpermeation in das Retentatgas hat sich verdreifacht. Der Wasserstoffanteil im Retentat hat sich fast verdoppelt. Zuvor hatte das Massenspektrometer kein CO im Permeat angezeigt. Danach lag der CO-Anteil bei etwa 10 %.

Um die Selektivität der Membran vor und nach dem Wassergas-Shift zu vergleichen wurde das Rohr wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend ist wieder ein Gasmisch aus 100 ml/min H₂ und 100 ml/min CO₂ in das Rohr geleitet worden, während die Spülgasmenge wieder von 50 ml/min bis 600 ml/min variiert wurde. Man sieht, dass die

Ergebnisse und Diskussion

Selektivität signifikant gesunken ist. Der erhöhte Wassergehalt hat vermutlich zu einer Kritallisation der amorphen Silikaschicht geführt.

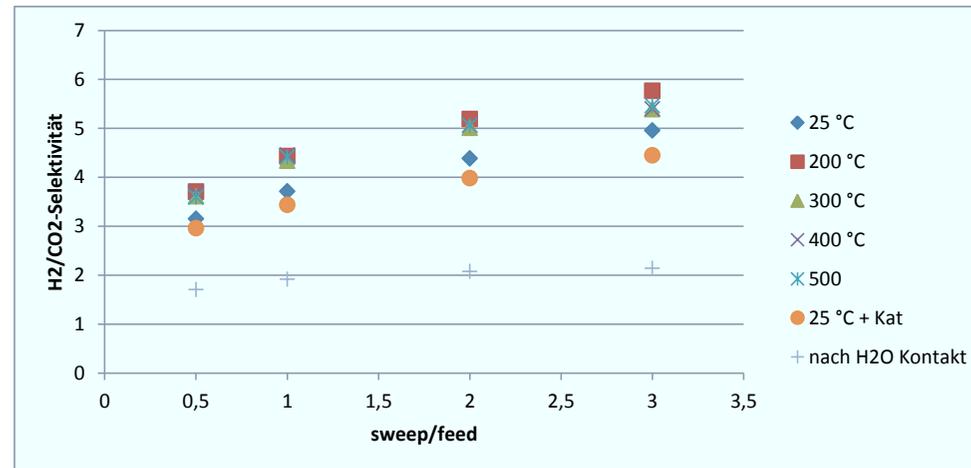


Abbildung 77: H₂-Selektivität der Silikamembran vor und nach den Versuchen mit Wassergas-Shift.

Mit *FactSage 5.5* wurde der Wassergehalt für verschiedene Temperaturen und CO:H₂O-Verhältnisse im Gleichgewicht berechnet. Hierbei wurde ausschließlich mit den Gasen H₂, CO, CO₂ und H₂O gerechnet, da theoretisch im Gleichgewicht große Mengen Graphit und Methan entstehen würden, was jedoch mit dem verwendeten Katalysator und der betrachteten Zeitskala nicht zutrifft. In Tabelle 15 sieht man, dass der Wasseranteil nach dem Shift mit der Temperatur und zugegebenen Wassermenge steigt.

Im Versuch ist bis zu einem H₂O:CO-Verhältnis von $\frac{3}{4}$ noch keine merkliche Degradierung der Membran zu erkennen, obwohl der Wasseranteil bei 500 °C laut Berechnung bei knapp 10 % liegen müsste. Bei einem H₂O:CO-Verhältnis von 1 ist schon bei 300 °C eine Veränderung im Permeationsverhalten der Membran festzustellen. Laut Berechnung beträgt der Wasserdampfgehalt dann etwa 6,6 %. Man kann somit anhand dieser Ergebnisse weder einen genauen Wasser- noch Temperaturschwellwert angeben, ab dem die Membran Schaden nimmt. In Abhängigkeit von der Temperatur scheinen aber Wassergehalte im bereits einstelligen Prozentbereich sehr problematisch zu sein. Es ist zu vermuten, dass es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelt und die Membran davor schon teilweise Schaden genommen hat. Tests an Silikagelen (Xerogel) hatten eine reziproke

Temperaturabhängigkeit bei der Oberflächenverringering und Vergrößerung der Porengröße ergeben [87]. Es ist daher zu vermuten, dass es weniger einen Schwellenwert für die Stabilität gibt. Die Degradierung nimmt im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur offenbar immer schneller zu.

H ₂ O:CO	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
0	0	0	0	0
¼	0,05635 %	0,31726 %	0,97984 %	2,0511 %
½	0,19796 %	1,0555 %	2,9254 %	5,4134 %
¾	0,62471 %	2,7663 %	6,1904 %	9,8401 %
1	2,9775 %	6,5979 %	10,826 %	14,889 %

Tabelle 15: Mittels *FactSage* errechnete Wasserdampfanteile des Gases im Gleichgewicht (nur H₂, CO, CO₂ und H₂O berücksichtigt).

Die Wasserempfindlichkeit von Silika ist eines der Hauptprobleme für Wassergas-Shift-Anwendungen. Mit erhöhten Temperaturen kommt es zur Oberflächenverringering, Aufweitung der Poren und Vergrößerung der Materialpartikel [87]. Diese Effekte werden durch die Anwesenheit von Wasser verstärkt. Der Mechanismus dahinter ist die Umwandlung von Si-OH Verbindungen zu Si-O-Si, was zu lokalen Verdichtungen führen kann [88]. Membranen, die mittels CVD hergestellt sind, sind tendenziell stabiler als Membranen, hergestellt nach dem dem Sol-Gel-Verfahren [89].

Es gibt bereits verschiedene Modifikationen, die die Stabilität der Membranen verbessert haben. Ein Ansatzpunkt ist, die Membran hydrophob zu machen. So kann man bei der Sol-Herstellung Methyltriethoxysilan hinzugeben, was dazu führt, dass Methylfunktionsgruppen in die Membran inkorporiert werden, welche hydrophob sind. Es wurde bei diesen Membranen verbesserte Stabilität, jedoch auch verringerte Selektivität beobachtet [90]. Eine andere Methode arbeitet mit der Zugabe von kurzkettigen kationischen Tensiden, indem Hexyl-triethyl-Ammoniumbromid der Sol-Lösung hinzugegeben wird. Die sogenannte carbonised template molecular sieve silica (CTMSS) Membran zeigte im Vergleich mit einer gewöhnlichen Silicamembran keine Verringerung in der Selektivität [91].

Ergebnisse und Diskussion

Schließlich kann man die Silikamembran mit anorganischen Oxiden dotieren. Dazu gibt es Arbeiten mit Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 [92] und Nickel [93].

4.4.3 Permeationstests mit H_2S und HCl-Verunreinigung

H_2S

Ein zweites Silikarohr wurde verwendet, um es auf Stabilität unter H_2S Einfluss zu testen. Dafür wurde in die Gasleitung ein Glaskolben mit Eisensulfid eingebaut, der unter Zugabe einer schwachen HCl-Säure H_2S bildet. Die Messung mit Wassergas-Shift hat gezeigt, dass die Membran von Wasserdampf beeinflusst wird. Daher wurden die Tests mit Verunreinigung nicht mit Wasser, sondern mit der üblichen 100 ml/min H_2 und 100 ml/min CO_2 Mischung durchgeführt. Der Argonfluss, der die äußere Glaskammer spült, wurde wieder auf 50, 100, 200 und 400 und 600 ml/min eingestellt.

Zunächst wurde auf die gewünschte Temperatur hochgeheizt. Anschließend wurde über die Peristaltikpumpe eine H_2S -Konzentration eingestellt. Dann wurde, während mit dem Massenspektrometer das Retentat gemessen wurde, die Spülgasmenge variiert. Die selbe Messung wurde dann mit dem Permeat wiederholt. Diese Messprozedur wurde für 0, 10, 100, 1000 und abschließend wieder für 0 ppm H_2S durchgeführt. Dann wurde das Rohr auf die nächste Temperatur geheizt, und die Messungen wurden wiederholt. Die Permeation wurde in 100 °C Schritten von 200 °C bis 500 °C aufgezeichnet.

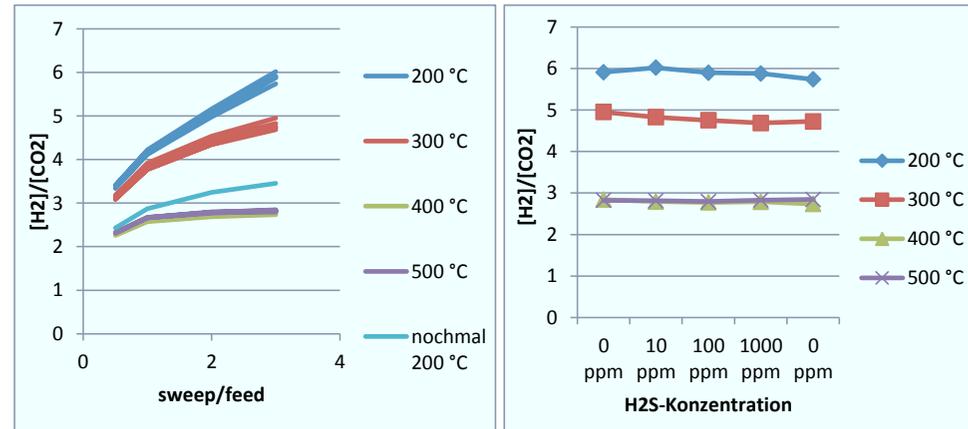


Abbildung 78: Selektivitäten für verschiedene H₂S-Konzentrationen (links). Messpunkte gleicher Farbe sind bei gleicher Temperatur, jedoch verschiedenen H₂S-Konzentrationen aufgenommen worden. Nach der Messung bei 500 °C wurde nochmal eine Referenzmessung bei 200 °C (hellblau) durchgeführt. Selektivitäten bei einem sweep/feed-Verhältnis von 3 (rechts).

Man erkennt, wie zuvor gemessen, eine spülgasmengen- und temperaturabhängige Gasverteilung, jedoch keinen großen Einfluss der H₂S-Konzentration auf die Gaspermeation (Abbildung 78, links). Wenn man die Selektivität für jede Temperatur berechnet, erkennt man für 200 °C und 300 °C Unterschiede für die verschiedenen H₂S-Konzentrationen. Wenn man für die höchste Spülgasmenge die Selektivitäten für die einzelnen Konzentrationen vergleicht, kann man einen leichten Abwärtstrend für höhere H₂S-Verunreinigungen erkennen (Abbildung 78, rechts). Weit stärker ist jedoch der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität. Das zuvor gemessene Silikarohr war in dieser Hinsicht relativ temperaturunabhängig und wies sogar eine leichte Verbesserung auf als es von Raumtemperatur auf 200 °C hochgeheizt wurde (Kapitel 4.4.1).

Verglichen mit anderen Membranarten wie beispielsweise metallischen oder organischen Membranen, welche oft sensibel auf Schwefelwasserstoff reagieren, ist die Resistenz der Silikamembran einer ihrer oft genannten Vorteile. Wenn jedoch die Silikamembran mit weiteren Zusätzen verarbeitet wird, muss deren Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen mit berücksichtigt werden. So ist beispielsweise Nickel einerseits stabilitätsfördernd gegen Wasser, jedoch gleichzeitig sehr anfällig für Schwefelwasserstoff [93].

HCl

Für diese Messung wurde wieder ein neues Rohr verwendet. Da die Messungen mit Verunreinigungen ohne Zugabe von Wasser durchgeführt werden sollten, konnte Chlorwasserstoff hier nicht über Verdampfen einer schwachen HCl-Lösung in das Rohr eingebracht werden. Stattdessen wurde ein Platinschiffchen mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl) in das Rohr gelegt. Dort zersetzte es sich und bildete HCl, welches vom Gasstrom mittransportiert wurde. Da das Ändern der HCl-Konzentration verglichen mit dem Ändern der H_2S -Konzentration länger dauerte, wurde zunächst ohne HCl-Verunreinigung die Temperatur von 200 °C bis 500 °C durchfahren und anschließend die Messung mit einer höheren HCl-Konzentration wiederholt.

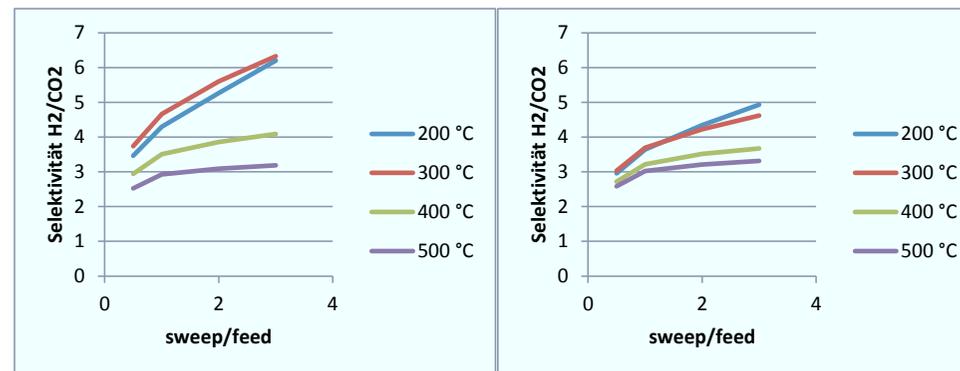


Abbildung 79: H₂-Selektivitäten für verschiedene Temperaturen ohne (links) und mit 1000 ppm HCl-Verunreinigung (rechts)

Wenn man die Selektivitäten vergleicht (Abbildung 79), erhält man für 200 °C und 300 °C geringere Werte durch die HCl-Verunreinigung. Es ist zunächst naheliegend, den Chlorwasserstoff dafür als Grund anzugeben. Man sieht jedoch wieder, wie bei der Messung mit H_2S , dass generell die Selektivität mit der Temperatur abnimmt. Diesen Effekt hatte man bei der ersten Membran nicht beobachtet.

Es scheint, als ob bei manchen Membranen das Aufheizen auf eine höhere Temperatur bereits zur Degradation führen kann. Um dies zu prüfen, wurde wieder ein neues Rohr in den Aufbau eingebaut und eine Thermozyklisierung durchgeführt. Dabei wurde wieder eine

Gasmischung aus 100 ml/min H₂ und 100 ml/min CO₂ in das Rohr eingeleitet und die Argonspülung auf einen Volumenstrom von 50, 100, 200, 400 und 600 ml/min eingestellt.

Die Membran wurde dreimal von 200 °C ab hochgeheizt. Zuerst bis 300 °C, dann bis 400 °C und schließlich bis auf 500 °C (Abbildung 80). Dadurch ist die Membran wiederholt denselben Temperaturbereichen ausgesetzt, nachdem sie sukzessiv höheren Temperaturen ausgesetzt wurde.

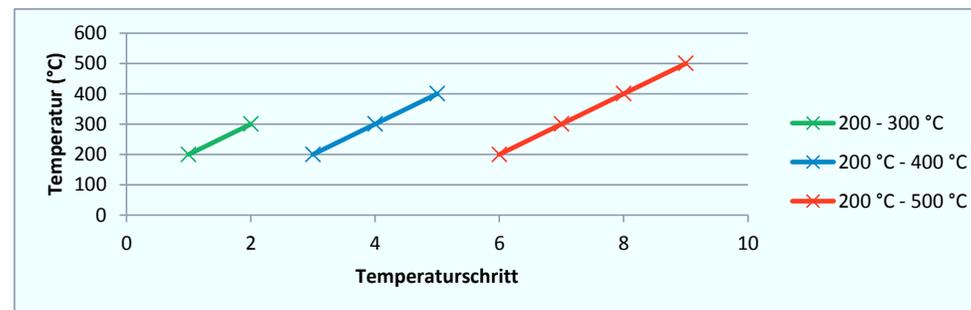


Abbildung 80: Profil für die Thermozyklierung der Silikamembranen. Die Maximaltemperatur der Heizphasen wurde sukzessive erhöht.

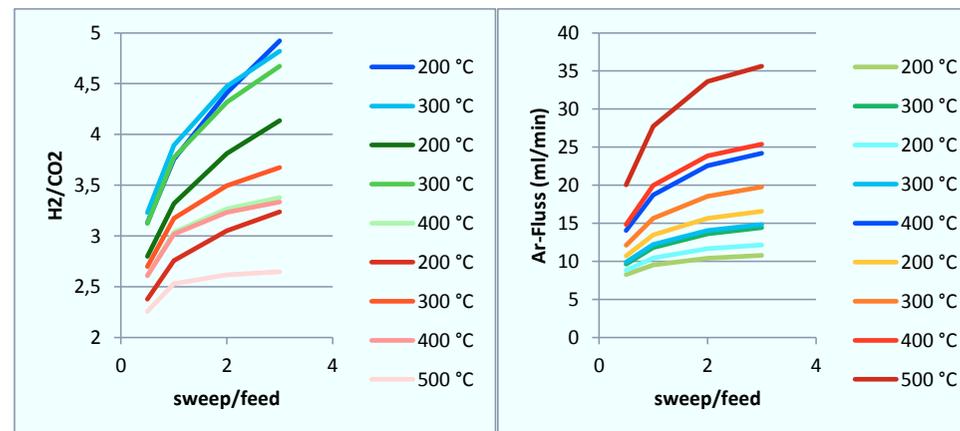


Abbildung 81: H₂-Selektivität (links) und Argonpermeation (rechts) während der Thermozyklierung

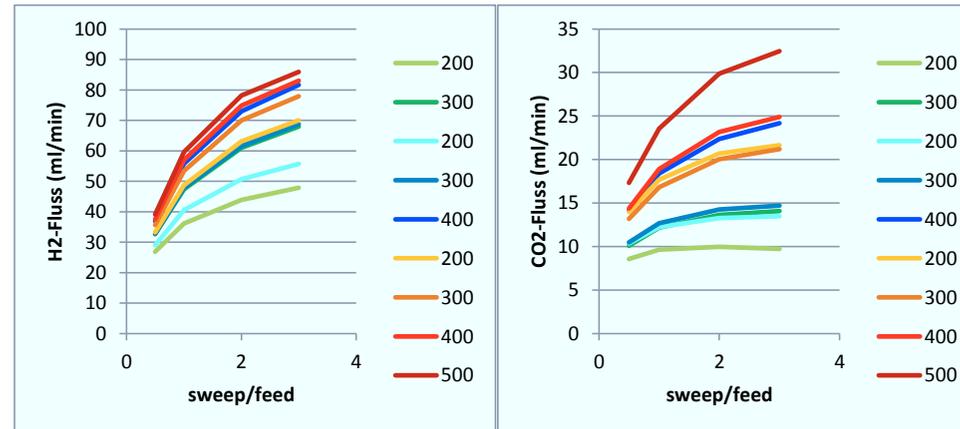


Abbildung 82: Wasserstoff- (links) und Kohlenstoffdioxidpermeation (rechts) während der Thermozyklierung

Wie schon bei den Messungen mit H₂S und HCl-Verunreinigungen sinkt die Selektivität mit steigender Temperatur. Was man nun auch in der Thermozyklierung sieht ist, dass die Selektivität für die gleiche Temperatur sinkt, wenn die Membran zuvor einer höheren Temperatur ausgesetzt war. Parallel nahmen die Permeationsraten von allen drei Gasen zu. Daher ist zu vermuten, dass die Degradierung nicht oder nicht nur die Folge von Reaktionen mit Komponenten aus dem Gas ist, sondern aufgrund der Schwächung der porösen Struktur durch die Temperaturerhöhung und -zyklierung ist. Es ist zu vermuten dass es zur Rissbildung oder Aufweitung der Poren kommt. Dies würde zu einer Erhöhung der Permeation der verwendeten Gase führen.

Abschließend sind weitere drei Silikamembranrohre unter den gleichen Gasbedingungen in aufsteigender Temperatur von 200 °C bis 500 °C untersucht worden. In allen drei Fällen konnte man eine temperaturabhängige Selektivität beobachten, welche für 500 °C am niedrigsten war (Abbildung 83). Ein Rohr hat anfangs bis 300 °C eine Verbesserung aufgewiesen, danach nahm die Selektivität jedoch schnell wieder ab.

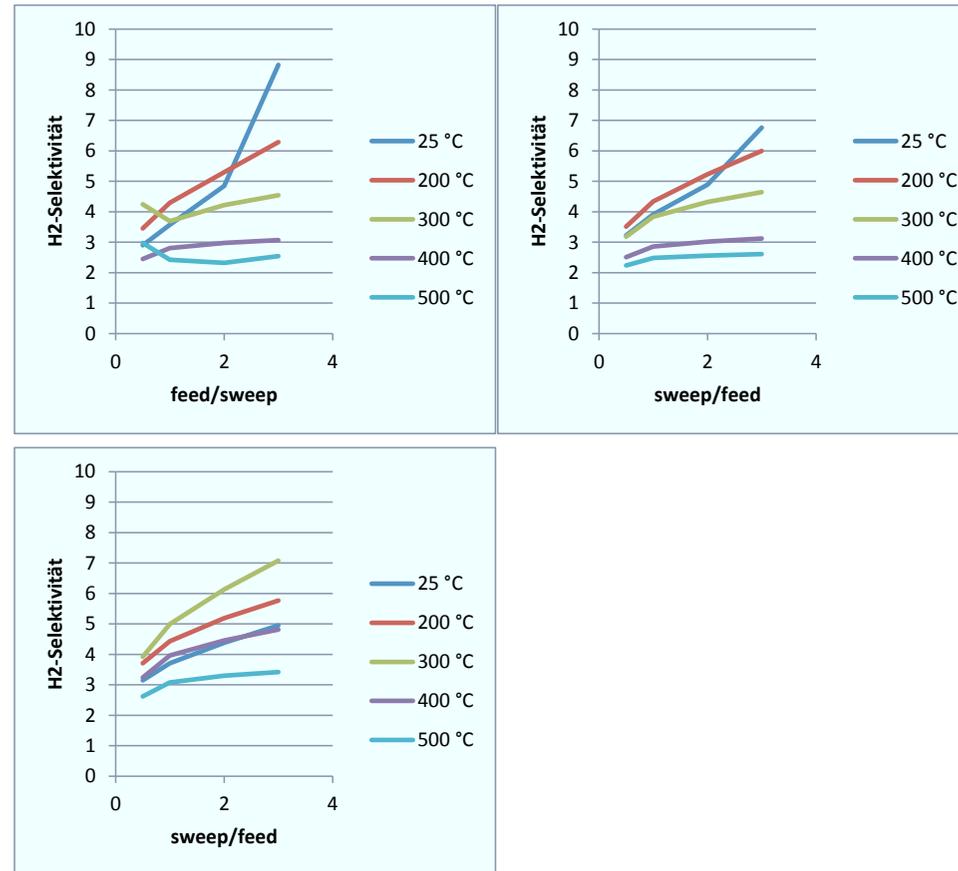


Abbildung 83: Selektivitäten von drei weiteren Silikamembranen während der Thermozyklierung. Temperaturprofil wie in **Abbildung 80**.

Wie bereits erwähnt, sind Silikamembranen zunehmend anfällig für höhere Temperaturen, besonders in wasserreichen Atmosphären. Dies erklärt, dass diese drei Membranen und auch die Membranen mit H_2S - und HCl -Vergiftung mit steigender Temperatur an Selektivität verlieren. Nur eine Membran hatte keine signifikante Temperaturabhängigkeit gezeigt und konnte anschließend für hydrothermische Tests verwendet werden (Kapitel 4.4.2). Alle Membranproben sind vom selben Batch, wurden mit demselben Sol und demselben Prozess hergestellt. Sie unterscheiden sich jedoch in Lagerung und der Zeitspanne zwischen Produktion und Messung. Die stabile Membran wurde zuerst gemessen und lagerte mehrere Wochen an Luft. Die anderen Rohre wurden einige Wochen später gemessen und lagerten in der Zwischenzeit in einem Trockenschrank, um unnötigen Kontakt mit Wasser vorzubeugen.

Ergebnisse und Diskussion

Da jedoch anfängliche Messwerte nicht zu sehr streuten, ist es fraglich, ob die Membranen durch die Lagerung beeinflusst wurden. Eine weitere Erklärung wäre eine bislang nur geringe Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der thermochemischen Stabilität von keramischen Membranmaterialien und Katalysatoren für die Anwendung zur Wasserstoffabtrennung in CO-Shift-Reaktoren. Die Betriebstemperatur bewegt sich je nach Membranart in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C – 900 °C. Die verwendeten Gasatmosphären beinhalten unter anderem H₂, CO, CO₂ und H₂O. Zudem können aus dem Brennstoff verschiedene Verunreinigungen wie H₂S, HCl, KCl oder NaCl freigesetzt werden, die mit der Membran und dem Katalysator in Kontakt kommen können. Alle diese äußeren Einflüsse können für den Membranreaktor schädlich sein und die Funktionalität vermindern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden protonenleitende Materialien, die im IEK-1 ausgewählt und synthetisiert worden sind, ausgelagert und anschließend charakterisiert. Für Silikamembranen wurden Selektivitäten, Wasserdampfstabilität und Hitzebeständigkeit getestet. Verschiedene Katalysatoren wurden temperaturzykliert und mit Verunreinigungen getestet.

Im ersten Teil wurden zunächst vier Protonenleitermaterialien in Pulverform ausgelagert. Es wurden zwei Gasatmosphären ausgewählt, die die Gaszusammensetzungen vor (SYN) und nach (RET) dem Wassergas-Shift simulieren sollen. In erster Linie beobachtete man Karbonatisierung bei niedrigen Temperaturen, Bildung von zirkonreichen Phasen in Bariumzirkonaten und Bildung von Lanthanoxid oder Lanthanhydroxid in La_{5,5}WO_{12-δ} bei hohen Temperaturen. Die zirkonreichen Bariumzirkonate waren am stabilsten. Die Nickeldotierung hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Auslagerungen, abgesehen von einem geringeren Bariumkarbonatsignal bei dem Probenmaterial ohne die Nickeldotierung. In Tabelle 16 sind die einzelnen Ergebnisse nochmal zusammengefasst. In den anschließenden Auslagerungen wurde BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} aufgrund der Ähnlichkeit zu BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} ausgelassen und nicht weiter untersucht.

Anschließend wurden die Materialien in gesinterter Form mit Verunreinigungen von HCl, KCl, NaCl, KOH, NaOH und für SYN-Atmosphäre in H₂S ausgelagert. Die Proben wurden gebrochen, um den Querschnitt mittels REM und EDX zu untersuchen. Der Rest der Proben wurde gemörsert und mittels XRD analysiert.

Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 16: Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse der Auslagerungen der Membranmaterialien in Pulverform.

Material	SYN-Atmosphäre	RET-Atmosphäre
La _{5,5} WO _{12-δ}	Bei 600 °C und 700 °C ist die ursprüngliche Phase nicht mehr vorzufinden. Die Hauptphase ist dort Lanthankarbonat. Bei 800 °C ist die Lanthanwolframatphase teilweise vorhanden und bei 900 °C sind keine Karbonate mehr zu beobachten.	
	Bei 900 °C Bildung von La(OH) ₃	Bei 900 °C Bildung von La ₂ O ₃
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	Zunehmende Bariumkarbonatbildung mit abnehmender Temperatur.	
	Zirkon bleibt primär in der BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ} -Phase.	Parallele Bildung von zirkonreichem Bariumzirkonat bei 700 °C und 800 °C.
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,1} O _{3-δ}	Es sind lediglich Andeutungen von Bariumkarbonatbildung zu erkennen.	
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}	Es sind ebenfalls nur geringe Bariumkarbonatsignale zu beobachten.	

Im REM und EDX sind kaum Veränderungen im Zusammenhang mit den verwendeten Verunreinigungen zu erkennen. In wenigen Fällen sind Bariumchloride zu finden. Kaliumhaltige Auslagerungen in SYN-Atmosphäre führten mit zunehmenden Temperaturen zum Zerfallen der BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ}-Proben. Die XRD-Messungen haben für keine der BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ}- oder La_{5,5}WO_{12-δ}-Proben Phasenänderungen ergeben. Lediglich in BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} konnte man Nebenphasen von zirkonreichen Bariumzirkonat nachweisen. Es waren keine signifikanten temperaturabhängigen Effekte zu erkennen. Die verminderten Phasenänderungen sind vermutlich auf die geringere Kontaktfläche zurückzuführen.

Anschließend wurden Auslagerungen mit Pulverproben bei 900 °C mit HCl, KCl, KOH und NaCl durchgeführt. Man erhält Bariumchlorverbindungen für die meisten Bariumzirkonate und beobachtet die Bildung einer BaZrO₃-Phase bei der BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ}-Probe in SYN-Atmosphäre mit KCl-Verunreinigung. Dies korreliert mit dem Zerfallen der gesinterten Proben unter kaliumreicher Atmosphäre.

Im zweiten Teil wurden Katalysatoren auf ihre Stabilität und Aktivität getestet. Zunächst wurde mit drei eisenbasierten Katalysatoren und Molybdänkarbid der CO-Umsatz während einer Thermozyklisierung von 200 °C – 900 °C gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass es tendenziell für niedrigere Temperaturen zu Umsatzeinbußen kommt, der Umsatz bei höheren Temperaturen jedoch unverändert bleibt. Lediglich Molybdänkarbid weist zunehmend geringere CO₂-Anteile aus. Berechnungen mit *FactSage* und XRD-Messungen zeigen, dass die Eisenkatalysatoren in aktiven Phasen vorliegen, während Molybdänkarbid zunehmend oxidiert und an katalytischen Eigenschaften verliert. Anschließend wurden die eisenbasierten Katalysatoren unter Zugabe von H₂S-, HCl-, KCl- und NaCl-Verunreinigung untersucht. Für HCl sind die größten Umsatzeinbußen zu verzeichnen. Selbst die chromstabilisierten Materialien waren erst ab 700 °C nicht mehr anfällig gegen HCl. H₂S-Verunreinigung führte ebenfalls zu Verringerungen des Umsatzes, jedoch im geringeren Maße und tendenziell nur bis 500 °C. Verunreinigungen mit KCl- und NaCl hingegen hatten kaum Auswirkungen auf den CO-Umsatz.

Schließlich wurde ein planarer Membranreaktor für zwei 500 µm dicke La_{5,5}WO_{12,5}-Scheiben untersucht. Es wurde mit einem Glaslot auf BaO-CaO-SiO₂-Basis und einem Rohr aus Aluminiumoxid gearbeitet. Trotz in-situ Fügen kam es jedoch in beiden Fällen zur Rissbildung und somit Undichtigkeit der Membran. Es konnten keine Auswirkungen von H₂S- oder HCl-Verunreinigungen oder Kontakt zwischen Membran und Katalysatoren beobachtet werden.

Im letzten Teil wurden Silikamembran auf Aluminiumoxidträgerrohren getestet. Nachdem im Trockenen eine H₂-CO₂-Selektivität von etwa 3-6 gemessen wurde, wurde das Rohr mit einem Kupfer-Zink-Katalysator gefüllt und mit sukzessiv erhöhtem Wasseranteil betrieben. Sobald der Wasseranteil gleich dem Kohlenstoffmonoxidanteil war, konnte eine verstärkte Leckage festgestellt werden. Die Selektivität in trockenem Gas halbierte sich etwa auf einen Wert von 1,5-2. In trockenen Selektivitätsmessungen unter H₂S- und HCl-Zugabe konnten keine degradierenden Effekte beobachtet werden. Für die restlichen Proben konnte man jedoch für zunehmende Temperaturen einen Verlust der Selektivität messen.

Zusammenfassung und Ausblick

In Hinblick zu zukünftigen Aufgaben ist zu bemerken, dass noch viel erreicht werden muss, um die Membrantechnologie für die großindustrielle Anwendung attraktiv zu machen. Die Stabilität einiger Protonenleiter ist vorteilhaft, aber die Permeabilität muss signifikant gesteigert werden, damit Materialkosten und Anlagengröße wirtschaftlich werden. Es ist jedoch wichtig, dass neue Materialien auch weiter mit Verunreinigungen getestet werden, da beispielsweise die CO₂-Stabilität der zirkonreichen Bariumzirkonate nicht zwingend eine Resistenz gegen Kalium garantiert. Sebastian Schiebahn konnte in seiner Dissertation zeigen, dass mikroporöse Membranen nach ersten Rechnungen finanziell sinnvoller als Protonenleiter sind. Es ist jedoch unabdingbar, dass die Materialien wasserresistenter konzipiert werden. Die Stabilität von Katalysatoren ist bei höheren Temperaturen ein vergleichsweise geringes Problem. Mit diesem Wissen kann man mehr Augenmerk auf die Stabilität in Kombination mit Membransystemen legen, da die beiden Materialien sich durchaus gegenseitig beeinflussen können.

6 Literaturverzeichnis

- [1] "Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power" international atomic energy agency, 2002.
- [2] D. Newsome, "The water-gas shift reaction" *Catalysis reviews*, vol. 21, p. 275, 1980.
- [3] D. T. Burns, G. Piccardi, and L. Sabbatini, "Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy" *Microchimica Acta*, vol. 160, pp. 57-87, 2008.
- [4] A. L. Lavoisier, "Oevrues de Lavoisier" *Imp. Impériale*, vol. II., p. 341, 1862.
- [5] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook" ed: CRC Press LLC, 2003, pp. 22-23.
- [6] C. L. L. Mond, "Improvements in Obtaining Hydrogen" Great Britain Patent, 1888.
- [7] R. B. Robert, "Process for separating acidic gases" ed: Google Patents, 1930.
- [8] G. T. Rochelle, "Amine Scrubbing for CO₂ Capture" *Science*, vol. 325, pp. 1652-1654, September 25, 2009 2009.
- [9] C. A. Scholes, K. H. Smith, S. E. Kentish, and G. W. Stevens, "CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation" *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 739-755, 2010.
- [10] L. Zheng and E. Furinsky, "Comparison of Shell, Texaco, BGL and KRW gasifiers as part of IGCC plant computer simulations" *Energy Conversion and Management*, vol. 46, pp. 1767-1779, 2005.
- [11] L. M. M. Jay A. Ratafia-brown, Jeff W. Hoffmann, Massood Ramezan, Gary J. Stiegel "an environmental assessment of IGCC power systems" presented at the Nineteenth Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 2002.
- [12] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program" *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [13] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.-M. Amann, and C. Bouallou, "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture" *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 53-62, 2010.
- [14] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, and W. Robert, "Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 747-767, 2005.
- [15] C. Higman and M. van der Burgt, "Chapter 5 - Gasification Processes" in *Gasification (Second Edition)*, C. Higman and M. v. d. Burgt, Eds., ed Burlington: Gulf Professional Publishing, 2008, pp. 91-191.

Literaturverzeichnis

- [16] S. T. Schiebahn, "Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren" Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 2013.
- [17] M. Hossein Sahraei, D. McCalden, R. Hughes, and L. A. Ricardez-Sandoval, "A survey on current advanced IGCC power plant technologies, sensors and control systems" *Fuel*, vol. 137, pp. 245-259, 2014.
- [18] "IGCC State-of-the-art report" Department of Mech. & Structural Eng. & Material Science, University of Stavanger, Norway 2010.
- [19] R. Kehlhofer, *Combined-cycle Gas & Steam Turbine Power Plants*: PennWell, 1999.
- [20] W. R. C. G. P. J. V. The U.S. Department of Energy, "The Wabash River Coal Gasification Repowering Project" 2000.
- [21] M. J. Hornick, "Final Technical Report" Tampa Electric Company, Polk Power Station, Tampa, FL 336012002.
- [22] M. Nunokawa, "Progress in NAKOSO 250 MW Air-Blown IGCC Demonstration Project" presented at the International Conference on Power Engineering - 2013, 2013.
- [23] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials" *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 6058-6082, 2010.
- [24] B. f. W. u. Technologie, "Kohlendioxid abtrennen und lagern" 2009.
- [25] L. Shao, B. T. Low, T.-S. Chung, and A. R. Greenberg, "Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future" *Journal of Membrane Science*, vol. 327, pp. 18-31, 2009.
- [26] J. Zou, J. Huang, and W. S. W. Ho, "CO₂-Selective Water Gas Shift Membrane Reactor for Fuel Cell Hydrogen Processing" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 2272-2279, 2006.
- [27] J. Zou and W. S. W. Ho, "CO₂-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol)" *Journal of Membrane Science*, vol. 286, pp. 310-321, 2006.
- [28] J. W. Phair and R. Donelson, "Developments and Design of Novel (Non-Palladium-Based) Metal Membranes for Hydrogen Separation" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 5657-5674, 2006.
- [29] W. M. Robertson, "HYDROGEN PERMEATION, DIFFUSION AND SOLUTION IN NICKEL" *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 64, pp. 436-443, 1973.
- [30] S. A. Steward, "Review of hydrogen isotope permeability through materials" 1983.

- [31] T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, "Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 1229-1235, 2003.
- [32] M. Daw and M. Baskes, "Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals" *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 1285-1288, 1983.
- [33] R. G. Musket, "Effects of contamination on the interaction of hydrogen gas with palladium: A review" *Journal of the Less Common Metals*, vol. 45, pp. 173-183, 1976.
- [34] M. Asaeda and S. Yamasaki, "Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes" *Separation and Purification Technology*, vol. 25, pp. 151-159, 2001.
- [35] K. Aoki, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis" *Journal of Membrane Science*, vol. 141, pp. 197-205, 1998.
- [36] J. Petersen, M. Matsuda, and K. Haraya, "Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation" *Journal of Membrane Science*, vol. 131, pp. 85-94, 1997.
- [37] J. W. Phair and S. P. S. Badwal, "Review of proton conductors for hydrogen separation" *Ionics*, vol. 12, pp. 103-115, 2006.
- [38] K.-D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications" *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 610-641, 1996/01/01 1996.
- [39] R. C. T. Slade, J. Barker, and J. H. Strange, "Protonic conduction and ^1H self-diffusion in nafion film studied by ac conductivity and pulsed field gradient NMR techniques" *Solid State Ionics*, vol. 35, pp. 11-15, 1989.
- [40] X. Glipa, M. El Haddad, D. J. Jones, and J. Rozière, "Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer" *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 323-331, 1997.
- [41] V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, and L. G. Simonova, "Effect of silica porous structure on the properties of composite electrolytes based on MeNO_3 (Me=Rb, Cs)" *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 1279-1283, 2000.
- [42] R. Haugsrud, "Defects and transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (Ln = La, Nd, Gd, Er)" *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 555-560, 2007.
- [43] J. C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, and C. Poinignon, "From model solid-state protonic conductors to new polymer electrolytes" *Solid State Ionics*, vol. 35, pp. 17-25, 1989.

Literaturverzeichnis

- [44] T.-S. Chung, L. Shao, and P. S. Tin, "Surface Modification of Polyimide Membranes by Diamines for H₂ and CO₂ Separation" *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 998-1003, 2006.
- [45] D. R. Pesiri, B. Jorgensen, and R. C. Dye, "Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide" *Journal of Membrane Science*, vol. 218, pp. 11-18, 2003.
- [46] K. S. C. A, "Status review on membrane systems for hydrogen separation" Energy Center of Netherlands, Petten, Netherlands 2004.
- [47] S. M. Haile, G. Staneff, and K. H. Ryu, "Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites" *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 1149-1160, 2001.
- [48] S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, S. Boldrini, L. Malvasi, and R. Gerbasi, "High conductivity and chemical stability of BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-δ} proton conductors prepared by a sol-gel method" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 5120-5128, 2008.
- [49] T. Shimura, S. Fujimoto, and H. Iwahara, "Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures" *Solid State Ionics*, vol. 143, pp. 117-123, 2001.
- [50] L. L. Y. Chang and B. Phillips, "Samarium and Lanthanum Tungstates of the 3R₂O₃.WO₃ Type" *Inorganic Chemistry*, vol. 3, pp. 1792-1794, 1964.
- [51] J. Langguth, R. Dittmeyer, H. Hofmann, and G. Tomandl, "Keramische Hochtemperatur-Protonenleiter als Membrankonzept für die oxidative Kopplung von Methan" *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 69, pp. 354-358, 1997.
- [52] v. G. C.J.D., "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique" *Annali di Chimica*, vol. LVIII, p. 54, 1806.
- [53] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, and B. E. F. Fender, "The structures of BaCeO₃, BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites" *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, pp. 956-961, 1972.
- [54] D. M. Helen, "Crystal structure of double oxides of the perovskite type" *Proceedings of the Physical Society*, vol. 58, p. 133, 1946.
- [55] K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions" *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 355-367, 1999.
- [56] D. van Holt, "Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren" Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- [57] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J. Y. Kempf, and P. Macaudière, "Rare-earth and tungsten oxynitrides with a defect fluorite-type structure as new pigments" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 323-324, pp. 45-48, 2001.

- [58] B. K. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall" *Journal of Membrane Science*, vol. 130, pp. 41-52, 1997.
- [59] S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe, and Y. Akiyama, "Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS" *Journal of Membrane Science*, vol. 101, pp. 89-98, 1995.
- [60] S.-i. Nakao, T. Suzuki, T. Sugawara, T. Tsuru, and S. Kimura, "Preparation of microporous membranes by TEOS/O₃ CVD in the opposing reactants geometry" *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 37, pp. 145-152, 2000.
- [61] B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer, and S.-I. Nakao, "Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes" *Journal of Membrane Science*, vol. 135, pp. 237-243, 1997.
- [62] R. M. de Vos and H. Verweij, "High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation" *Science*, vol. 279, pp. 1710-1711, 1998.
- [63] S. J. Khatib and S. T. Oyama, "Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD)" *Separation and Purification Technology*, vol. 111, pp. 20-42, 2013.
- [64] D. van Holt, "4. Quartalsbericht zu "Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren"" Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1), Forschungszentrum Jülich 2012.
- [65] S. T. Oyama, M. Yamada, T. Sugawara, A. Takagaki, and R. Kikuchi, "Review on Mechanisms of Gas Permeation through Inorganic Membranes" *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 54, pp. 298-309, 2011.
- [66] H. Bohlbro, "Catalysts for the conversion of carbon monoxide" *Chemical Engineering World*, vol. 5, p. 46, 1970.
- [67] C. Rhodes, G. J. Hutchings, and A. M. Ward, "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary" *Catalysis Today*, vol. 23, pp. 43-58, 1995.
- [68] M. I. Markina, G. K. Borekov, F. P. Ivanovskii, and B. G. Lyudkovskaya, "Catalytic activity of iron-chromium catalysts during interaction between carbon monoxide and water vapor" *Kinet. Katal.*, vol. 2, pp. 867-71, 1961.
- [69] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, and S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases" *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 26, pp. 189-228, 2002.
- [70] Y. Ohtsuka, N. Tsubouchi, T. Kikuchi, and H. Hashimoto, "Recent progress in Japan on hot gas cleanup of hydrogen chloride, hydrogen sulfide and ammonia in coal-derived fuel gas" *Powder Technology*, vol. 190, pp. 340-347, 2009.

Literaturverzeichnis

- [71] C. Z. Li, C. Sathe, J. R. Kershaw, and Y. Pang, "Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal" *Fuel*, vol. 79, pp. 427-438, 2000.
- [72] W. A. Punjak, M. Uberoi, and F. Shadman, "High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents" *AIChE Journal*, vol. 35, pp. 1186-1194, 1989.
- [73] J. G. Olsson, J. B. C. Pettersson, N. Padban, and I. Bjerle, "Alkali Metal Emission from Filter Ash and Fluidized Bed Material from PFB Gasification of Biomass" *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 626-630, 1998.
- [74] J. G. Olsson, U. Jäglid, J. B. C. Pettersson, and P. Hald, "Alkali Metal Emission during Pyrolysis of Biomass" *Energy & Fuels*, vol. 11, pp. 779-784, 1997.
- [75] E. Björkman and B. Strömberg, "Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions" *Energy & Fuels*, vol. 11, pp. 1026-1032, 1997.
- [76] S. M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, and M. Pap, "Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications" *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 7338-7342, 2011.
- [77] C. W. Tanner and A. V. Virkar, "Instability of BaCeO₃ in H₂O-Containing Atmospheres" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 1386-1389, 1996.
- [78] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition*: CRC Press, 2009.
- [79] Y. Wang, H. Wang, T. Liu, F. Chen, and C. Xia, "Improving the chemical stability of BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell" *Electrochemistry Communications*, vol. 28, pp. 87-90, 2013.
- [80] A. Magraso, C. Frontera, D. Marrero-Lopez, and P. Nunez, "New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate "La₆WO₁₂" prepared by freeze-drying synthesis" *Dalton Transactions*, pp. 10273-10283, 2009.
- [81] A. Magraso and R. Haugrud, "Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate La_{28-x}W_{4+x}O_{54+δ}. A review" *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 12630-12641, 2014.
- [82] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. T. S. Irvine, "Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications" *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 3019-3026, 2005.
- [83] J. Einvall, C. Parsland, P. Benito, F. Basile, and J. Brandin, "High temperature water-gas shift step in the production of clean hydrogen rich synthesis gas from gasified biomass" *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, Supplement 1, pp. S123-S131, 2011.
- [84] J. Benziger and R. J. Madix, "The effects of carbon, oxygen, sulfur and potassium adlayers on CO and H₂ adsorption on Fe(100)" *Surface Science*, vol. 94, pp. 119-153, 1980.

- [85] H. Bohlbro, "The Kinetics of the Water Gas Conversion: III. Influence of H₂S on the Rate Equation" *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 17, pp. 1001-1011, 1963.
- [86] J. Bénard, J. Oudar, N. Barbouth, E. Margot, and Y. Berthier, "The thermodynamics of some metallic 2D sulphides" *Surface Science*, vol. 88, pp. L35-L41, 1979.
- [87] R. Leboda, E. Mendyk, A. Gierak, and V. A. Tertykh, "Hydrothermal modification of silica gels (xerogels) 1. Effect of treatment temperature on their porous structure" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 105, pp. 181-189, 1995.
- [88] Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective" *Separation and Purification Technology*, vol. 25, pp. 39-55, 2001.
- [89] A. Ayrál, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, and J. Durand, "Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances" in *Membrane Science and Technology*. vol. Volume 13, M. Reyes and M. Miguel, Eds., ed: Elsevier, 2008, pp. 33-79.
- [90] R. M. de Vos, W. F. Maier, and H. Verweij, "Hydrophobic silica membranes for gas separation" *Journal of Membrane Science*, vol. 158, pp. 277-288, 1999.
- [91] M. C. Duke, J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, M. Petch, and P. Gray, "Carbonised template molecular sieve silica membranes in fuel processing systems: permeation, hydrostability and regeneration" *Journal of Membrane Science*, vol. 241, pp. 325-333, 2004.
- [92] C. Guizard, A. Ayrál, and A. Julbe, "Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes" *Desalination*, vol. 147, pp. 275-280, 2002.
- [93] M. Kanezashi and M. Asaeda, "Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature" *Journal of Membrane Science*, vol. 271, pp. 86-93, 2006.

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser für die freundliche Unterstützung und die Möglichkeit diese Arbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2) des Forschungszentrums Jülich GmbH durchzuführen.

Ebenfalls danke ich Herrn Univ.- Prof. Kneer für die Übernahme des Vorsitzes meiner Prüfungskommission, sowie Herrn Univ.- Prof. Stoffel für die Übernahme des Beisitzes.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Müller spreche ich meinen besonderen Dank aus für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Zu dem interessanten Thema konnte ich ein großes Spektrum an Bearbeitungsmöglichkeiten erlernen. Ich genoss die Vorteile sowohl der selbstständigen Projektarbeit, als auch von der uneingeschränkten Unterstützung, Hilfe und Zeit deinerseits.

Ich danke Günther Pütz, Heinrich Esser und Dieter Kath, die nie ein Hilfesuch meinerseits abwiesen und mir freundlich zur Seite standen.

Zudem danke ich auch Dr. Egbert Wessel, Dr. Daniel Grüner und Mirko Ziegner für die kompetente und engagierte Bearbeitung der Analysen. Ich danke auch Volker Gutzeit, Jörg Bartsch und Marliese Felden für die freundliche Unterstützung mit meiner Probenprozessierung.

Für die unersetzbare Hilfe mit dem Massenspektrometer danke ich Egon Seelbach und Peter Minkenberg. Hoffentlich bleiben Sie uns noch lange erhalten.

Der Großteil meiner Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe aus dem ZEA. Danke an Dr. Sonja-Michaela Groß-Barsnick, Carole Babelot und Arnold Cramer, die mir mit einer selbstverständlichen Freundlichkeit bei den Glaslotarbeiten zur Seite gestanden sind. Herzlicher Dank geht auch an die Kollegen aus der Glasbläserei, die stets perfekte Arbeit geleistet haben.

Natürliche bedanke ich mich auch bei allen meinen Kollegen aus dem Forschungszentrum, mit denen ich das Vergnügen hatte zusammenzuarbeiten. Der richtige Arbeitskreis spart

einem nicht nur Energie, die man in die Arbeit stecken kann, er schöpft einem sogar zusätzliche Kraft.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie, die mir immer Rückendeckung und Unterstützung gegeben hat. Ohne euer außerordentliches Verständnis und unendliche Güte hätte ich meine Ausbildung nie geschafft.

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnen (2015), 120 pp
ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

**Characterization of soil water content variability at the catchment scale
using sensor network and stochastic modelling**

W. Qu (2015), XVI, 123 pp
ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp
ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

**Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung
zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen**

T. Keuter (2015), XII, 133 pp
ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp
ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp
ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp
ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

**Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-
Dünnschichtbatterien**

A. Bunting (2015), v, 151 pp
ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278
**Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung
von minderen Actinoiden und Plutonium**
J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp
ISBN: 978-3-95806-076-0

Band / Volume 279
IEK-3 Report 2015
Systems Research and Engineering for a Sustainable Energy Supply
(2015)
ISBN: 978-3-95806-077-7

Band / Volume 280
IEK-3 Report 2015
Systemforschung und -technik für eine nachhaltige Energieversorgung
(2015)
ISBN: 978-3-95806-078-4

Band / Volume 281
Integration of the German energy transition in the EU-context
A. Ernst (2015), 76 pp
ISBN: 978-3-95806-079-1

Band / Volume 282
**Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of
Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags**
G. Wu (2015), XVI, 170 pp
ISBN: 978-3-95806-081-4

Band / Volume 283
**Entwicklung von geträgerten protonenleitenden
Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung**
W. Deibert (2015), XI, 117 pp
ISBN: 978-3-95806-082-1

Band / Volume 284
**Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen
und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**
E. M. H. Forster (2015), X, 137 pp
ISBN: 978-3-95806-084-5

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

Emanuel Michael Helmut Forster

