



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20761 N

## Wasserstoffabtrennung aus Erdgas / Wasserstoffgemischen durch Metallhydride

**Laufzeit:**

01.10.2019 – 31.08.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.  
Forschungsabteilung Gasprozesstechnik & Energieverfahrenstechnik

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Mülheim

# Schlussbericht vom 31.12.2023

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 20761 N

## Thema

Wasserstoffabtrennung aus Erdgas / Wasserstoffgemischen durch Metallhydride

## Berichtszeitraum

01.10.2019 bis 31.08.2023

## Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

## Forschungseinrichtung(en)

1. Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)
2. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Gefördert durch:

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags .....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>H<sub>2</sub>-Abtrennung mit Metallhydriden .....</b>	<b>11</b>

## Arbeiten der Forschungseinrichtung 1 (IUTA)

<b>4</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Entwicklung und Bau des Reaktors (AP B1) .....</b>	<b>13</b>
5.1	Auslegung, Konstruktion und Bau eines kleinen Reaktors .....	13
5.2	Aufbau eines Versuchsstands für den kleinen Reaktor .....	13
<b>6</b>	<b>Entwicklung und Aufbau des Versuchsstands (AP B2) .....</b>	<b>14</b>
6.1	Aufbau eines Versuchsstands für große Reaktoren .....	14
<b>7</b>	<b>Versuchsbetrieb und Optimierung des ersten Reaktors (AP B3) .....</b>	<b>18</b>
7.1	Versuchsbetrieb mit dem kleinen Reaktor .....	18
7.2	Durchgeführte Versuche .....	19
7.3	Ergebnisse .....	20
7.4	Auslegung und Konstruktion der großen Reaktoren .....	21
<b>8</b>	<b>Integration von zwei Reaktoren in den Versuchsstand (AP B4) .....</b>	<b>26</b>
8.1	Befüllung der Reaktoren .....	26
8.2	Integration des ersten Reaktors .....	28
8.3	Integration des zweiten Reaktors .....	29
<b>9</b>	<b>Demonstrationsbetrieb (AP C1) .....</b>	<b>29</b>
9.1	Messmethodik, Auswertung und Fehlerquellen .....	29
9.2	Versuche mit Wasserstoff 5.0 .....	39
9.2.1	Reaktor 1 .....	40
9.2.2	Reaktor 2 .....	54
9.3	Versuche mit Gasgemisch 1 .....	57
9.3.1	Reaktor 1 .....	59
9.3.2	Reaktor 2 .....	72
9.4	Parallelbetrieb von Reaktor 1 und 2 .....	74
9.5	Reihenschaltung von Reaktor 1 und 2 .....	80
9.6	Versuche mit Gasgemisch 2 .....	87

<b>10</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>95</b>
<b>11</b>	<b>Literaturangaben.....</b>	<b>97</b>

## **Arbeiten der Forschungseinrichtung 2 (MPI)**

<b>12</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>100</b>
<b>13</b>	<b>Entwicklung und Aufbau Messstand mit Kopplung GC (AP A1) .....</b>	<b>100</b>
	- Sicherstellung der Dichtigkeit des Gesamtsystems .....	101
	- Kalibrierung des Gaschromatographen zur quantitativen Bestimmung der Gaszusammensetzungen .....	102
<b>14</b>	<b>Untersuchungen zum Einfluss der Erdgasbestandteile auf das Metall/Metallhydrid (AP A2).....</b>	<b>107</b>
	- H <sub>2</sub> -Speicherkapazitäten in 100% Wasserstoff .....	107
	- H <sub>2</sub> -Speicherkapazitäten in 20% Wasserstoff / 80% Methan .....	108
	- H <sub>2</sub> -Speicherkapazitäten in 20% Wasserstoff / 80% Erdgas .....	109
	- Analyse der Gaszusammensetzung nach der Dehydrierung .....	110
<b>15</b>	<b>Optimierung des Metall/Metallhydrids (Fe als Katalysator) (AP A3) .....</b>	<b>112</b>
	- Verhalten des Metallhydrides gegenüber Verunreinigungen im Erdgas .....	113
<b>16</b>	<b>Analyse des Metall/Metallhydrids (AP C2).....</b>	<b>116</b>
<b>17</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>18</b>	<b>Literaturangaben.....</b>	<b>121</b>

## **Gemeinsame Bewertung (IUTA und MPI)**

<b>19</b>	<b>Bewertung der Ergebnisse .....</b>	<b>122</b>
19.1	Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung der erzielten Ergebnisse .....	122
19.2	Innovativer Beitrag, Nutzen und Anwendungsmöglichkeiten für KMU .....	124
19.3	Einschätzung der Umsetzbarkeit der Ergebnisse .....	125
<b>20</b>	<b>Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....</b>	<b>127</b>
20.1	Durchgeführte Transfermaßnahmen.....	128
20.2	Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens .....	129
20.3	Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes .....	130
<b>21</b>	<b>Zuwendung.....</b>	<b>130</b>
21.1	Verwendung der Zuwendung.....	130
21.2	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten .....	131
21.3	Förderhinweis .....	132

## Zusammenfassung

Durch die Energiewende soll dem Energieträger Wasserstoff zukünftig eine zentrale Rolle zukommen. Eine Option für dessen Verteilung ist die Einspeisung in das vorhandene Erdgasnetz. Für den Endverbraucher ergibt sich dabei teilweise die Notwendigkeit der Abtrennung des Wasserstoffs vom Erdgas.

In dem durchgeführten Vorhaben wurde eine innovative Technik entwickelt und demonstriert, mit der eine solche Abtrennung auf Basis von Metallhydriden realisiert werden kann.

Die Ziele des vorliegenden Vorhabens waren:

- Untersuchung des Verhaltens von Hochtemperaturmetallhydriden, wie z. B.  $MgH_2$ , gegenüber Wasserstoffgemischen mit Methan/Erdgas. Insbesondere sollte der katalytische Einfluss unterschiedlicher Dotierungen des Metallhydrids auf die Reaktionskinetik und der eventuell schädigende Einfluss von Erdgasbestandteilen ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und Schwefelverbindungen) auf die Leistungsfähigkeit ( $H_2$ -Speicherkapazität) von Magnesium untersucht werden. Weiterhin sollte das Verfahren zur Herstellung eines dotierten Metallhydrids hinsichtlich der Herstellung im technischen Maßstab optimiert werden.
- Entwicklung und Aufbau einer Anlage im Labormaßstab zur Durchführung von Untersuchungen und zur Demonstration der Wasserstoffabtrennung mit dem Metallhydrid als semikontinuierlicher Prozess über zwei Reaktoren.

Als Katalysatoren wurden insbesondere Ni- und Fe-Metallpulver untersucht. Während Ni aus zahlreichen Publikationen als sehr effizienter Hydrier- und Dehydrierkatalysator bekannt ist, gibt es nur sehr wenige Informationen zum Verhalten von Fe als Katalysator für die Hydrierung und Dehydrierung von Magnesium. Dabei besitzt Fe den Vorteil eines extremen niedrigen Preises gegenüber Ni. Ebenso können Ni-Stäube allergische Reaktionen auslösen und eine krebserzeugende Wirkung wird vermutet. Daher wurde, insbesondere hinsichtlich einer zukünftigen kommerziellen Anwendung, die ein Vermischen großer Mengen an Metallpulvern erfordern wird, nach Alternativen gesucht. Hier hat sich Fe-Pulver als die günstigste Alternative gezeigt. Die erzielten Ergebnisse zur katalytischen Aktivität für die Hydrierung- und Dehydrierung sind vergleichbar zu denen Ni-dotierten Proben und erzielten auch in Langzeitversuchen stabile Ergebnisse.

Interessant war das Verhalten von Fe-dotiertem Mg gegenüber Verunreinigungen im Erdgas wie z. B.  $CO_2$ . Ni ist einer der bekanntesten Hydrierkatalysatoren und die Methanisierung von  $CO_2$  zu  $CH_4$  in einer  $H_2/CH_4$ /Erdgas-Gasmischung ist ein erwartetes Ergebnis. Das bei dieser Reaktion zusätzlich entstehende Wasser kann durch Oxid- und Hydroxidbildung dann dauerhaft zu einer Abnahme der Speicherkapazität des Metallhydrids führen. Auch bei der Verwendung von Fe als Katalysator wurden in dem Vorhaben entsprechende Ergebnisse gefunden.  $CO_2$  wird unter dem Einfluss von Fe-Katalysatoren und in Anwesenheit von  $H_2$  im Gasgemisch vollständig in Methan überführt und zeigt damit eine entsprechende Reaktivität wie der Katalysator Ni. Im Langzeitbetrieb wird daher auch mit diesem Katalysator eine Abnahme der Speicherkapazität durch das entstehende Wasser in Betracht gezogen.

Aufgrund von den nur geringen Schwefelmengen im Erdgas (ppb-Bereich) können bzgl. deren Einfluss auf das Metallhydrid hierzu keine endgültigen Aussagen gemacht werden.

Abhängig vom Anteil von CO<sub>2</sub> im Erdgas muss daher eine Abtrennung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, sowie von eventuell vorhandenen Schwefelverbindungen vor dem H<sub>2</sub>-Abtrennungsprozess durchgeführt werden.

Zur Herstellung großer Materialmengen für industrielle Anwendungen wird ein einfaches Verfahren bevorzugt. Dieses beruht auf mechanischem Vermischen von Magnesiummetallpulver mit dem Metallpulver des Katalysators. Damit werden kostenintensive und zeitaufwendige Verfahren wie Schmelzprozesse, mechanochemisches Aktivieren in Kugelmøhlen oder auch die Synthese von Katalysatoren im Nanometerbereich vermieden. Dieses einfache Mischverfahren wurde in dem Vorhaben angewandt und diese so hergestellten Materialien zeigten eine sehr gute Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe und eine hohe Zyklenbeständigkeit. Der aktive Katalysator wird während der ersten Hydrier- und Dehydrierprozesse mit reinem Wasserstoff in-situ generiert.

Nach Vorversuchen mit einem kleinen, einfachen Reaktor wurde in Zusammenarbeit mit der Haage Anagramm Technologien GmbH ein Durchströmreaktor sowie ein Versuchsstand entwickelt, in welchem sowohl der Betrieb einzelner Reaktoren, als auch der Betrieb von zwei Reaktoren in Reihenschaltung und der gleichzeitige Betrieb von zwei Reaktoren in Parallelschaltung untersucht werden konnte. Befüllt wurden die beiden Reaktoren mit jeweils 100 g Mg-Pulver mit 5 mass-% Eisen.

Bei allen in dem Versuchsstand durchgeführten Untersuchungen zeigte sich der Einfluss des in den Reaktor geföhrten Gasvolumenstroms und der Temperatur der Schüttung im Reaktor auf die am Reaktoraustritt gemessene H<sub>2</sub>-Konzentration: Prinzipiell wurden die besten Trennleistungen bei einem Volumenstrom von ca. 150 l h<sup>-1</sup> und Temperaturen der Schüttung von ca. 300°C erzielt (100 bar H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). Niedrigere Partialdrücke von Wasserstoff föhrten zu einer schlechteren Trennleistung.

Bei den Untersuchungen wurden Trennfaktoren von bis zu 0,91 und Rückgewinnungsgrade von bis zu 0,92<sup>1</sup> erreicht. Es konnten Reinheiten des abgetrennten Wasserstoffs >99% erzielt werden.

Neben den Untersuchungen mit jeweils einem Reaktor wurde der Parallelbetrieb mit zwei Reaktoren untersucht. Bei diesen Untersuchungen lag der Fokus auf der zeitlichen Synchronisation zwischen den beiden Reaktoren und der Erfassung der Zeiten der notwendigen Umschaltphasen. Hierbei wurden Daten gewonnen, wie ein zukünftiger automatisierter Betrieb durchzuführen ist und welche Verbesserungen an dem System vorgenommen werden sollten. Zu nennen ist hierbei insbesondere die Installation einer aktiven Kühlung der Reaktoren, da notwendige Abkühlungsprozesse einen erheblichen Zeitfaktor darstellen.

Zudem wurde bei dem Parallelbetrieb untersucht, inwieweit eine Wärmeübertragung zwischen dem H<sub>2</sub>-abtrennenden Reaktor (exotherme Reaktion) und dem H<sub>2</sub>-freisetzenden Reaktor (endotherme Reaktion) möglich ist. Als Ergebnis bleibt festzustellen, dass dies zwar prinzipiell machbar ist, die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Reaktoren im optimalen Betrieb allerdings nur minimal sind. Eine Wärmeübertragung ist daher – zumindest für den hier betrachteten Versuchsstand – eine technische Herausforderung.

---

<sup>1</sup> Der **Trennfaktor TF** ist das Verhältnis der im Reaktor abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse (von der Metall/Metallhydrid-Schüttung aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse) zu der in den Reaktor eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse. Der **Rückgewinnungsgrad RG** von Wasserstoff ist das Verhältnis der nach der Abtrennung nachfolgend wieder freigesetzten H<sub>2</sub> Masse zur bei der Abtrennung eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse.

In weiteren Versuchsreihen wurde außerdem untersucht, ob eine Hintereinanderschaltung beider Reaktoren zu einer Steigerung der H<sub>2</sub>-Abtrennleistung führen kann. Die Untersuchungen zeigten, dass die Trennleistung erhöht wird, wenn im zweiten Reaktor die Temperatur gegenüber dem ersten Reaktor moderat abgesenkt wird (Reaktor 1: 260°C bis 320°C, Reaktor 2: 240°C). Dabei wurden am Ausgang des zweiten Reaktors die niedrigsten H<sub>2</sub>-Konzentrationen aller Versuche gemessen (0,68 vol.-%).

Im letzten Teil der experimentellen Untersuchungen wurde ein H<sub>2</sub>/Erdgas-Gasgemisch (H<sub>2</sub> in „Erdgas H“) genutzt. Prinzipiell wurden bei diesen Untersuchungen keine neuen Erkenntnisse gewonnen. Es zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede im Verhalten zu den H<sub>2</sub>/Methan-Gasmischungen.

Es gab nach diesen letzten Versuchen keinen Hinweis darauf, dass andere Gaskomponenten (außer H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) im H<sub>2</sub>/Erdgas-Gasgemisch zur Degradation des Metall/Metallhydrids geführt haben. Eine solche Degradation wäre allerdings auch erst bei längerem Versuchsbetrieb zu erwarten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass fast alle Ziele des Projektes erreicht wurden. Mit dem vom Projektpartner MPI bereitgestellten Metall/Metallhydrid kann eine effiziente H<sub>2</sub>-Abtrennung aus methanhaltigen Gasgemischen realisiert und in Folge der anschließenden Dehydrierung ein reiner Wasserstoff bereitgestellt werden. Zur genaueren Untersuchung der H<sub>2</sub>-Reinheit sollten alternativ zu der hier verwendeten Messtechnik andere Messmethoden, wie z. B. die IR-Spektroskopie, Massenspektroskopie oder die Gaschromatographie eingesetzt werden.

Die Ergebnisse des Vorhabens liefern eine Produktvorentwicklung, die die Potenziale, Anforderungen und notwendigen weiteren F&E-Arbeiten hin zu einem ausgereiften H<sub>2</sub>-Abtrennsystem aufzeigen.

## 1 Einleitung und Zielstellung

Im Zuge der Energiewende erfolgt eine schrittweise Umstellung von fossilen und nuklearen auf regenerative Energieträger. Dazu wird die energetische Nutzung von Photovoltaik, Solarthermie, Geothermie, Wasserkraft, Windkraft und von Biomasse durch politische Maßnahmen gefördert. Gleichzeitig wird für die Speicherung und den Transport von regenerativer Energie ein sekundärer Energieträger benötigt. Für diesen sekundären Energieträger wird Wasserstoff favorisiert, da dieser durch Elektrolyse mit regenerativem Strom generiert, zwischengespeichert, transportiert, verteilt und wieder energetisch genutzt werden kann.

In einem auf regenerativ erzeugter Energie basierendem Wasserstoffsystem kommt der Verteilung von Wasserstoff als Verbindungsglied zwischen den Energiequellen und dem Endverbraucher eine Schlüsselrolle zu. Eine Verteilung – und auch Zwischenspeicherung – des Wasserstoffs ist über die weiträumig vorhandene Gasleitungs-Infrastruktur in Deutschland und in Europa möglich.

Prinzipiell stellt der Wasserstofftransport über Gasleitungen kein Problem dar: Seit Mitte des 19. Jahrhunderts wurde Stadtgas, das einen Wasserstoffgehalt von bis 60% [MÜL12] aufwies, zunächst zur Nutzung in der Beleuchtung („Leuchtgas“), dann auch zu Koch- und Heizzwecken in öffentlichen Gasnetzen verteilt. In den 1970er- und 1980er-Jahren erfolgte die Umstellung auf Erdgas. Die letzten Stadtgas-Verbraucher wurden jedoch erst 1996 umgestellt [MAT13]. Auch reine Wasserstoffpipelines sind seit vielen Jahren ohne Störfälle in verschiedenen Teilen von Europa und den USA in Betrieb.

Während die Wasserstoffeinspeisung ins und der Transport im Erdgasnetz somit als weitgehend unproblematisch angesehen werden kann, kann der Wasserstoffgehalt im Erdgas für manche Erdgasverbraucher kritisch sein [ADE13]. So können nach Angaben der GERG (Group européen de recherches gazières) Gasturbinen im Allgemeinen mit Erdgas mit Wasserstoffgehalten von bis zu 5% betrieben werden. Höhere Wasserstoffkonzentrationen können jedoch zu Problemen führen [EXP11]. Während bei neuentwickelten Gasturbinen (z.B. bei Mitsubishi Hitachi Power Systems) der Betrieb mit H<sub>2</sub>-gehalten bis 30 Vol. % möglich ist [MHP18], werden bei manchen Gasturbinenherstellern (z.B. THM1304 D und FT8 DLN von MAN) die H<sub>2</sub>-Konzentrationen im Erdgas auf maximal 1 Vol. % limitiert. In der DIN 51624 „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge (Tanks in Erdgasfahrzeugen)“ ist ein H<sub>2</sub>-Grenzwert von 2 Vol. % im Erdgas aufgeführt. Ältere häusliche Gasendgeräte sind für H<sub>2</sub>-Konzentrationen von mehr als 10 Vol.% nicht geeignet [ADE13].

Auch in der glasherstellenden und -verarbeitenden Industrie gibt es Vorbehalte gegen höhere und insbesondere auch gegen schwankende Wasserstoffkonzentrationen im Erdgas [VIK12]. Ähnliches wird für die Keramikindustrie berichtet [ADE13]. Es ist nicht ausgeschlossen, dass für manche Anwendungen H<sub>2</sub> vollständig aus dem Erdgas entfernt werden muss [ADE13].

Der Einfluss von Wasserstoff-Zumischungen zum Erdgas auf die Arbeitsweise verschiedener Thermoprozessanlagen wurde in einem IGF-Vorhaben bereits untersucht [GW117]. Bei wasserstoffbedingten Änderungen der Brenngasqualität müssten demnach bei betriebskritischen Anlagen Nachrüstungen vorgenommen werden (z.B. geeignete Mess- und Regelgeräte), was mit Zusatzinvestitionen, Standzeiten und Produktionsausfällen verbunden wäre.












Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz zu Problemen für verschiedene Erdgasverbraucher führen kann, wofür Lösungen gefunden werden müssen. Im vorliegenden Antrag wird ein Lösungsansatz verfolgt, in welchem das Konzept der Abtrennung von Wasserstoff aus Erdgas / Wasserstoffgemischen mittels Metallhydriden weiterentwickelt wird, um dadurch einerseits wasserstoffarmes Erdgas und andererseits hochreinen Wasserstoff bereit stellen zu können. Die Idee zur absorptiven Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen wurde bereits 1980 diskutiert, aber bisher nicht für die hier vorgesehene Anwendung umgesetzt [BUC80].

Die Ziele des vorliegenden Vorhabens sind die Auswahl, Weiterentwicklung und Charakterisierung eines geeigneten Metallhydrids zur Nutzung in Durchströmreaktoren zur Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff/Erdgas-Gemischen sowie die experimentelle Untersuchung dieser Abtrennung mit dem ausgewählten Metallhydrid. Als Ergebnis dieser Arbeiten soll eine Anlage im Labormaßstab entwickelt und aufgebaut werden, mit der die Abtrennung als semikontinuierlicher Prozess über zwei Reaktoren untersucht und demonstriert werden kann.

Anmerkung: Die zitierte Literatur dieses Kapitels ist in Kapitel 11 (Literaturangaben) aufgeführt.

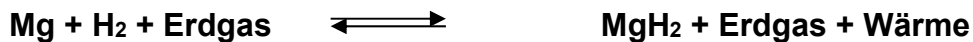
## 2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags

Zielsetzung	Ergebnis	Erfüllungsgrad
<b>Aufbau eines Messstands zur Untersuchung der Gaszusammensetzung mit GC</b> (neue Lizenz, neue GC-Säule, neuer Detektor)	Alle Ziele wurden erreicht. Der Messstand wurde entsprechend den Vorgaben aufgebaut, insbesondere wurde in das GC ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt und kalibriert, da mit den üblichen Flammenionisationsdetektoren Wasserstoff nicht detektiert werden kann.	
<b>Untersuchungen zum Einfluss von Erdgasbestandteilen auf das Metallhydrid</b> (CO, CO <sub>2</sub> , Schwefelkomponenten, Messung mit EDX und XRD)	Alle Ziele wurden erreicht. Die Reaktivitäten der Metallhydride gegenüber Verunreinigungen wurden untersucht und die Reaktionsprodukte detektiert. CO <sub>2</sub> wird mit H <sub>2</sub> zu CH <sub>4</sub> umgesetzt. Das dabei entstehende H <sub>2</sub> O führt zur Bildung von Magnesiumoxid und damit zur Degradation des in dem Vorhaben verwendeten Metallhydrids. Aufgrund von geringen Schwefelmengen im Erdgas (ppb-Bereich) können bzgl. deren Einfluss auf das Metallhydrid hierzu keine endgültigen Aussagen gemacht werden.	
<b>Optimierung des Metallhydrids</b> (Katalysatoren Ni, Fe, V, Ti, Hydrierung von CO und CO <sub>2</sub> , Optimierung des Materials, mechanisches Vermischen, Kugelmahlen)	Alle Ziele wurden erreicht. Als Katalysatoren wurden insbesondere Ni- und Fe-Metallpulver untersucht. Hier hat sich Fe-Pulver als die sehr viel günstigere Alternative erwiesen. Die erzielten Ergebnisse zur Hydrierung- und Dehydrierung sind in jedem Fall vergleichbar zu Ni-dotierten Proben und erzielten auch in Langzeitversuchen stabile Ergebnisse. Auch Ti zeigte eine sehr hohe katalytische Aktivität und wurde bevorzugt für die Optimierungs-Untersuchungen in Autoklaven zur Gasseparation und die Untersuchungen zum Herstellungsverfahren eingesetzt.	
<b>Entwicklung und Bau eines Reaktors</b> (Reaktorinhalt 0,5-0,6 l, Werkstoffauswahl, 20 bis 400°C, Überdruck bis 100bar, zerlegbar, innenliegende Temperaturmessstellen)	Alle Ziele wurden erreicht. Der Reaktor wurde entsprechend der geplanten Betriebsbedingungen auf Basis des Werkstoffs 1.4571 konstruiert. Das Reaktorvolumen wurde jedoch auf 0,2l reduziert, um den Gasverbrauch aus Druckgasflaschen in einem ökonomisch sinnvollen Rahmen zu halten. Diese Reduktion des Volumens hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchungen.	
<b>Entwicklung und Aufbau eines Versuchsstands</b> (für 2 Reaktoren im	Alle Ziele wurden erreicht. Der Versuchsstand wurde wie vorgesehen konstruiert und aufgebaut. Zusätzlich wurden vom MPI zwei Gasanalysatoren zur Bestimmung der H <sub>2</sub> - und	

Wechselbetrieb, Peripherie-Geräte, Messprogramm)	CH <sub>4</sub> -Gehalte im Abgasstrom an den Reaktorausstritten beschafft. Ein Programm zur Registrierung der Messwerte wurde entwickelt und implementiert.	
<b>Versuchsbetrieb und Optimierung</b> (Beladung und Test eines Reaktors mit dem entwickelten Metallhydrid. Untersuchungen bei verschiedenen H <sub>2</sub> -Konzentrationen, variierenden Gasströmen und Eintrittstemperaturen, ggfs. Optimierung des Reaktordesigns)	Alle Ziele wurden erreicht. Es wurden zwei H <sub>2</sub> -Konzentrationen (15 und 20°vol-%) im Gasgemisch untersucht. Variiert wurden nicht die Gaseintritts-temperaturen, sondern die Schüttungstemperaturen. Das Reaktordesign erwies sich als geeignet, eine Optimierung war nicht erforderlich.	
<b>Integration von zwei Reaktoren in den Versuchsstand</b> (Integration von zwei neuen Reaktoren, Erstellung einer Betriebsprozedur)	Alle Ziele wurden erreicht. Da das Reaktordesign nicht geändert werden musste, wurde ein zweiter Reaktor mit gleicher Konstruktion in den Versuchsstand integriert. Die Betriebsprozedur zum parallelen Betrieb der beiden Reaktoren wurde erarbeitet.	
<b>Demonstrationsbetrieb</b> (Versuche mit CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> und mit Erdgas/H <sub>2</sub> , unterschiedliche Erdgassorten mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung, Variation der H <sub>2</sub> -Eintrittskonzentration, Messung der Gaszusammensetzung vor und nach der Abtrennung)	Die Ziele wurden zum Teil erreicht. Da keine unterschiedlichen Erdgassorten in Druckgasflaschen auf dem Markt verfügbar waren, wurde nur eine Erdgassorte, spezifiziert als „Erdgas H“, verwendet. Diese wurde mit H <sub>2</sub> gemischt, die Mischung enthielt 15,2 vol.-% H <sub>2</sub> . Die höchste gravimetrische H <sub>2</sub> -Speicherkapazität des Separationsmaterials wurde in einem reinen H <sub>2</sub> -Betrieb mit 6,67 mass.-% erreicht. Bei den H <sub>2</sub> -Abtrennversuchen wurde ein höchster Trenngrad von 0,91 und ein höchster H <sub>2</sub> -Rückgewinnungs-grad von 0,92 ermittelt. Bei Betrieb mit 20 vol-% H <sub>2</sub> und 80 vol-% CH <sub>4</sub> wurde durch die H <sub>2</sub> -Abtrennung der H <sub>2</sub> -Gehalt im Austritt des Reaktors auf bis zu 1,11 vol.-% reduziert, bei einer Reihenschaltung beider Reaktoren konnte das H <sub>2</sub> auf bis zu 0,68 vol.-% im Austritt abgetrennt werden. Während eines Versuchstags konnten jeweils 5 Wechsel zwischen gleichzeitiger H <sub>2</sub> -Abtrennung in einem Reaktor und der Dehydrierung in dem anderen Reaktor durchgeführt werden.	
<b>Analyse des Metall/Metallhydrids</b> (morphologische und kinetische Untersuchungen bzgl. der Degradierung der eingesetzten Metallhydride zum Ende des Projektes)	Die Ziele wurden zum Teil erreicht. Aufgrund der späten Fertigstellung des Versuchsstandes konnten am Ende des Versuchsbetriebs diese Untersuchungen nicht mehr durchgeführt werden. Allerdings sind entsprechende Untersuchungen mit kleineren Materialmengen in Autoklaven durchgeführt worden. Diese Ergebnisse sind auch auf die größeren Materialmengen übertragbar.	

### 3 H<sub>2</sub>-Abtrennung mit Metallhydriden

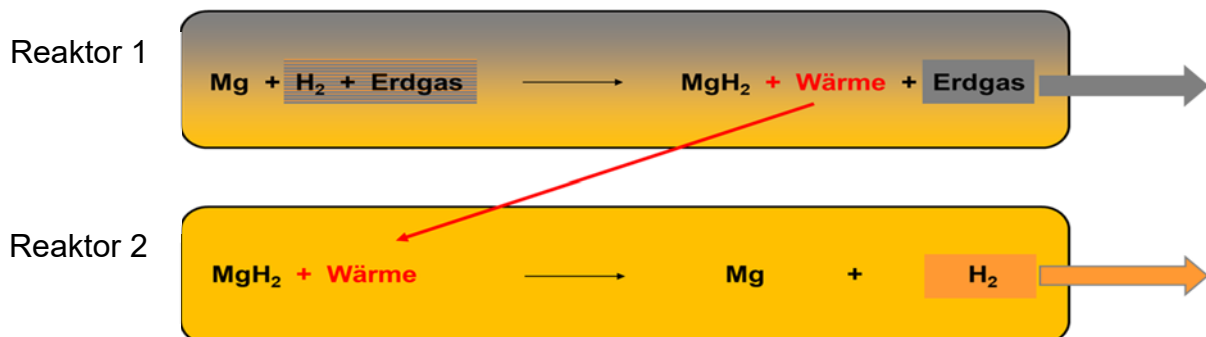
Geeignete Metalle und Metallhydride können in einem reversiblen Prozess Wasserstoff aufnehmen und wieder abgeben. Dabei ist die Wasserstoffaufnahme mit der Abgabe von Wärme (exothermer Prozess) und die Wasserstoffabgabe mit einer Wärmeaufnahme (endothermer Prozess) verbunden. Durch diese selektive H<sub>2</sub>-Absorption kann Wasserstoff aus einem Wasserstoff-Erdgas-Gemisch abgetrennt werden. Voraussetzung ist, dass unter den gewählten Bedingungen keine weiteren Gasbestandteile mit dem Metall – in diesem Fall Magnesium – eine Verbindung eingehen.



Im ersten Schritt wird gemäß obenstehender Hinreaktion der Wasserstoff als MgH<sub>2</sub> unter Wärmefreisetzung abgetrennt und das verbleibende reine Erdgas zu einem Erdgas-Verbraucher oder einem Speicher geleitet.

Im zweiten Schritt – nach Entfernung des Erdgases – wird der gebundene Wasserstoff gemäß obenstehender Rückreaktion unter Wärmeaufnahme wieder in die Gasphase überführt und zu einem Wasserstoff-Verbraucher oder Speicher geleitet.

Bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise zweier gekoppelter Hydridsysteme könnte somit sowohl wasserstoffreies Erdgas bzw. auf einen gewünschten Wasserstoff-Gehalt abgereinigtes Erdgas als auch reiner Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden.



**Abbildung 3.1** Schematische Verschaltung von zwei mit Mg/MgH<sub>2</sub> bestückten Reaktoren zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Erdgas/Wasserstoff-Gemisch.

In Abbildung 3.1 sind schematisch zwei mit Mg bzw. MgH<sub>2</sub> bestückte Reaktoren dargestellt, die analog zu einer klassischen PSA-Anlage betrieben werden.

Der Abtrennprozess mit diesen zwei Reaktoren soll am Beispiel der Trennung eines Wasserstoff/Erdgas-Gemischs erläutert werden. Das Gasgemisch wird optional auf eine gewisse Temperatur vorgeheizt und in den Reaktor 1 geführt. Dort findet die Absorption, d.h. die Aufnahme von Wasserstoff durch Hydridbildung statt. Die

Betriebsbedingungen werden so gewählt, dass das am Rektorausgang austretende Erdgas nur noch den gewünschten, niedrigen Wasserstoffgehalt aufweist.

Zeitgleich wird der Wasserstoff im Reaktor 2 (welcher analog wie Reaktor 1 zuvor betrieben wurde) durch Wärmezufuhr und bei reduziertem Druck desorbiert. Je nach Betriebsparameter ist der Einsatz einer Vakuumpumpe zur Druckreduktion erforderlich.

Ist die Aufnahmekapazität des Reaktors 1 erschöpft (erkennbar durch die Gasanalyse am Ausgang) und der Wasserstoff im Reaktor 2 vollständig freigesetzt, wird das Wasserstoff/Erdgas-Gemisch nicht mehr in Reaktor 1, sondern in Reaktor 2 geführt und die Reaktoren werden jetzt in umgekehrter Weise betrieben.

Prinzipiell sollte die bei der Absorption freiwerdende Wärme (Reaktor 1 in Abbildung 3.1) im System effizient genutzt werden. Diese Wärme wird mit dem Gasstrom aus dem Hydrierreaktor geführt und sollte dann zur Desorption (Dehydrierung) in dem Reaktor 2 genutzt werden.

Anmerkung: Eine wärmetechnische Verschaltung der beiden Reaktoren wird bei der Laboranlage, die in diesem Vorhaben entwickelt wird, nicht vorgenommen, da die umgesetzten Wärmemengen auf Grund der geringen Mengen an Absorptionsmaterial zu niedrig und die (trotz guter Isolierung) unvermeidbaren Wärmeverluste an die Umgebung im Vergleich dazu zu hoch sind.

## **Arbeiten der Forschungseinrichtung 1 (IUTA)**

### **4 Einleitung**

Von der Forschungseinrichtung 1 (IUTA) wurden die maßgeblichen Arbeiten zur Entwicklung der Durchströmreaktoren und des zu deren Betrieb notwendigen Versuchsstands, sowie die experimentellen Untersuchungen mit diesem Versuchsstand durchgeführt.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass es laut Antragstellung eine klare Trennung der Aufgabenbereiche der beiden Forschungseinrichtungen in dem Vorhaben gab. Bei der praktischen Bearbeitung des Vorhabens gab es jeweils eine starke gegenseitige Unterstützung der Forschungspartner. Insbesondere ist hervorzuheben, dass die experimentellen Arbeiten der Forschungseinrichtung IUTA zum großen Teil an der Forschungseinrichtung MPI durchgeführt wurden, da dort die entsprechende Infrastruktur (Hochdrucktechnikum) zur Verfügung steht. Die dort von IUTA durchgeführten Arbeiten wurden hilfreich vom MPI unterstützt, vor allem durch Bereitstellung von technischem Personal und auch durch die eigenfinanzierte Beschaffung von Materialien und Komponenten für die experimentellen Untersuchungen.

In den folgenden Kapiteln werden die Arbeiten der Forschungseinrichtung IUTA - teils sehr ausführlich - dargestellt. Dies dient hauptsächlich auch zur Dokumentation für die Projektbearbeiter für eventuelle weitere Arbeiten an der Anlage nach Projektende und für weitere darauf aufbauende Arbeiten in weiterführenden Vorhaben.

## **5 Entwicklung und Bau des Reaktors (AP B1)**

### **5.1 Auslegung, Konstruktion und Bau eines kleinen Reaktors**

Auf Basis von Berechnungen und Erfahrungen aus einem vorhergehenden IGF-Vorhaben, bei dem Metallhydride bei Temperaturen bis 550°C eingesetzt wurden (IGF-Vorhaben 19695N), wurde als Reaktorwerkstoff Edelstahl 1.4571 gewählt.

Für die Auslegung des ersten, kleineren Reaktors wurde eine Masse von 25 g an H<sub>2</sub>-Separationsmaterial gewählt.

Basis des Reaktors ein Rohr mit 25 mm Außendurchmesser, 2 mm Wandstärke und 600 mm Länge. Im unteren Teil wurde eine Sintermetallscheibe eingeschweißt, auf die das Metall/Metallhydrid geschüttet wurde. Der Reaktor wurde an beiden Enden mit Klemmring-Verschraubungen und -Reduzierungen versehen, die den Anschluss von 6 mm Standardrohren erlaubten.

Der Reaktor wurde fertiggestellt und für den Versuchsbetrieb mit 25 g MgH<sub>2</sub> (Dichte 0,8 g/cm<sup>3</sup>; mit 5% Nickel als katalytische Phase; hergestellt und konditioniert bei der Forschungseinrichtung MPI) befüllt. Die Höhe der Schüttung betrug ca. 9 cm. Der Reaktor wurde in einem Klapprohfen installiert und konnte so fast auf seiner vollständigen Länge beheizt werden. Aus konstruktiven Gründen wurde zunächst auf eine Temperaturmessung innerhalb der Reaktorschüttung verzichtet. Es wurden die Temperaturen am Reaktoreingang und am Reaktorausgang, sowie am Reaktorrohr im Klapprohfen erfasst.

Die im Versuchsbetrieb (Arbeitspaket B3) erzielten Ergebnisse dienen dann der Optimierung des Reaktors mit größeren Innenvolumen (200 cm<sup>3</sup>) (siehe Abschnitt 7.4).

### **5.2 Aufbau eines Versuchsstands für den kleinen Reaktor**

Die Hauptkomponenten des Systems waren ein beheizbarer Durchflussreaktor, in welchen das Hydrid eingefüllt war, eine Gaszufuhr über eine Gasflasche, ein beheizbarer Alublock zur Gasvorerwärmung und eine Vakuumpumpe. Der schematische Aufbau mit allen Komponenten des Systems ist in Abbildung 5.2.1 dargestellt. Der Versuchsaufbau war so gestaltet, dass der Druck und der Durchfluss des Gases, sowie die Temperatur des Reaktors eingestellt und die Änderung der Gaszusammensetzung nach Durchströmen des Reaktors gemessen werden konnte. Dies wurde aus der Kombination eines thermischen Massendurchflussreglers EL-Flow (MFC Typ F221-MAGD-33-W, Bronkhorst) am Eingang des Versuchstandes, einem Vordruckregler (Typ KPB1N0A22P20000, Swagelok) am Ende des Versuchstandes und einem Gasanalysegerät an der Abluft realisiert. Mit dem MFC konnte ein maximaler Durchfluss von 250 l h<sup>-1</sup> bei einem Vordruck von 110 bar eingestellt werden, während mit dem Vordruckregler ein Druck zwischen 0- 137 bar im System eingestellt werden konnte. Die Temperatur zum Hydrieren wurde durch eine Reaktorheizung und einer Erwärmung des Gasstromes durch einen beheizbaren Aluminiumblock gewährleistet. Da das Gas für die Gasanalyse Raumtemperatur haben sollte, wurde im Gasstrom hinter dem Reaktor eine Wasserkühlung installiert. Dahinter gab es zwei Wege für den Gasstrom, und zwar in das Gasanalysegerät und danach in die Abluft oder direkt in die Abluft. Eingestellt wurde der Weg des Gasstroms über das Ventil V2. Das Gasanalysegerät war das Modell NGA 2000 von Emerson Process Management mit einem NDIR Sensor (nichtdispersiver Infrarotsensor), und einem Sauerstoffsensor. Die Gasaufbereitung erfolgte mittels eines Aufbereitungsmoduls von Emerson Process Management (Typ RAE-S), wobei das zu messende Gas mit ca. 60 l h<sup>-1</sup> durch

die Gasaufbereitung gefördert wurde. Diese Einheit dient dazu das Gas mit einem Analysefilter mit einer Feinheit von  $2\ \mu\text{m}$  von Partikeln zu befreien und durch ein Peltierelement auf ca.  $5\ ^\circ\text{C}$  abzukühlen, um Wasser aus dem Gas zu kondensieren, welches die NDIR-Küvetten beschädigen kann. Die Messbereiche des Analysegeräts betragen 0-50 Vol.-% für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ , und 0-100 Vol.-% für  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$ . Als Sicherheitsvorkehrungen waren zudem eine Berstscheibe eingebaut, damit der Druck im System 120 bar nicht überschreiten konnte, und das Ventil  $V_1$ , über welches im Notfall Gas abgelassen werden konnte.

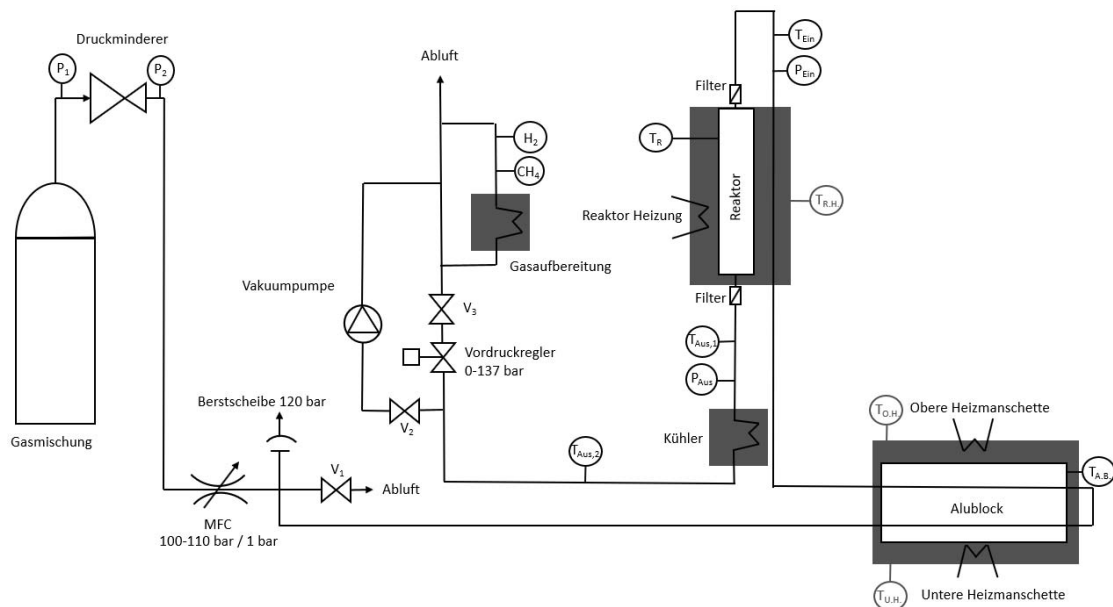


Abbildung 5.2.1 Versuchsaufbau zum Testen des kleinen Durchflussreaktors.

## 6 Entwicklung und Aufbau des Versuchsstandes (AP B2)

Die großen Reaktoren und der Versuchsstand für diese Reaktoren wurden in Zusammenarbeit mit der Haage Anagramm Technologien GmbH entwickelt. Der Versuchsstand wurde für den gleichzeitigen Betrieb von zwei Reaktoren ausgelegt.

### 6.1 Aufbau eines Versuchsstandes für große Reaktoren.

Der Versuchsstand bestand aus einem Gestell aus Aluminium-Profilen, in dem zwei Reaktoren eingebaut werden konnten. Das Gestell ohne die beiden Reaktoren (aber mit einigen bereits eingebauten Geräten nach Schaltschema in Abbildung 9.1.1) ist in den Abbildungen 6.1.1 und 6.1.2 zu sehen.

Hinter dem Abdeckblech mit den Druckentspannung-Geräten befinden sich weitere Bauteile, wie der Massenstromregler MFC2 zur Regelung des Volumenstroms hinter dem Druckminderer in der Dehydrierstrecke, der Massenstrommesser MFM zur Messung des Volumenstroms hinter dem Vordruckregler in der Hydrierstrecke ( $\text{H}_2$ -Separationsstrecke), sowie die beiden Gaskühler, jeweils zur Abkühlung des Gases in der Hydrier- und in der Dehydrierstrecke (siehe Abbildung 6.1.2.). Die Ansichten des Massenstrommessers MFM und des Massenstromreglers MFC2 sind auch in den entsprechenden Abbildungen 9.1.5 und 9.1.6 samt Spezifikationen dargestellt. Im

Versuchsstand wurden insgesamt zwei Massenstromregler (MFC1 und MFC2) und ein Massenstrommesser (MFM) (Bronkhorst High Tech B.V.).

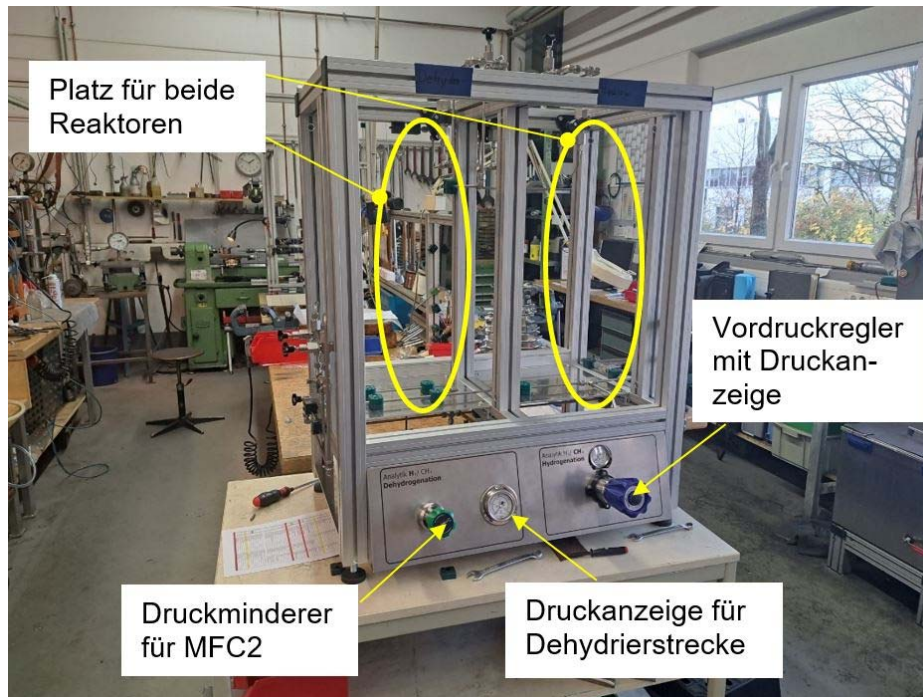


Abbildung 6.1.1 Gestell des Versuchsstandes mit eingebauten Druckentspannungs-Organen in den Räumlichkeiten der Haage Anagramm Technologien GmbH.

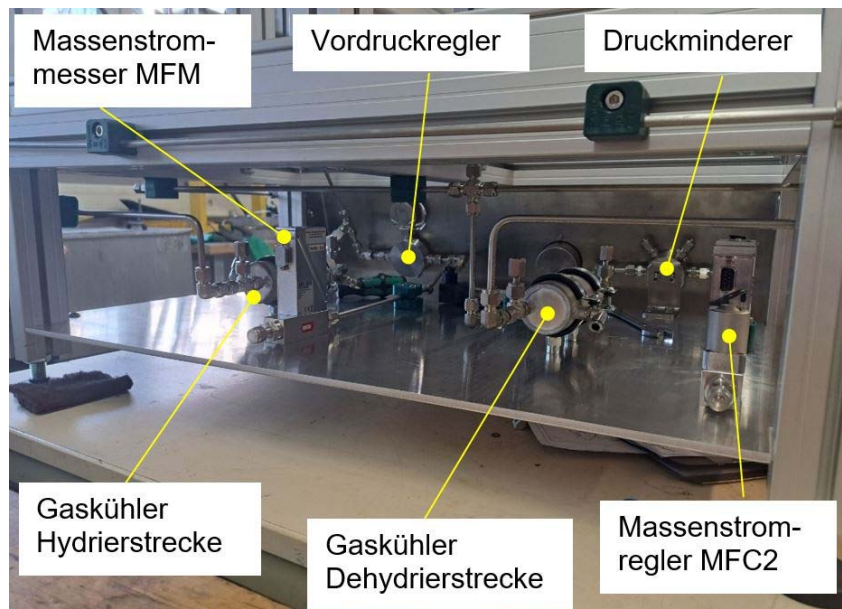


Abbildung 6.1.2 Hinteransicht des Gestells mit eingebauten Geräten.

Die beiden Gaskühler in Abbildung 6.1.2 wurden von der Haage Anagramm Technologien GmbH gefertigt. Dazu wurde eine Rohrwendel, bestehend aus 10 Wendeln aus einem 10x1 mm Rohr aus dem Werkstoff 1.4571 gewickelt und in ein



zylindrisches Gehäuse eingebaut. Das Gehäuse wurde mit der Rohrwendel dicht verschweißt. Das zu kühlende Gas strömte innerhalb der Rohrwendel und ein Wärmeträger (Marlotherm SH) strömte im Gegenstrom um die Rohrwendel. Mit dem Vordruckregler (Serie 26-1700, TESCO, Emerson Process Management Regulator Technologies, Inc.) in der Hydrierstrecke/H<sub>2</sub>-Separationsstrecke ließen sich Drücke von über 100 bar bis auf annähernd Umgebungsdruck reduzieren. Bei einem leichten Überdruck strömte dann das Gas nach der Hydrierung bzw. nach der H<sub>2</sub>-Separation zum Massenstrommesser MFM und dann in Richtung Gasanalyse und Gasablass (siehe Abbildung 9.1.1). Der Druckminderer (Hinterdruckregler, Modell KPR1F1C3IA10A22, Swagelok/B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH) diente zu Reduzierung des Druckes bis auf 4 bar vor dem Massenstromregler MFC2. Des Weiteren wurden vier Druckaufnehmer (WIKA Alexander Wiegand SE&Co.KG) eingesetzt: Zwei der Druckaufnehmer waren kombinierte digital/analog Druckaufnehmer (Typ PGT23.100) und zwei waren digitale Druckaufnehmer (Typ S-20). Alle Rohrleitungen im Versuchsstand waren 6x1,5 mm Rohre aus dem Werkstoff 1.4571. Hinter beiden Reaktoren, vor dem jeweiligen Kühler, wurden Feinpartikelfilter (0,5 µm, Swagelok) eingesetzt. Die Rohrleitungen mit beiden Reaktoren wurden mittels Berstscheiben (Wehberg Safety GmbH) abgesichert. Hinter den Berstscheiben führten Rohrleitungen das Abgas zum Abgassystem. Im Versuchsstand wurden vor und hinter den Reaktoren, sowie hinter den Kühlern Temperaturmessstellen eingebaut. Die Temperaturen wurden mit Hilfe von Thermoelementen überwacht (KMP- Krick Messtechnik & Partner). Vor den Reaktoren und hinter den Kühlern wurden Thermoelemente vom Typ J und hinter den Reaktoren (= vor den Kühlern) wurden Thermoelemente vom Typ K eingesetzt.

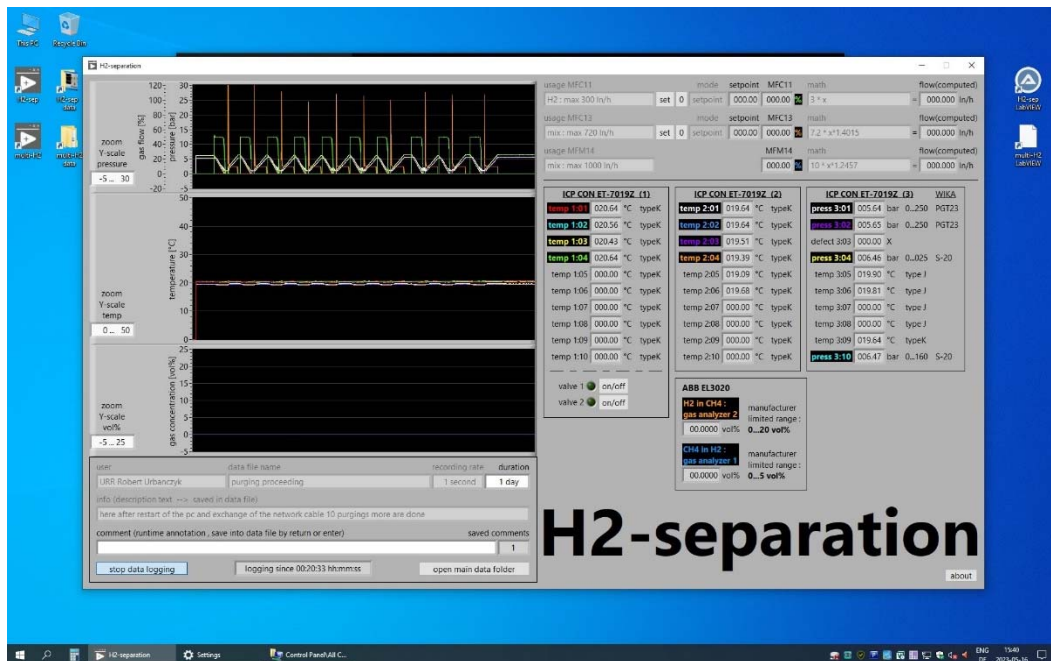
Die Kühlung beider Gaskühler erfolgte mit einem Thermoöl (Marlotherm SH) über einen Umwälzthermostat (Modell RP 855, LAUDA Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG).

Zur kontinuierlichen Messung der H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Konzentrationen hinter den Reaktorausstritten wurden zwei Gasanalysegeräte vom Typ CALDOS27 (Gerätereihe EL 3020, ABB AG) beschafft. Die Gasanalysegeräte arbeiten auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsmessung und wurden für eine H<sub>2</sub>-Konzentration von bis zu 20 vol.-% H<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gemisch (im Fall der H<sub>2</sub>-Abtrennung) und für eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von bis zu 5 vol.-% CH<sub>4</sub> im H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemisch kalibriert. Die Gasversorgung der beiden Gasanalysatoren erfolgte über die im Versuchsstand eingebauten Schwebekörperdurchflussmesser. Damit konnten über die Stellung der Ventile konstante Volumenströme zu den beiden Gasanalysegeräten eingestellt werden. Die restlichen Gasströme flossen dann direkt zur Abgasleitung. Die Gasanalysegeräte mussten mit Stickstoff gespült werden. Aus diesem Grund, wurde in die Gasversorgung der Gasanalysegeräte auch eine Stickstoffspülung (2 l 100 bar mit Druckminderer) installiert. Die beiden Gasanalysatoren wurden vor Inbetriebnahme mit reinem Methan (Methan 4.5) und reinem Wasserstoff (Wasserstoff 5.0) geprüft.

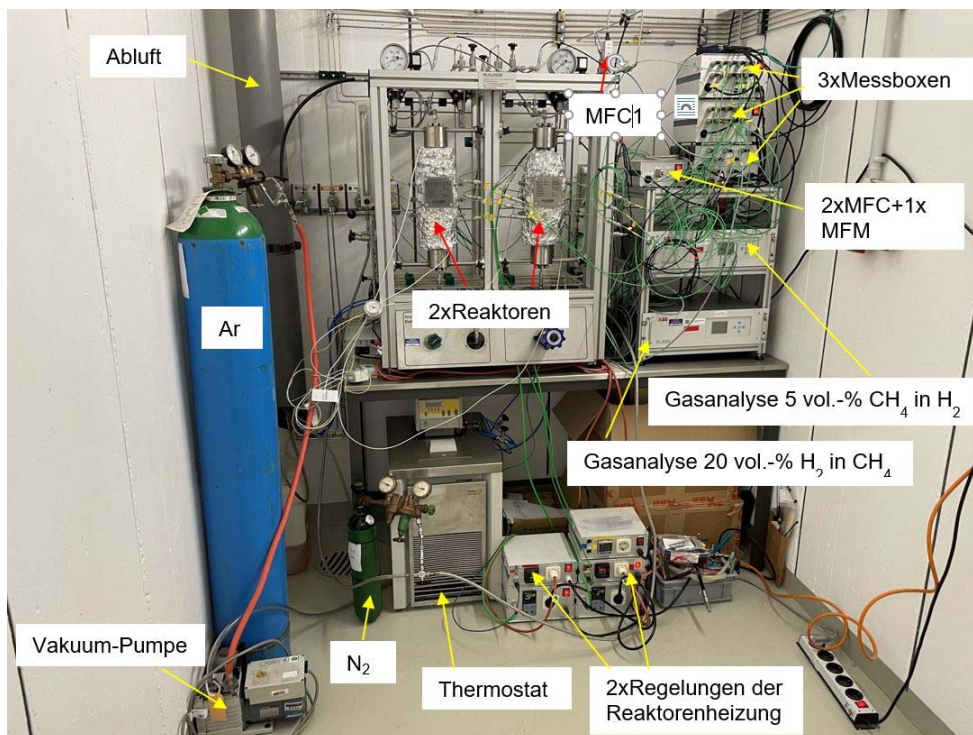
Außerdem wurde auch eine Argon-Gasflasche (50 l, 150 bar) und eine Vakuumpumpe an den Versuchsstand angeschlossen, um den H<sub>2</sub>-freisetzenden Reaktor (Dehydrierung) vor dem jeweiligen Experiment auch spülen zu können. Das Vakuum wurde eingesetzt, um die Argon-Versorgungsleitung luftfrei zu halten. Die Anlage selbst konnte wegen zwei der vier Druckaufnehmer (relativ Druck Messaufnehmer mit keiner Unterdruckfestigkeit) und wegen der Befürchtung, dass die konischen Verschlüsse der beiden Reaktoren sich zu stark festsetzen, nicht unter Vakuum gesetzt werden.

Für analoge Signale wurden drei Messboxen eingesetzt (mit ICP-CON Messmodulen). Jedes Messmodul konnte mit 10 Messsignalen belegt werden.

Die Messsoftware wurde in LabVIEW (National Instruments (jetzt Emerson)) erstellt (siehe Abbildung 6.1.3). Mit der Software konnten alle an den Messrechner übertragenen Messsignale gespeichert werden.



**Abbildung 6.1.3** LabVIEW Messprogramm zur Erfassung und Aufnahme der Messwerte.



**Abbildung 6.1.4** Ansicht des gesamten Versuchsstandes mit zwei Reaktoren und allen elektrischen und fluidtechnischen Geräten.

Dazu gehörten: 24 analoge Signale der gemessenen Temperaturen (2x9 Temperaturen der beiden Reaktoren und 6 Temperaturen im Versuchsstand), 2 digitale Messsignale der beiden Massenstromregler und 1 digitales Signal des Massenstrommessers, vier analoge Signale der Druckaufnehmer und zwei digitale Signale der Gasanalysegeräte. Das Kommunikationsprotokoll war Modbus. Visualisiert wurden in einem Echtzeitdiagramm acht ausgesuchte Temperaturen, im anderen Diagramm wurden alle Volumenstrom-Istwerte zusammen mit vier Druckwerten dargestellt. Im dritten Diagramm wurden die zwei Gaskonzentration-Werte visualisiert. Die Messsignale wurden meistens in 1 s-Intervallen registriert.

Nach den Installationsarbeiten des Versuchsstandes konnte der erste Reaktor mit dem H<sub>2</sub>-Separationsmaterial beladen werden und der Reaktor wurde dann in den Versuchsstand integriert. Danach wurde die Anlage auf Leckagen untersucht. Dafür wurden die Rohrleitungen und der Reaktor unter 100 bar Wasserstoffdruck gesetzt und die Verschraubungen und Reaktor-Verschlüsse mittels eines H<sub>2</sub>-Detektors geprüft. Undichtigkeiten wurden beseitigt und der erste Reaktor war bereit für die Inbetriebnahme und für die Aktivierung des Magnesiums.

## 7 Versuchsbetrieb und Optimierung des ersten Reaktors (AP B3)

### 7.1 Versuchsbetrieb mit dem kleinen Reaktor

Für experimentelle Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Abtrennung aus H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>- (bzw. H<sub>2</sub>/Erdgas)-Gemischen wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der als Kernkomponente einen mit Mg/MgH<sub>2</sub> befüllten Durchfluss-Druckreaktor enthielt.

Tabelle 7.1.1 Kenndaten zu den experimentellen Untersuchungen.

<b>Herstellung des Absorptionsmaterials</b>	Mischen	Einfaches Verrühren von 23,75 g Mg-Pulver (< 45 µm) und 1,25 g Ni-Pulver (als Katalysator)
	Aktivierung	In einem Autoklav durch mehrfache Hydrierung/Dehydrierung unter festgelegten Druck/Temperatur/Zeit-Bedingungen H <sub>2</sub> -Kapazität in der hydrierten Form: 6 Gew.-% gemessen 7,3 Gew.-% (maximaler theoretischer Wert)
<b>Befüllung des Reaktors</b>		Einfüllen des Absorptionsmaterials in hydrierter Form unter Inertgas 25,6 g aktiviertes Absorptionsmaterial (mit 1,54 Gew.-% H <sub>2</sub> / 17 l <sub>N</sub> H <sub>2</sub> ) Innendurchmesser Reaktor 21 mm Schütthöhe im Reaktor ca. 90 mm
<b>Versuchsbetrieb</b>	Absorption	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 20 Vol.-% H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Erdgas 11,45 / 14 Vol.-% H <sub>2</sub> 110-100 bar im Reaktor 70 – 180 l <sub>N</sub> /h Volumenstrom Gasmischung 150 - 380°C Reaktortemperatur
	Desorption	Reaktor am Ende offen gegen Atmosphärendruck bzw. gegen Vakuum 400°C Reaktortemperatur

Mit dem Versuchsstand wurde die Abtrennung von H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Reaktortemperatur, H<sub>2</sub>-Partialdruck und Strömungsgeschwindigkeit untersucht.

In der Tabelle 7.1.1 sind wichtige Kenndaten zu den experimentellen Untersuchungen (Anmerkung: „Mischen“ und „Aktivierung“ wurden von der Forschungsstelle MPI vorgenommen) aufgeführt.

## **7.2 Durchgeführte Versuche**

Vor den Durchflussversuchen wurde der Reaktor mit dem aktivierten  $\text{MgH}_2$  im hydrierten Zustand bei Raumtemperatur befüllt. Dazu wurde zunächst das ganze System mit Stickstoff gespült und dann der Reaktor am oberen Teil geöffnet. Während der Reaktor offen war, wurde Stickstoff mit niedrigem Druck von unten über das Ventil V2 in diesen geleitet. Gleichzeitig wurde von oben über der Öffnung ebenfalls mit Stickstoff gespült, sodass im Reaktor eine Stickstoffatmosphäre herrschte. Dann wurde Glaswolle in den unteren Teil des Reaktors gefüllt, welche dazu dienen sollte das Strömungsverhalten im Reaktor zu verbessern. Das Material wurde mit Hilfe eines Trichters und Spatels aus dem Aufbewahrungsgefäß von oben in den Reaktor gekippt und vor dem Verschließen ebenfalls mit Glaswolle abgedeckt. Das Magnesium wurde im hydrierten Zustand eingefüllt, da es in diesem Zustand am stabilsten gegen Lufteinfluss ist. Nach dem Schließen des Reaktors wurde der Versuchstand mit 100 bar Wasserstoff gefüllt und auf Undichtigkeiten getestet.

Im unbenutzten Zustand stand der Versuchstand unter Druck, um die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Außenluft zu minimieren. Somit wurde bei Durchführung eines Zyklus das Material zunächst dehydriert und anschließend mit der Aufnahme des Wasserstoffs aus der Gasmischung wieder hydriert. Für das Dehydrieren wurde zunächst der Druck im System über den Vordruckregler abgelassen und dieser anschließend geschlossen, um über das Ventil V2 und die Vakuumpumpe den Versuchstand zu evakuieren. Anschließend wurde der Reaktor auf 400 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Wasserstoff im Abgas mehr messbar war.

Um nach der Desorption die Durchflussversuche zu starten, wurden zunächst der Reaktor und Alublock auf die jeweilige (gleiche) Hydriertemperatur gebracht. Dann wurde das Ventil V2 geschlossen und die Vakuumpumpe abgeschaltet. An der Gasflasche wurde über den Druckminderer ein Vordruck eingestellt, der 10 bar über dem gewünschten Druck im System lag. Danach wurde am Durchflussregler der Durchfluss eingestellt und während des gesamten Versuchs konstant gehalten. Beim Erreichen des gewählten Druckes wurde dann der Vordruckregler so weit geöffnet, um einen Durchfluss zum Messgerät herzustellen und gleichzeitig den gewünschten Druck im System beizubehalten. Dieses Vorgehen führte zu einem Anfahrtszustand im Reaktor, in welchem das Magnesiummaterial schon Wasserstoff aufnahm, dies aber nicht über die Gasanalyse gemessen werden konnte. Der Vordruckregler wurde so eingestellt, dass der Druck im System auf dem gewünschten Niveau hielt und gleichzeitig noch der Durchfluss sichergestellt war. Das Ventil V3 wurde dabei zur Abluft hin geöffnet. Die permanent laufende Gasanalyse wurde mit einem Gasstrom ca.  $60 \text{ l h}^{-1}$  versorgt und analysierte dessen Zusammensetzung, während der Rest des Gasflusses direkt in die Abluft strömte. Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des analysierten Gasstromes die gleiche ist, wie die des gesamten Gasstroms, wurde so gemessen, wie viel Wasserstoff im Vergleich zur Anfangsmischung noch im Gasstrom vorhanden war. Nach dem Beenden des Hydriervorgangs wurde der Durchfluss am MFC ausgestellt, der Vordruckregler geschlossen und der Reaktor und der Aluminiumblock heruntergekühlt.

Es wurden  $\text{H}_2$ -Separationen aus dem 20 Vol.-% Gasgemisch mit Methan zwischen 150 und 380 °C (Zwischentemperaturen 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C)

durchgeführt. Die Gasvolumenströme wurden von  $70 \text{ l h}^{-1}$  bis  $180 \text{ l h}^{-1}$  ( $70 \text{ l h}^{-1}$ ,  $100 \text{ l h}^{-1}$ ,  $130 \text{ l h}^{-1}$  und  $180 \text{ l h}^{-1}$ ) eingestellt.

Mit  $\text{H}_2/\text{Erdgas}$  Gemisch wurden bei einer niedrigeren  $\text{H}_2$ -Konzentration von ca. 14 vol.-%  $\text{H}_2$  fünf Versuche durchgeführt (Versuchstemperaturen  $250^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ , Volumenstrom  $100 \text{ l h}^{-1}$ ).

### 7.3 Ergebnisse

Es konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Durchflussreaktors zur  $\text{H}_2$ -Abtrennung mit Metallhydriden nachgewiesen werden. Untenstehende Abbildung 7.3.1 zeigt Ergebnisse der Untersuchungen bei systematischer Variation der Reaktortemperatur zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $380^\circ\text{C}$ . Aufgetragen ist der Anteil des Wasserstoffs, der aus dem Gasgemisch absorbiert wurde in Abhängigkeit von der Dauer des jeweiligen Durchströmversuchs.

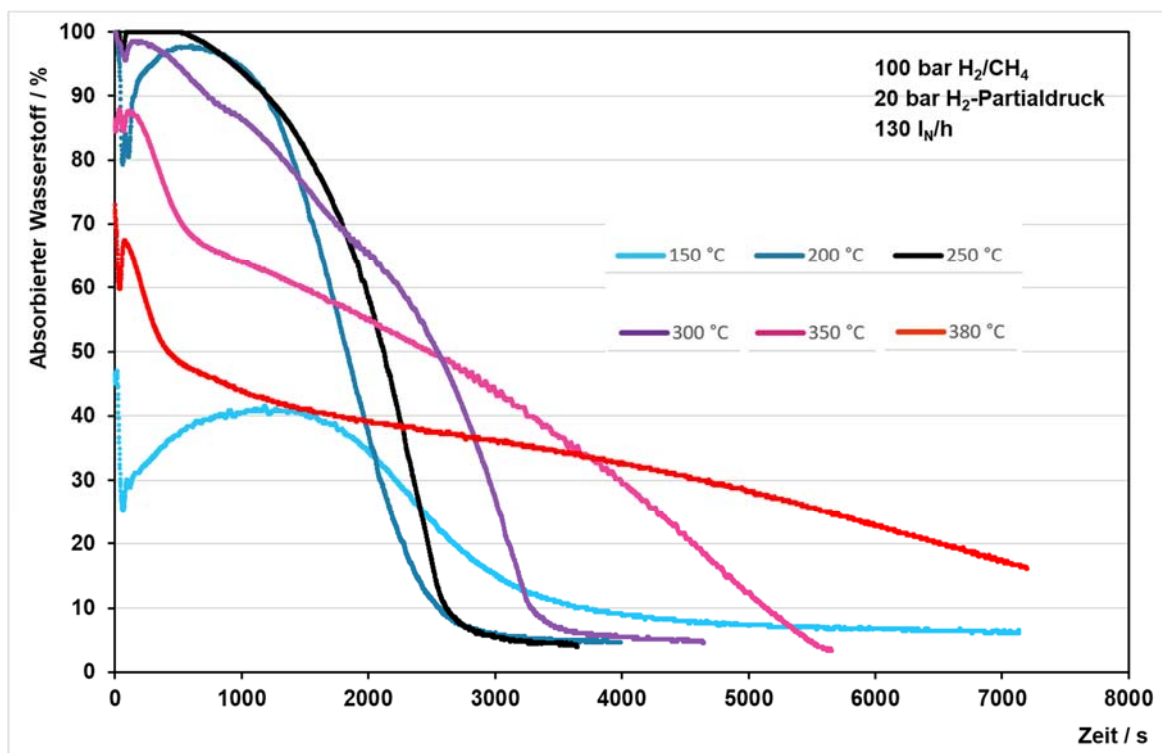


Abbildung 7.3.1 Aufgenommener Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Gasvolumenstrom von  $130 \text{ l h}^{-1}$ .

Zu erkennen ist, dass bei den niedrigen und den hohen Temperaturen die Wasserstoffabsorption von Anfang an unvollständig ist. Dagegen erfolgt bei einer Reaktortemperatur von  $250^\circ$  nach Start des Versuchs über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten eine vollständige Absorption des Wasserstoffs. Anschließend kommt es zum Durchbruch mit kontinuierlich steigendem Anteil von Wasserstoff hinter dem Reaktor.

In weiteren Versuchen wurde die Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Absorptionsleistung von der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gasgemischs untersucht. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bleibt die Absorptionsleistung praktisch konstant, nimmt aber bei höheren Geschwindigkeiten wie erwartet ab. Untersuchungen mit systematischer Variation des  $\text{H}_2$ -Gehalts in der Gasmischung zeigten, dass eine Erniedrigung des  $\text{H}_2$ -Partialdrucks zu einer Verminderung der  $\text{H}_2$ -Aufnahmekapazität

des Mg und einer Abnahme der Absorptionskinetik führt. Entsprechend verlangsamt sich der Absorptionsprozess und die Strömungsgeschwindigkeiten müssen reduziert werden.

Im Anschluss an die Versuche mit H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gasmischungen wurden erste Untersuchungen an H<sub>2</sub>/Erdgas-Mischungen durchgeführt. Dabei zeigten sich keine grundlegenden Unterschiede zu den Versuchen mit Methan.

Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die Auslegung und Konstruktion einer größeren Versuchsanlage, die aus zwei Durchströmreaktoren aufgebaut wurde, und mit der der Betrieb - analog zu einer Pressure Swing Adsorption (PSA)-Anlage - als quasikontinuierlicher Abtrennungsprozess eingehender untersucht und demonstriert wurde.

#### **7.4 Auslegung und Konstruktion der großen Reaktoren**

Auf Grund der Ergebnisse mit dem kleineren Reaktor, der 25 g des H<sub>2</sub>-separierenden Materials (23,75 g Mg und 1,25 g Ni) beinhaltete, wurde die Pulver-Masse mit dem Faktor 4, also auf 100 g, für den größeren Reaktor hochskaliert.

Im Vergleich zum kleineren Reaktor sollte das Prinzip des Durchströmreaktors beibehalten werden, d.h. der Reaktor sollte als ein Rohrreaktor konzipiert und gebaut werden in senkrechter Ausführung. Das Pulver sollte auf einem Sintermetall-Filter liegen mit der Porengröße von 2 µm. Der innere Durchmesser wurde im Vergleich von 21 mm im kleineren Reaktor auf 28 mm vergrößert. Von der Oberfläche des Sintermetall-Filters bis zum Verschlussstopfen im oberen Bereich des Reaktors stand eine Länge von 265 mm zur Verfügung (entspricht ca. 0,163 l). Bei einer Schüttungsdichte des ausgesuchten Pulvers von 800 g l<sup>-1</sup> ergibt sich eine maximale Schüttungsmasse von ca. 130 g, die im freien Volumen Platz findet. Die Abmessungen des Reaktors in einem Längsquerschnitt sind in Abbildung 7.4.1 zu sehen.

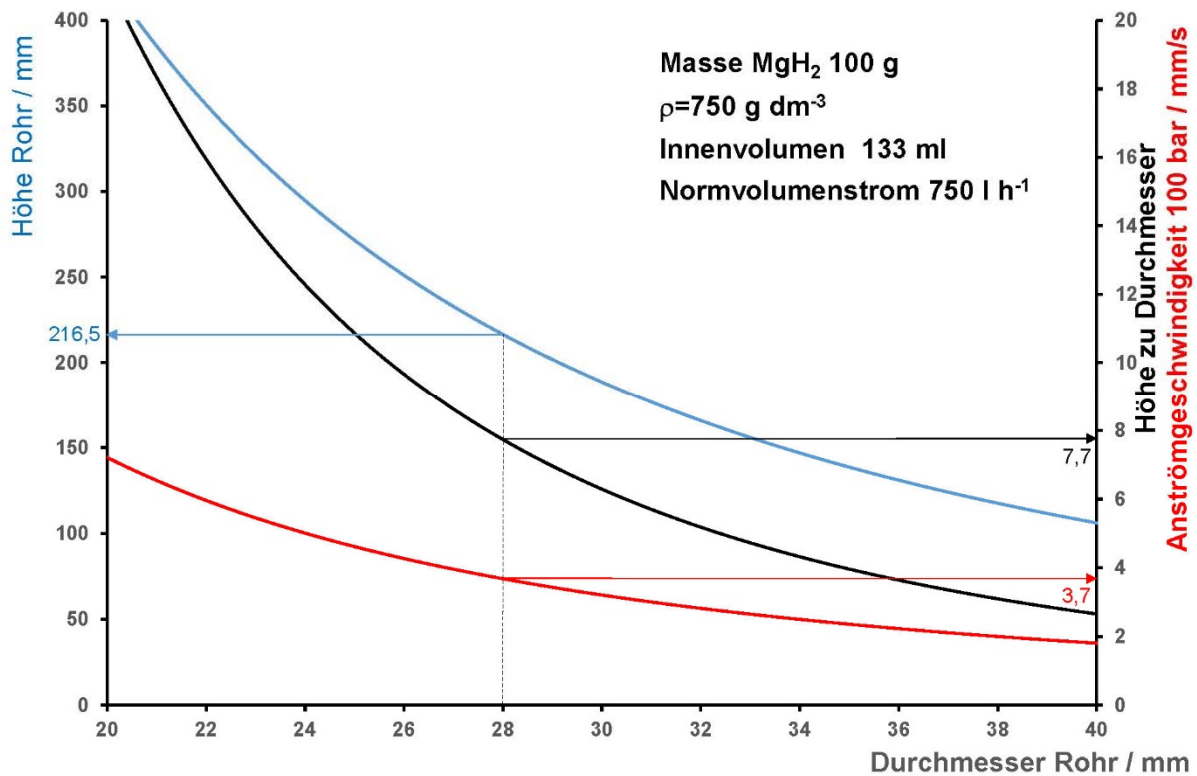
Die Gasseparation in Durchströmreaktoren verhält sich anders als bei Batch-Reaktoren, in welchen eine Gasseparation auch durchführbar ist [DUN24], [WOE21]. Ein wesentlicher Punkt bei der Auslegung von Gasseparations-Reaktoren ist die Reaktionsgeschwindigkeit, die wiederum zusammenhängt mit dem Widerstand bei der Wasserstoff-Einströmung und dem Widerstand der Wärmeabfuhr<sup>2</sup> [DUN24]. Das Verhältnis des Widerstandes bei der Durchströmung des Reaktors im Vergleich zum Widerstand bei der Wärmeübertragung wurde überschlägig nach der Arbeit von Dunikov et al. [DUN24] berechnet und beträgt in diesem Fall ca. 416, obwohl später, während der Experimente keine großen Druckverluste, gemessen mit den Druckaufnehmern am Eintritt und am Austritt des Reaktors bei der Durchströmung der Schüttung, beobachtet werden konnten. Bei einem der Versuche, in dem beide Reaktoren hintereinander verschaltet waren, gab es bei einem relativ hohen Volumenstrom von 475 l h<sup>-1</sup> einen Druckverlust zwischen dem Eintritt vom ersten Reaktor und dem Eintritt vom Reaktor 2 von ca. 6 bar bei einem Druck am Eintritt vom Reaktor 1 von ca. 88 bar. Der Druckverlust in diesem Fall beträgt ca. 7% des Gesamtdruckes. Zwischen dem Eintritt vom Reaktor 2 und dem Austritt vom Reaktor 2 herrschte damit fast kein Druckunterschied. Ein Erklärungsansatz für den Druckverlust bei der Durchströmung vom Reaktor 1 ist, dass der erste Reaktor den meisten

---

<sup>2</sup> Der Widerstand  $R_p$  bei der Gasdurchströmung wird als Verhältnis der durchströmten Schüttungshöhe  $L_p$  zur Querschnittsfläche  $A_{H_2}$  des Reaktorrohres und der Widerstand bei der Wärmeübertragung  $R_T$  wird als Verhältnis vom Reaktorradius  $L_T (=R)$  zur Fläche der Wärmeübertragung  $A_{HEX}$  (Fläche der Innenwand, an der die Schüttung anliegt) angegeben [DUN24].



Normvolumenstrom von  $750 \text{ l h}^{-1}$  ausgegangen, der dann allerdings für eine Strömung in den Reaktor bei 100 bar und  $20^\circ\text{C}$  (Gaseintrittsbedingungen) anstatt bei Normaldruck stattfindet. Daraus ergibt sich bei einem Innendurchmesser des Reaktors von 28 mm eine Anströmgeschwindigkeit von  $3,7 \text{ mm s}^{-1}$ . Dunikov et al. [DUN20] haben in ihrer Forschungsarbeit  $\text{H}_2$  aus einem  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  Gemisch mit 10 vol.-%  $\text{H}_2$  mit einem Niedertemperatur-Metallhydrid  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}$  abgetrennt. Sie verwendeten einen Reaktor verwendet, in dem ein Anströmgeschwindigkeit des Gasgemisches von  $3,8 \text{ mm s}^{-1}$  realisiert wurde<sup>3</sup>. Unter der Annahme, dass der Reaktor bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  betrieben wird und der Wasserstoff vollständig verbraucht wird, ergäbe sich eine Strömungsgeschwindigkeit im Reaktorrohr von  $8,9 \text{ mm s}^{-1}$ . Bei niedrigeren Gasvolumenströmen von  $145 \text{ l h}^{-1}$  ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches zwischen den Partikeln der Schüttung von  $2,15 \text{ mm s}^{-1}$  (bei  $300^\circ\text{C}$  und 100 bar). Die Verweilzeit beträgt dann ca. 2,5 Minuten. Diese Strömungsverhältnisse wurden als geeignet angenommen.



**Abbildung 7.4.2** Abhängigkeit der benötigten Rohrhöhe (Schüttungshöhe), des Verhältnisses Höhe zu Innendurchmesser und der Anströmgeschwindigkeit vom Innendurchmesser des Reaktorrohres.

Aus dem Diagramm in Abbildung 7.4.2 ist zu entnehmen, dass das Höhen-zu-Durchmesser-Verhältnis  $H/D$  bei 28 mm Innendurchmesser 7,7 beträgt. In der Adsorptionstechnik [BAT01] ist bekannt, dass die Adsorptionskolonnen  $H/D$ -Verhältnisse von zwischen 3-5 aufweisen. In unserem Fall bedeutet jedoch ein höheres  $H/D$  bei gleichem Pulvolumen eine größere zylindrische Reaktoroberfläche und damit eine höhere Wärmeübertragungsfläche, was eine bessere Wärmeübertragung ermöglicht. Da keine aktive Reaktorkühlung vorgesehen war,

<sup>3</sup> Die Forschergruppe erreichte einen  $\text{H}_2$ -Rückgewinnungsgrad von 74%.



wurde die bessere Wärmeübertragung als ausreichend für die Wärmeabfuhr (bei der Hydrierung) erachtet.

In Abbildung 7.4.3 ist der gefertigte Reaktor in liegender Anordnung zu sehen. Dargestellt sind die Anschlüsse zur Befestigung der neun Thermoelemente vom Typ K (KMP- Krick Messtechnik & Partner) mit Hilfe von Zwischenstücken (siehe Abbildung 7.4.1). Die Verteilung der Thermoelemente über den Strömungsweg wurde so gewählt, dass in drei Temperatur-Messebenen je drei Thermoelemente installiert wurden. Die Thermoelemente wurden so eingebracht, dass in jeder Ebene ein Thermoelement sich in der Reaktormitte befand, das zweite Thermoelement war um  $120^\circ$  versetzt auf dem halben Radius positioniert und das dritte Thermoelement war um  $120^\circ$  in die andere Richtung (in Bezug auf das erste Thermoelement) eingesetzt, und zwar fast an der Reaktorinnenwand. Ein Schema der Lage der Thermoelemente und deren Bezeichnung ist in Abbildung 7.4.4 dargestellt. Damit war es möglich die Temperaturverteilung sowohl in axialer als auch in radialer Richtung zu erfassen. Die Temperatur-Messebenen befanden sich ungefähr in der Mitte der Schüttung, so dass die Abstände zwischen der ersten Ebene und der oberen Schicht der Schüttung und zwischen der dritten Ebene und der untersten Schüttungsschicht noch ca. 50 mm betragen.



Abbildung 7.4.3 Ansicht des gefertigten Reaktors mit Anschlüssen für 9 Thermoelemente.

Wie in der Abbildung 7.4.1 zu sehen ist, befindet sich im oberen Bereich des Reaktors an dem Verschlussstopfen ein Gasverteilungssystem. Das Gas wurde nach dem Eintritt durch den Verschlussstopfen geleitet und trat dann durch sechs Öffnungen radial in den Reaktorraum ein. Damit sollte verhindert werden, dass aus dem Verschlussstopfen aus einer 4 mm Öffnung das Gas als Freistrahle unverteilt auf die Pulverschüttung auftrifft. Ein Bild des Gasverteilungssystems ist in Abbildung 7.4.5 zu sehen.

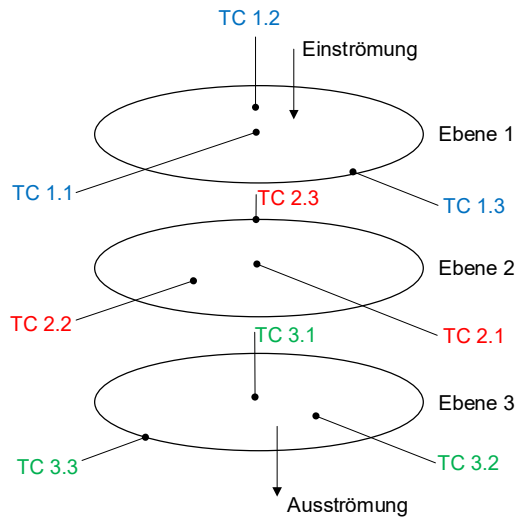


Abbildung 7.4.4 Verteilung der 9 Thermoelemente und deren Bezeichnungen im Reaktor.

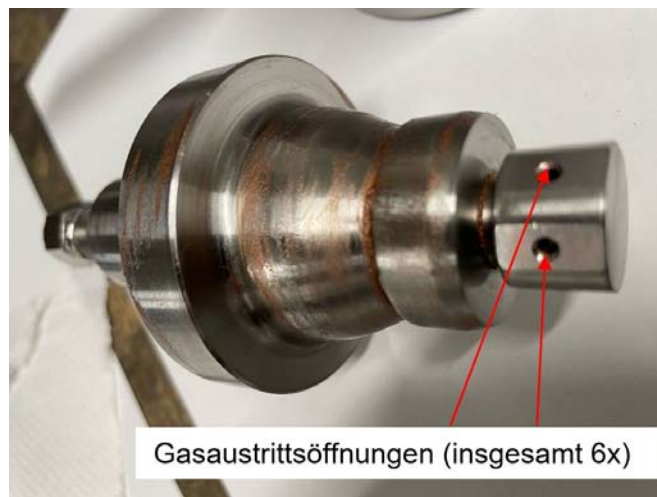


Abbildung 7.4.5 Oberer Verschlussstopfen des Reaktors mit Gasverteilungssystem.

Im unteren Bereich des Reaktors wurde kein Gassammelsystem vorgesehen, da das Gas aus dem unteren Bereich der Schüttung zuerst durch das Sintermetall-Filter strömte und noch eine Entfernung von ca. 65 mm zu der Austrittsöffnung vorhanden war. Somit wurde davon ausgegangen, dass das Gas aus der Schüttung auf dem vollen Innendurchmesser des Reaktorrohres austrat.

Vor der Beladung mit dem Pulvermaterial wurde der Reaktor auf dem zylindrischen Umfang mit einer geeigneten Heizung versehen. Die Heizung war eine Heizschnur IS-SPH der Chromalox Isopad GmbH von 3 m Länge und 550 W Heizleistung für Temperaturen bis 900°C. Die Reaktorbeheizung war vor allem für die Wärmezuführung bei der Dehydrierung notwendig. Bei einem zu dehydrierenden Wasserstoff von 100 l h<sup>-1</sup> Normvolumenstrom wird theoretisch eine Heizleistung von 92 W benötigt. Mit der installierten Heizleistung könnte dann theoretisch ein H<sub>2</sub>-Volumenstrom von ca. 600 l h<sup>-1</sup> realisiert werden.

## 8 Integration von zwei Reaktoren in den Versuchsstand (AP B4)

Die komplette Versuchsanlage bestand aus dem Versuchsstand und zwei eingebauten Reaktoren. Das System war mit Gasrohrleitungen (Gasversorgung, Verrohrung mit Gasanalysegeräten und Abgasleitung), Thermoöl-Leitungen (Wärmeträger für die Gaskühler) und mit Mess- und Regelungs-Technik verbunden. Zunächst wurde jedoch nur ein Reaktor eingebaut. Mit diesem Reaktor sollte die Bedienung des Reaktors (über Massenstromregler, Massenstrommesser und Reaktorbeheizung), die Abkühlung des heißen Gasstroms hinter dem Reaktor und die Datenerfassung untersucht werden. Außerdem sollte geprüft werden, inwieweit das Magnesium in-situ aktiviert werden kann. Dazu war eine Aktivierungsprozedur vorbereitet worden. Nach erfolgreicher Aktivierung und Betrieb mit reinem Wasserstoff sollten Versuche mit einem Gasgemisch (Gasgemisch 1) erfolgen, bei dem eine erste H<sub>2</sub>-Abtrennung durchgeführt werden sollte. Erst nach zufriedenstellendem Verlauf dieser Untersuchungen sollte der zweite Reaktor zugeschaltet werden. Beim Erkennen eventueller Schwachstellen während dieser Untersuchungen sollte der Versuchsstand oder die Reaktoren entsprechend verändert bzw. angepasst werden.

### 8.1 Befüllung der Reaktoren

Vor der Integration in den Versuchsstand wurde der erste Reaktor mit dem vom Projektpartner MPI vorbereiteten Material zur H<sub>2</sub>-Abtrennung befüllt. Das Material war ein Pulvergemisch, bestehend aus Mg- und Fe-Pulver mit einer Fe-Massendichte von 5 mass.-%. Das Magnesium wurde von der österreichischen Firma non ferrum GmbH und das Eisen von Sigma-Aldrich (Merck) bezogen. Beide Pulver wiesen eine mittlere Partikelgröße von 325 mesh (<45 µm) auf. Die Reinheit des Magnesiumpulvers war mit 99,8% und die von mit Eisen 97% angegeben. Die Bilder mit Spezifikationen beider Produkte sind in Abbildung 8.1.1 zu sehen.



Abbildung 8.1.1 Verwendete Mg- und Fe-Pulver zur Herstellung des Pulvergemisches.

Die beiden Pulver wurden in einem Massenverhältnis von 104,5 g Mg und 5,5 g Fe miteinander unter Umgebungsatmosphäre händisch mit einem kleinen Spaten vermischt (vgl. Abbildung 8.1.2). Von der Gesamtmasse von 110 g Pulvergemisch wurden dann 100 g durch einen Trichter in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde geerdet, damit eine bei der Befüllung eventuell auftretende elektrostatische Aufladung abgeführt werden konnte. Nach der Befüllung wurde oberhalb der Pulverschüttung noch eine Lage Glaswolle eingelegt, damit sich der Wasserstoff besser verteilen kann

und damit das Pulver beim stärkeren Einströmen vom Gas in den Reaktor nicht hochgewirbelt wird (siehe Abbildung 8.1.3). Nach der Einfüllung des Pulvers wurde die Entfernung von dem oberen Reaktorrand bis zu der Schüttung von 88 mm gemessen. Damit lag die Schüttungshöhe bei 202 mm. Bei den abgewogenen 100 g Pulver ergab sich eine Schüttungsdichte im Reaktor von ca.  $804 \text{ g l}^{-1}$ .



Abbildung 8.1.2 Vermischung von Magnesium und Eisen.



Abbildung 8.1.3 Glaswolle oberhalb der Pulverschüttung.

Nach Reinigung der konischen Dichtfläche wurde diese mit einer dünnen Schicht Kupferpaste L1 Berner versehen und der Reaktor wurde mit dem Verschlussstopfen geschlossen.

Die Vorgehensweise bei der Befüllung des zweiten Reaktors wurde analog durchgeführt.



Abbildung 8.1.4 Zweiter Reaktor nach der Befüllung.

## 8.2 Integration des ersten Reaktors

Wie in Abbildung 8.1.4 zu sehen ist waren die obere und die untere Überwurfmutter mit einem Gestänge versehen. Diese beiden Gestänge wurden mit dem sich dazwischen befindenden Reaktor in das Gestell des Versuchsstandes eingehängt. Der eingebaute erste Reaktor ist in Abbildung 8.2.1 zu sehen.

Nach dem Einbau wurden der Reaktor und die Verrohrung des Versuchsstandes bei einem Druck von  $>100$  bar geprüft und gefundene Leckagen beseitigt.



Abbildung 8.2.1 Im Versuchsstand eingebauter erster Reaktor.

### 8.3 Integration des zweiten Reaktors

Der zweite Reaktor wurde nach der Befüllung des Pulvers verschlossen und rechts neben dem ersten Reaktor in den Versuchsstand eingehängt. Der Versuchsstand mit zwei Reaktoren ist in Abbildung 6.1.4 zu sehen. Die Gasversorgung zum zweiten Reaktor und auch der Gasaustritt erfolgten über gemeinsame Rohrleitungen, so dass bei parallelem Betrieb die Umschaltung zwischen den Reaktoren bzw. zwischen Gasseparation und Dehydrierung mit entsprechenden Ventilen erfolgte.

## 9 Demonstrationsbetrieb (AP C1)

### 9.1 Messmethodik, Auswertung und Fehlerquellen

Die Gasversorgung zu den beiden Reaktoren 1 und 2 erfolgte entweder aus H<sub>2</sub>- oder aus Gasgemischflaschen (mit Gemischen 1 oder 2, siehe z. B. Abschnitte 9.5 und 9.6). Die Verschaltung der Reaktoren 1 und 2 ist in Abbildung 9.1.1 zu sehen.

Zur Aktivierung der Reaktoren mit Wasserstoff (siehe Abschnitt 9.2), strömte der Wasserstoff mit einem über den Massenstromregler MFC1 geregelten Massenstrom aus einer H<sub>2</sub>-Flasche zum Reaktor 1 oder 2 je nach geöffnetem Ventil V1 oder V2 zu dem entsprechenden Reaktor. Der Wasserstoff wurde dann vom Magnesium innerhalb des Reaktors aufgenommen und reagierte mit diesem zum Magnesiumhydrid.

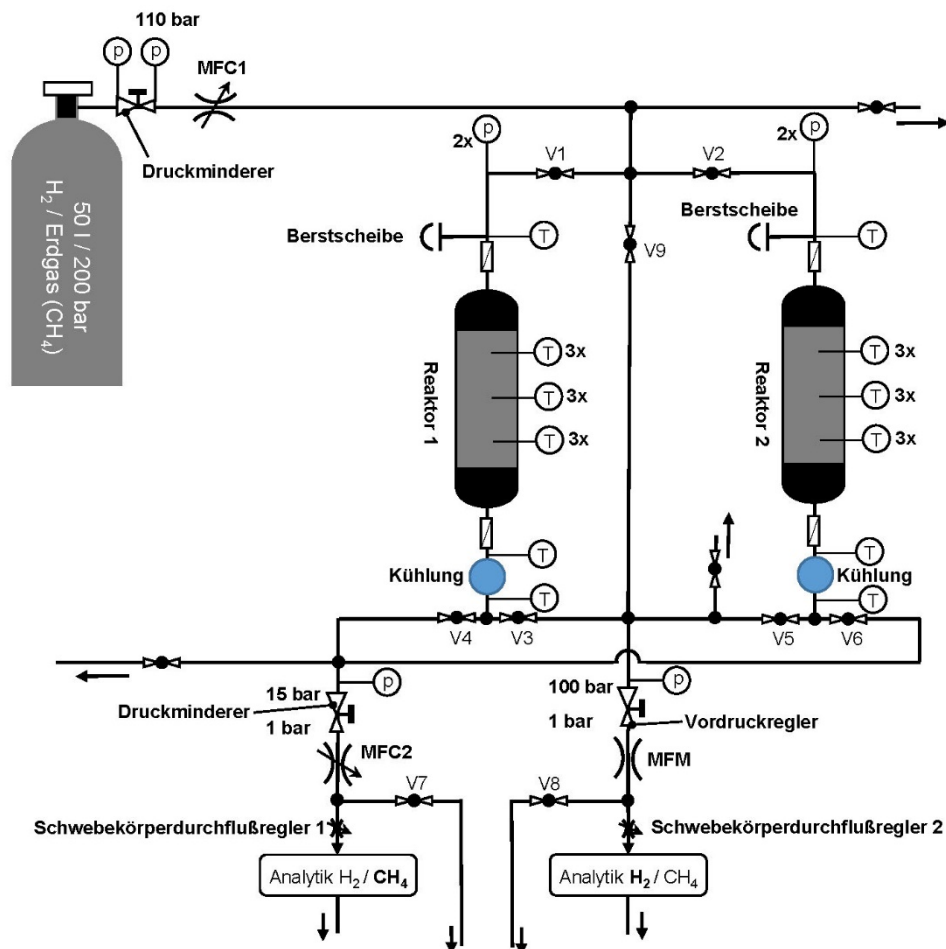


Abbildung 9.1.1 Schaltschema des Versuchsstands

Dabei wurde die Strömungsführung entweder als Batch- oder im Durchströmungs-Modus realisiert. Nach der H<sub>2</sub>-Aufnahme und entsprechender Temperierung des Reaktorinhalts erfolgte die Dehydrierung und der freigesetzte Wasserstoff strömte aus dem Reaktor durch die geöffneten Ventile V4 oder V6 (V3 und V5 waren permanent zu) durch einen Kühler und anschließend durch einen Druckminderer und den Massenstromregler MFC2. In diesem Fall musste keine Gaskonzentration erfasst werden und es konnte eine H<sub>2</sub>-Bilanz aufgestellt werden. Die beiden Massenstromregler, sowie der Massenstrommesser messen und regeln die jeweilige Strömung, in dem Normvolumenströme angezeigt werden. Die H<sub>2</sub>-Bilanzen werden dann in H<sub>2</sub>-Massenströme  $\dot{m}_{H_2}$  bzw. in H<sub>2</sub>-Massen  $m_{H_2}$  ausgedrückt. Daher werden die angezeigten Normvolumenströme  $\dot{V}_{n,H_2}$  in Massenströme umgerechnet:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{V}_{n,H_2} \cdot M_{H_2} \cdot V_{nm}^{-1} \quad \dots\dots\dots\text{Gleichung 9.1.1}$$

mit:

$M_{H_2}$  Molmasse von H<sub>2</sub> mit 2,01599 g mol<sup>-1</sup> [BAE16],

$V_{nm}^{-1}$  molares Normvolumen für ideale Gase mit 22,4142 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> [BAE16].

Die Messdaten wurden in 1s Zeitabständen aufgenommen. Die Aufsummierung der Produkte des aktuellen H<sub>2</sub>-Massenstroms mit dem Zeitabstand  $\Delta\tau$  von 1s ergibt dann in Gleichung 9.1.2 die aufgenommene oder freigesetzte H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2}$ :

$$m_{H_2} = m_{H_2,0} + \sum_1^n \dot{m}_{H_2,1} \cdot \Delta\tau_1 \quad \dots\dots\dots\text{Gleichung 9.1.2}$$

Eine charakteristische Größe von Metallhydriden ist deren gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazität  $\xi_{H_2}$  [BOG93]:

$$\xi_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{Mg}} \quad \dots\dots\dots\text{Gleichung 9.1.3}$$

Strömt ein Gasgemisch durch ein metallhydridbildendes Metall (wie Mg), wird der Wasserstoff selektiv aus dem Gasgemisch abgetrennt.

In dem Versuchsstand konnte die Gasgemisch-Zusammensetzung eines verwendeten Gasgemischs mit einem H<sub>2</sub>-Anteil von bis zu 20 vol-% mit dem Gasmessgerät bestimmt werden. Dazu wurde die Gasströmung aus der Gasflasche bei geschlossenen Ventilen V1 und V2 und geöffnetem Ventil V9 direkt durch das MFM geführt und analysiert.

Während der Gasseparation im Reaktor 1 oder 2 war dann entweder Ventil V1 oder V2 bei geschlossenem Ventil V9 geöffnet. Nach H<sub>2</sub>-Abgabe an Magnesium strömte das Restgas aus dem Reaktor durch das MFM in Richtung Gasanalyse. Es wurden zwei Volumenströme erfasst: Am Reaktor-Eintritt (MFC1) und -Austritt (MFM). Bei bekannten H<sub>2</sub>-Volumenanteilen am Eintritt  $x_{H_2,ein}$  bzw. am Austritt  $x_{H_2,aus}$  konnten die jeweiligen aktuellen H<sub>2</sub>-Massenströme  $\dot{m}_{H_2,ein}$  nach Gleichung 9.1.4 und  $\dot{m}_{H_2,aus}$  nach Gleichung 9.1.5 berechnet werden:

$$\dot{m}_{H_2,ein} = \dot{V}_{n,Gas,ein} \cdot x_{H_2,ein} \cdot M_{H_2} \cdot V_{nm}^{-1} \quad \dots\dots\dots\text{Gleichung 9.1.4}$$

$$\dot{m}_{H_2,aus} = \dot{V}_{n,Gas,aus} \cdot x_{H_2,aus} \cdot M_{H_2} \cdot V_{nm}^{-1} \quad \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.5}$$

Analog zur Gleichung 9.1.2 können auch hier die kumulierten H<sub>2</sub>-Massen  $m_{H_2,ein}$  und  $m_{H_2,aus}$  angegeben werden. Mittels der beiden Gleichungen 9.1.4 und 9.1.5 und den aus ihnen ermittelten H<sub>2</sub>-Massen wird ein Trennfaktor TF in Gleichung 9.1.6 für die H<sub>2</sub>-Separationsaufgabe definiert:

$$TF = \frac{m_{H_2,hyd}}{m_{H_2,ein}} = \frac{m_{H_2,ein} - m_{H_2,aus}}{m_{H_2,ein}} \quad \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.6}$$

Die aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2,hyd}$  entspricht der Differenz der aufsummierten H<sub>2</sub>-Massen am Eintritt und am Austritt des Reaktors.

Weiterhin wird ein H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrad RG angegeben mit folgendem H<sub>2</sub>-Massenverhältnis:

$$RG = \frac{m_{H_2,deh}}{m_{H_2,tot}} \quad \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.7}$$

mit:

$m_{H_2,deh}$  freigesetzte H<sub>2</sub>-Masse während der auf die H<sub>2</sub>-Separation folgenden Dehydrierung,

$m_{H_2,tot}$  gesamte H<sub>2</sub>-Masse.

Wie in Gleichung 9.1.7 zu sehen, befindet sich im Nenner eine andere H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2,tot}$  als  $m_{H_2,ein}$  in Gleichung 9.1.6. Hierzu die Erklärung: Die Einströmung des Gasgemisches erfolgt in einen thermisch bereiten, drucklosen Reaktor. Im Reaktor herrscht zunächst kein Druck, da der Reaktor zuvor dehydriert wurde, d. h. bis auf den Umgebungsdruck druckentlastet wurde. Während der Zeit der Druckerhöhung von 1 bis auf ca. 100 bar wird die Strömung durch den MFC1 erfasst, jedoch die bekannte H<sub>2</sub>-Masse, die wegen der bekannten Eintrittskonzentration des Wasserstoffs im Gasgemisch bestimmt werden kann, trägt zunächst noch nicht zum vollen Umfang zu H<sub>2</sub>-Aufnahme durch das Magnesium bei. Diese während des Druckerhöhungsvorgangs in den Reaktor eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse gehört zu der gesamten H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2,tot}$ , die dem Reaktor während der gesamten H<sub>2</sub>-Separation zugeführt wurde. Mit dem H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrad wird dadurch die komplette H<sub>2</sub>-Bilanz berücksichtigt.

Nach der erfolgten H<sub>2</sub>-Separation erfolgt anschließend die Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs, die Dehydrierung. Während die Gasseparationen als exotherme Vorgänge bei Temperaturen meistens leicht oberhalb von 300°C stattgefunden haben, findet die endotherme Dehydrierung knapp unterhalb von 400°C statt. Dazu muss der Reaktor auf die höhere Temperatur gebracht werden. In dem Reaktor befindet sich jedoch das Gas nach dem Separationsprozess bei dem vorliegenden Druck von meistens < 100 bar. Das dort vorliegende Gasgemisch muss aus dem Reaktor entfernt werden. Das konnte nicht bei der vorliegenden Temperatur von z.B. 300°C geschehen, weil dann bei der Unterschreitung des Gleichgewichtsdruckes Wasserstoff wieder aus dem Magnesiumhydrid freigesetzt würde. Deswegen wurde der Reaktor nach jeder Gasseparation auf eine Temperatur



unterhalb von 200°C heruntergekühlt. Dann wurde das Gas aus dem Reaktor entlassen und danach konnte der Reaktor auf die gewünschte Dehydriertemperatur erwärmt werden. Die Gasentlastung erfolgte mit Hilfe des Vordruckreglers, der so weit geöffnet wurde bis das Gas über den MFM ausströmen konnte. Die Ausströmung erfolgte eher unkontrolliert. Das Gas konnte nicht über den MFM2 entlastet werden, da die entsprechende Dehydrierstrecke mit dem dazugehörigen Druckaufnehmer nur bis zu 25 bar Gasdruck vorgesehen war.

In der H<sub>2</sub>-Massenbilanzierung für die H<sub>2</sub>-Separation wurde sowohl der eintretende Wasserstoff (im Gasgemisch) als auch der austretende Wasserstoff bei der Gasentlastung zunächst nicht berücksichtigt.

Im Laufe der Auswertungen stellte sich heraus, dass der während der Dehydrierung austretende Wasserstoff  $m_{H_2,aus}$  in einigen Fällen eine bis zu 10% höhere Masse aufweist als die Wasserstoffmasse  $m_{H_2,ein}$ , die während der H<sub>2</sub>-Separation betrachtet wurde. Das ist selbstverständlich nicht möglich. Deswegen wurden Gründe für diese Diskrepanz gesucht.

Als Erstes ist festzustellen, dass der Massenstromregler MFC1 nach der für den Einsatz im Versuchsstand notwendigen Erhöhung des maximalen Regelbereiches bei der Bronkhorst Deutschland Nord GmbH von 250 auf 720 l h<sup>-1</sup> auch neukalibriert wurde. Der Massenstrommesser MFM wurde bei der Firma Bronkhorst Deutschland Nord GmbH neu beschafft und war für die Versuche kalibriert. Der Massenstromregler MFC2 wurde aus einem älteren Versuchsstand ausgebaut und konnte mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht im ganzen Regelbereich überprüft und kalibriert werden. Der Regelbereich konnte bis zu 10% des maximal einstellbaren Volumenstromes<sup>4</sup> von 300 l h<sup>-1</sup>, also bis 30 l h<sup>-1</sup> mit einem vorhandenen Kalibrator überprüft werden. Die Überprüfung ergab, dass der Massenstromregler im Verhältnis zum Kalibrator als Referenz in dem niedrigeren Massenstrombereich zu viel anzeigt. In Tabelle 9.1.1 sind die vom MFC2 eingestellten Regelbereiche in % vom Regelungsendbereich 300 l h<sup>-1</sup>, die entsprechenden Volumenströme des Massenstromreglers, der vom Kalibrator ermittelte Volumenstrom und der relative Fehler, bezogen auf den Volumenstrom des Kalibrators dargestellt.

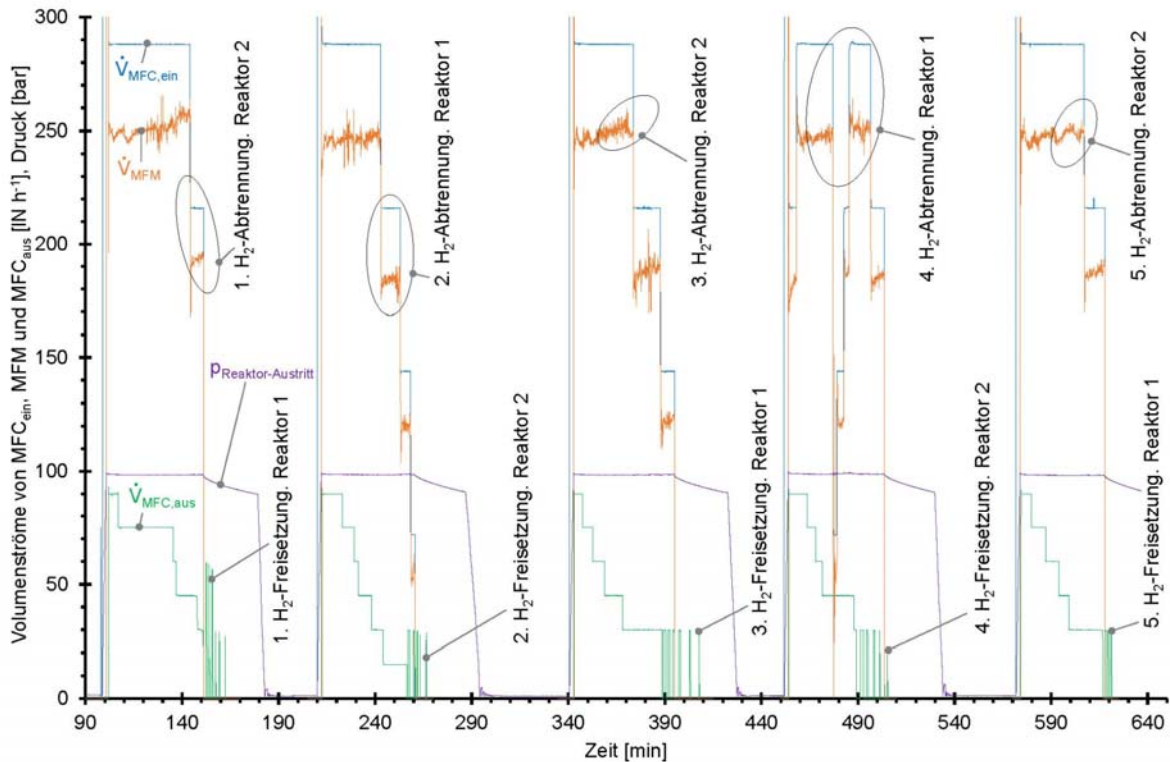
Tabelle 9.1.1 Überprüfung des Massenstromreglers MFC2 mit einem Kalibrator.

$V_{MFC}$ [%]	$V_{MFC}$ [l h <sup>-1</sup> ]	$V_{kalib,korr}$ [l h <sup>-1</sup> ]	rel. F. [%]
5	15	14,4489373	-3,8138628
8	24	23,5844772	-1,7618485
10	30	29,7466595	-0,8516603

Während der Dehydrierung wurden Volumenströme bis über 180 l h<sup>-1</sup> eingestellt. In diesen höheren Volumenstrombereichen war nicht bekannt, welche Abweichungen bezüglich des Volumenstroms vorliegen könnten.

Weitere Aspekte, die zur ungenauen Bestimmung der H<sub>2</sub>-Massen führen konnten, soll die Abbildung 9.1.2 verdeutlichen.

<sup>4</sup> Es wird hier vom Volumenstrom gesprochen, obwohl das Gerät als Massenstromregler bezeichnet wird. Diese Geräte heißen im Englischen Mass Flow Controller (MFC) oder Mass Flow Meter (MFM). Wenn diese Mess- und Regelgeräte dann Volumenströme anzeigen und regeln, dann werden diese Angaben in Normvolumenströmen gemacht, die den Massenströmen proportional sind.



**Abbildung 9.1.2** Verläufe der Volumenströme während der H<sub>2</sub>-Separation im Reaktor-Eintritt  $\dot{V}_{MFC,ein}$ , im Reaktor-Austritt  $\dot{V}_{MFM}$  und während der Dehydrierung  $\dot{V}_{MFC,aus}$ . Außerdem ist hier der Verlauf des Druckes hinter dem H<sub>2</sub>-separierenden Reaktor dargestellt. Hier sind insgesamt fünf Zyklen aufgezeichnet, die mit beiden Reaktoren gleichzeitig im abwechselnden Modus durchgeführt wurden.

In Abbildung 9.1.2 ist ein fünf-Zyklen Versuch dargestellt, in dem die beiden Reaktoren simultan und abwechselnd betrieben wurden. Dies bedeutet, dass während der H<sub>2</sub>-Abtrennung in einem Reaktor im anderen Reaktor der Wasserstoff freigesetzt, d. h. MgH<sub>2</sub> dehydriert wurde. In den Zyklen über die Versuchszeit sind vier Kurvenverläufe aufgetragen: Der Volumenstrom des Gasgemisches am Reaktor-Eintritt  $\dot{V}_{MFC,ein}$  (blaue Kurve), der Volumenstrom des Gasgemisches nach der H<sub>2</sub>-Separation im Reaktor-Austritt  $\dot{V}_{MFM}$  (orangene Kurve), der Volumenstrom von Wasserstoff während der H<sub>2</sub>-Freisetzung im Reaktor-Austritt  $\dot{V}_{MFC,aus}$  (in grün) und der Druck im Reaktor-Austritt des gasseparierenden Reaktors (lila Kurve). An dem Verlauf des Volumenstroms  $\dot{V}_{MFM}$  ist zu sehen, dass er sehr unruhig verlief. Die beobachteten Schwankungen hätten die fehlerhafte (in diesem Fall zu hohe) Erfassung des Volumenstromes und damit der aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse verursachen können. Nach der Reduzierung des Volumenstroms  $\dot{V}_{MFC,ein}$  war immer eine Reduktion von  $\dot{V}_{MFM}$  zu sehen, jedoch mit einem zunächst deutlichen Ausschlag nach unten. Diese Schwankungen konnten nicht von möglichen Druckschwankungen herrühren, da die entsprechenden Druckverläufe relativ ruhig verliefen. Zur Datenerfassung der Volumenströme  $\dot{V}_{MFC,aus}$  ist anzumerken, dass die maßgebenden Volumenströme nur zur Absenkung des Druckes im dehydrierenden Reaktor bis zum Druck von 1 bar<sub>rel</sub> zur Bestimmung der freigesetzten H<sub>2</sub>-Masse aufgenommen wurden (der Druck des jeweiligen, dehydrierenden Reaktors ist in der Abbildung nicht eingezeichnet). Das bedeutet, dass die unzähligen, einzelnen Peaks im Nachgang jeder Dehydrierung nicht mehr zur

dehydrierten Masse zählten, da sie im niedrigsten Druckbereich aufgenommen wurden und nur der möglichst vollständigen Entleerung des Reaktors dienen. Der eingesetzte Massenstromregler war für einen Vordruck von 4 bar (absolut) ausgelegt, also konnte unterhalb des Druckes von 2 bar keine verlässliche Messung mehr durchgeführt werden.

Wie bereits dargestellt herrschte nach jeder Gasseparation noch der Druck des Gasgemisches im Reaktor, in welchem die Gasseparation stattgefunden hatte. Um in den H<sub>2</sub>-Freisetzungsmodus zu wechseln, musste der Reaktor heruntergekühlt werden, wodurch der Druck absank.

Bei den Gasseparationsversuchen wurde meistens nicht gewartet, bis das Magnesium vollständig zu MgH<sub>2</sub> umgesetzt war, sondern die Gasseparation bereits früher beendet. Die theoretische, gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von Magnesiumhydrid beträgt 7,6 mass.-% (s. Gleichung 9.1.3). Die gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten der simultanen Zyklenversuche der beiden Reaktoren aus Abbildung 9.1.2 sind in Tabelle 9.1.2 dargestellt. Es ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Reaktoren etwa bis zu Hälfte während der H<sub>2</sub>-Separation beladen wurden.

**Tabelle 9.1.2** Gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten von MgH<sub>2</sub> während der 5 simultanen H<sub>2</sub>-Separationsversuche der beiden Reaktoren. Relative Abweichung der aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse von der dehydrierten H<sub>2</sub>-Masse.

□	1.Zyklus	2.Zyklus	3.Zyklus	4.Zyklus	5.Zyklus
$\xi_{\text{H}_2}$ [mass.-%]	3,23	3,16	3,22	3,2	3,02
rel.Abweichung [%]	-5,52	-6,16	-3,97	-8,03	-9,23

Bei der anschließenden Abkühlung des H<sub>2</sub>-aufnehmenden Reaktors wird noch Wasserstoff von dem nicht hydrierten Magnesium zusätzlich aufgenommen. Der Druckabfall während der Abkühlung ist in Abbildung 9.1.2 dargestellt. Der Druckabfall setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Dem Abfall des Partialdrucks von Methan und dem Druckabfall, bedingt durch die Wasserstoffaufnahme von Magnesium bei der vorliegenden Temperatur. Zu Beginn der Abkühlung war die Gaszusammensetzung im Reaktor unbekannt. Die Temperaturen im Reaktor waren an den neun Stellen sowohl zum Beginn der Abkühlung als auch am Ende der Abkühlung sehr unterschiedlich, wie Tabelle 9.1.3 zeigt.

**Tabelle 9.1.3** Temperaturen im H<sub>2</sub>-separierenden Reaktor 2 am Ende des ersten Zyklus.

	TC 2:01	TC 2:02	TC 2:03	TC 2:04	TC 2:05	TC 2:06	TC 2:07	TC 2:08	TC 2:09
Abkühlung Anfang [°C]	216,56	272,08	318,77	213,29	263,87	311,94	209,78	264,46	305,41
Abkühlung Ende [°C]	161,54	182,68	188,46	158,32	179,8	188,42	154,97	179,17	187,29

Am Anfang der Abkühlung betrug der Unterschied zwischen der höchsten Temperatur TC 2:03 und der niedrigsten Temperatur TC 2:07 108,99 K. Am Ende der Abkühlung war die Temperaturdifferenz nicht so hoch, sie betrug zwischen der Temperatur TC 2:03 und der Temperatur TC 2:07 33,46 K. Dies zeigt, dass eine Berechnung der

aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse durch das ideale (oder auch das reale) Gasgesetz in Folge der Abkühlung nicht möglich war.

Auf Grund der ermittelten Masse von H<sub>2</sub>, die vom Mg aufgenommen wurde und der freigesetzten (dehydrierten) H<sub>2</sub>-Masse kann die relative Abweichung der beiden Massen, bezogen auf die aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse gebildet werden:

$$\text{rel. Abweichung} = \frac{m_{H_2,hyd} - m_{H_2,deh}}{m_{H_2,hyd}} \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.8}$$

Die Abweichungen im jeweiligen Zyklus sind in Tabelle 9.1.2 dargestellt. Die größte Abweichung wurde im letzten, 5. Zyklus verzeichnet und beträgt -9,23%. In diesem Fall war die Temperaturdifferenz deutlich höher als in den anderen Fällen und die Zeit zum Abkühlen war relativ lang. Damit war die Möglichkeit gegeben, dass mehr Wasserstoff bei der Abkühlung gespeichert wurde. In der Bilanz der H<sub>2</sub>-Aufnahme durch das Magnesium taucht sowohl die H<sub>2</sub>-Masse auf, die zum Schluss bei der Abkühlung des Reaktors aufgenommen wird, als auch die Masse von H<sub>2</sub>, die während der Druckerhöhung bereits vom Magnesium aufgenommen wird<sup>5</sup>.

Das Ende der messtechnisch erfassten Gasseparation findet statt, wenn der Massenstromregler MFC1 schließt. Zu diesem Zeitpunkt schließt jedoch nicht gleichzeitig der Massenstrommesser MFM. Das bedeutet, dass der Massenstrommesser für kurze Zeit einen Gasfluss registriert, und zwar so lange, bis der Druck vor dem Vordruckregler soweit absinkt, dass der Vordruckregler schließt. In dieser Gasströmung befindet sich noch Wasserstoff, der durch das Gasanalysegerät erfasst wird. Die dann nach Gleichung 9.1.5 ermittelte und aufsummierte H<sub>2</sub>-Masse wird von der durch das Magnesium aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse subtrahiert, da sie von dem MFC1 als eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse bereits erfasst wurde, am Austritt des Reaktors jedoch wieder abgegeben wurde.

Unter der Annahme, dass beim Durchfluss vom Gasgemisch nur selektiv Wasserstoff absorbiert wird, werden andere Gasbestandteile bzw. das andere Gase (hier CH<sub>4</sub>) nicht absorbiert. Wenn also die Strömung nur auf die unveränderbare Gaskomponente bezogen wird, dann kann die Änderung der H<sub>2</sub>-Masse durch Erfassung der Gasströmung am Eintritt  $\dot{V}_{n,Gas,ein}$  und den H<sub>2</sub>-Konzentrationen am Eintritt  $x_{H_2,ein}$  und am Austritt  $x_{H_2,aus}$  des Reaktors berechnet werden (Verwendete Bezeichnungen siehe Abbildung 9.1.3). Das Gleiche kann erzielt werden, wenn die Gasströmung am Austritt  $\dot{V}_{n,Gas,aus}$  gemessen wird und die beiden Konzentrationen am Eintritt und am Austritt erfasst werden. Der CH<sub>4</sub>-Volumenstrom kann unter der Annahme, dass  $\dot{V}_{n,CH_4,ein} = \dot{V}_{n,CH_4,aus} = \dot{V}_{n,CH_4}$ , folgendermaßen berechnet werden:

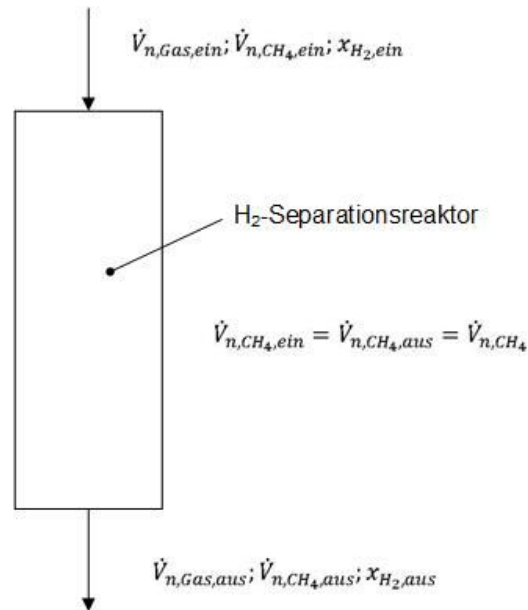
$$\dot{V}_{n,CH_4} = \dot{V}_{n,Gas,ein} (1 - x_{H_2,ein}),$$

Daraus kann dann der Volumenstrom von H<sub>2</sub> am Reaktorausstritt bei bekannter H<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt werden:

$$\dot{V}_{n,H_2,aus} = \dot{V}_{n,Gas,ein} (1 - x_{H_2,ein}) \cdot \frac{x_{H_2,aus}}{1 - x_{H_2,aus}} \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.9,}$$

und, da  $\dot{V}_{n,H_2,aus} = \dot{V}_{n,Gas,aus} \cdot x_{H_2,aus}$ , kann  $\dot{m}_{H_2,aus}$  nach Gleichung 9.1.5 berechnet werden.

<sup>5</sup> Die Erfassung der H<sub>2</sub>-Aufnahme von Magnesium beginnt erst, wenn der Massenstrommesser einen Gasdurchfluss registriert.



**Abbildung 9.1.3** Eintritts- und Austrittsgasströme am Reaktor während der H<sub>2</sub>-Separation, sowie H<sub>2</sub>-Konzentrationen unter der Annahme, dass kein CH<sub>4</sub> aufgenommen wird.

$\dot{m}_{H_2,ein}$  kann nach Gleichung 9.1.4 ohnehin berechnet werden und die H<sub>2</sub>-Massen für die H<sub>2</sub>-Bilanz bei der H<sub>2</sub>-Separation können nach Gleichung 9.1.2 bestimmt werden. Analog kann die H<sub>2</sub>-Massenbilanz durchgeführt werden, wenn der Gasvolumenstrom im Reaktorausritt gemessen wird und H<sub>2</sub>-Konzentrationen am Reaktorei- und-austritt erfasst werden. In diesem Fall kann die H<sub>2</sub>-Masse im Reaktorausritt mit Gleichungen 9.1.5 und 9.1.2 berechnet werden. Die H<sub>2</sub>-Masse im Reaktoreintritt kann mit Gleichung 9.1.10

$$\dot{V}_{n,H_2,ein} = \dot{V}_{n,Gas,aus} (1 - x_{H_2,aus}) \cdot \frac{x_{H_2,ein}}{1 - x_{H_2,ein}} \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.1.10}$$

und mit Gleichung 9.1.4 unter zu Hilfenahme der Beziehung  $\dot{V}_{n,H_2,ein} = \dot{V}_{n,Gas,ein} \cdot x_{H_2,ein}$  bestimmt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Betrachtung der Korrekturen der durchgeführten Messungen betraf die Korrekturen des Massenstromreglers MFC1 und des Massenstrommessers MFM, wenn der Eingangsdruck beim MFC1 und die Gaszusammensetzung beim MFC1 und MFM geändert wurden. Die Länge der Leitung zwischen dem Druckminderer an der Druckgasflasche und dem Massenstromregler MFC1 beträgt über 10 m. Direkt vor dem Massenstromregler MFC1 wurde kein Druckaufnehmer installiert und der Druck konnte nur an dem Hinterdruck des Druckminderers abgelesen werden. Da die Druckgasflaschen außerhalb der Versuchshalle standen, konnte der Druck erstens nicht permanent überwacht werden und zweitens ergab sich ein (unbekannter) Druckverlust über die lange Rohrleitung.

Als der Hinterdruck am Druckminderer ca. 105 bar betrug, lag der Druck im Reaktor hinter dem MFC1 bei ca. 97 bar. Der Vordruck von MFC1 war mit einem Druckbereich zwischen 108 und 110 bar angegeben und der MFC wurde für ein Gasgemisch von 20 vol.-% H<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> kalibriert (s. Abbildung 9.1.4).



Abbildung 9.1.4 Massenstromregler MFC1.

Der Hinterdruck-Bereich der thermischen Massenstromregler ist nicht wichtig, da die Regelung im Vordruck-Bereich erfolgt. Der Massenstrommesser MFM war für einen Vordruck von Umgebungsdruck (0 bar relativ) kalibriert und ebenfalls für ein Gasgemisch von 20 vol.-% H<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> (s. Abbildung 9.1.5). Der Massenstromregler MFC2 (s. Abbildung 9.1.6) war für einen Vordruck von 4 bar kalibriert und für reinen Wasserstoff. MFC2 war nur mit dem freigesetzten Gas nach dem H<sub>2</sub>-Separationsprozeß beaufschlagt, also mit Wasserstoff mit eventuellen Spuren von CH<sub>4</sub>. Der Druck wurde mit einem Druckminderer bei 4 bar konstant gehalten. Bei einem leichten Druckabfall unterhalb von 4 bar wurde die Leistungsfähigkeit des MFC2 nicht gemindert, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass bei unter 2 bar<sub>abs</sub> die angezeigten Werte fehlerhaft sein können.



Abbildung 9.1.5 Massenstrommesser MFM.

Korrekturfaktoren für MFC2 und MFM mussten berechnet werden, wenn die Anlage bei geringerem Gasversorgungsdruck als 110 bar und bei von Kalibrier-Gaskonzentrationen abweichenden Gaskonzentrationen, wie beim reinen Wasserstoff und dem Gasgemisch 2 (15 vol.-% H<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>). Die Korrekturen erfolgten mit Hilfe der Online-Software FLUIDAT der Bronkhorst Deutschland Nord GmbH [BRO23].



Calculate the conversion factor from one gas to another. For the definition of the theoretical conversion factor for a target fluid, see [below](#).

Fluid from		Fluid to	
Fluid:	H2-20-CH4-80 (mixture)	H2-15-CH4-85 (mixture)	
Phase:	Gas	Gas	
Flow:	<input type="text" value="720"/> l/h 0.00 °C and 1013.25 hPa (a)	<input type="text" value="0.9884"/> l/h 0.00 °C and 1013.25 hPa (a)	
Pressure:	<input type="text" value="110"/> bar (a)	<input type="text" value="100"/> bar (a)	
Temperature:	<input type="text" value="20"/> °C	<input type="text" value="20"/> °C	
Density (n):	0.5916 kg/m <sup>3</sup>	0.6230 kg/m <sup>3</sup>	
Heat capacity (cal):	2744 J/kg.K	2636 J/kg.K	
Viscosity:	1.105E-05 Pa.s	1.103E-05 Pa.s	
Thermal cond. (cal):	0.05862 W/m.K	0.05354 W/m.K	
Instrument model <sup>1)</sup> :	<input type="text" value="F-231M"/>		
<b>Calculate</b>			

1) The model selected determines the calculation method, however, the calculation routines do **not** check whether the model is suitable for the entered flow range and process conditions or not.

	Mixture [ln/min]	Mixture [ln/min]	Conversion factor
<input type="text" value="10"/>	0.1000	0.09884	1.012
25%	0.2500	0.2471	1.012
50%	0.5000	0.4942	1.012
75%	0.7500	0.7413	1.012
100%	1.000	0.9884	1.012

Background information for use by factory only:

**Abbildung 9.1.7** Berechnungsbeispiel eines Konversionsfaktors für MFC1 mit Hilfe der Software FLUIDAT.

## 9.2 Versuche mit Wasserstoff 5.0

Beide Reaktoren wurden zunächst mit reinem Wasserstoff beaufschlagt. Damit sollte einerseits die Aktivierung des H<sub>2</sub>-Trennmaterials stattfinden und andererseits sollte im Laufe von einigen wenigen Hydrier- (H<sub>2</sub>-Aufnahme) und Dehydrier-Zyklen (H<sub>2</sub>-Freisetzung) die Stabilität der Interaktion des eingesetzten Metallpulvers mit dem Wasserstoff überprüft werden. Die Verlässlichkeit des Magnesiums als H<sub>2</sub>-Speichermaterial wurde zwar bereits in mehreren Untersuchungen nachgewiesen (vgl. Abbildung 9.2.1 [BOG93] und [ESK18], [CAR23]), es sollte durch diese Untersuchungszyklen aber ausgeschlossen werden, dass das Speichermaterial in Folge von Leckagen an den Reaktoren durch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus der Umgebungsluft zum Teil degradiert wurde [ONO86], [PED97], [ZHA23].

Dieser einfache Betrieb der Reaktoren mit Wasserstoff ermöglichte es außerdem die entsprechenden Messinstrumente wie Thermoelemente, Druckaufnehmer, Massenstrom-Regler und -Messer zu testen. Auch die Kühlleistung der Kühler hinter den Reaktoren bei der Verwendung eines Thermostats, der mit einem umlaufenden Thermoöl betrieben wurde, konnte getestet werden. Die Bedienung des entwickelten Messprogramms, sowie die Aufnahme der Daten wurden während der ersten Versuche mit Wasserstoff ebenfalls getestet. Die meisten Tests konnten bereits bei der Aktivierung/Inbetriebnahme des ersten Reaktors durchgeführt werden. Daher wurden bei dem zweiten Reaktor nur noch wenige Experimente mit reinem Wasserstoff durchgeführt.



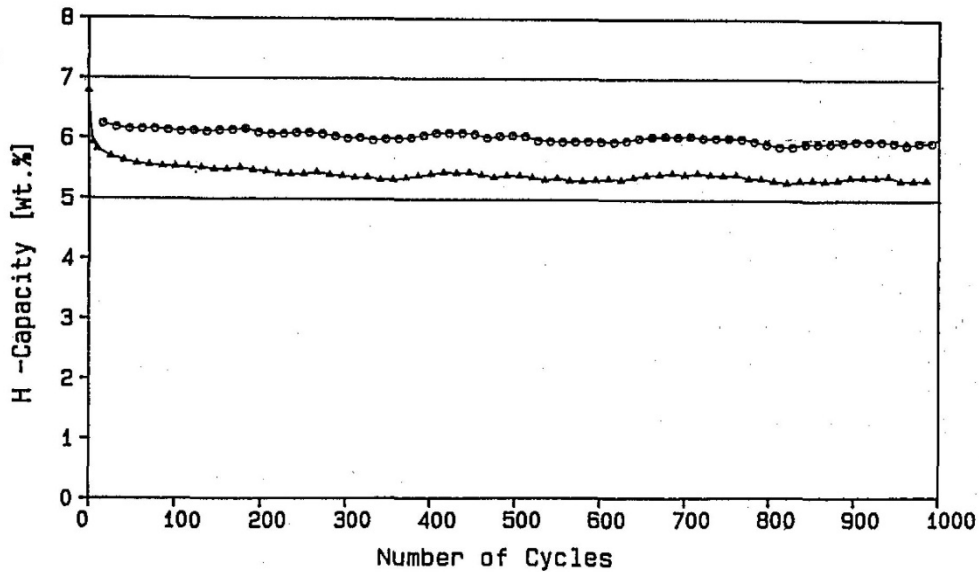


Abbildung 9.2.1 Zyklisierungstests von Mg mit 2 mass.-% Ni. Obere Kurve: Hydrierungszeit 45 Minuten. Untere Kurve: Hydrierungszeit 135 Minuten [BOG93].

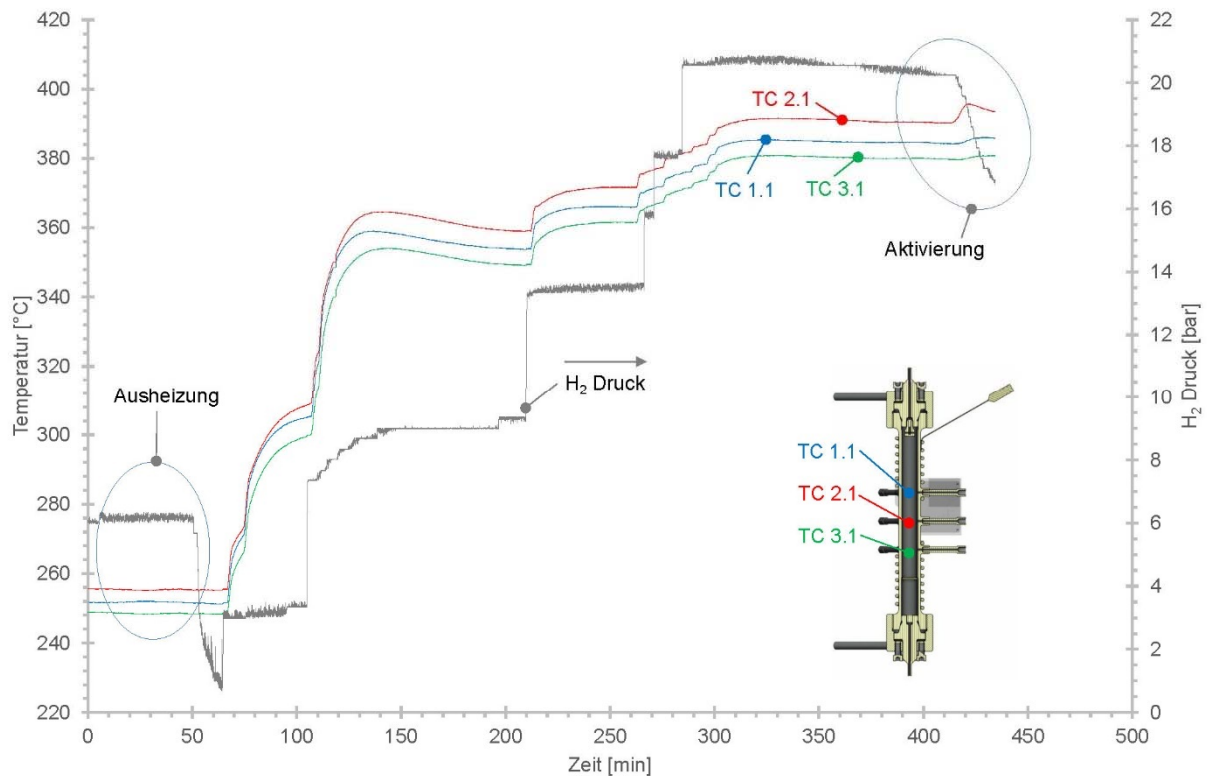
Die Experimente wurden so durchgeführt, dass nach der erstmaligen Aktivierung (Ersthydrierung, H<sub>2</sub>-Aufnahme), die über mehrere Tage durchgeführt wurde, eine anschließende Dehydrierung (H<sub>2</sub>-Abgabe) erfolgte. Die Dehydrierungen wurden meistens vollständig durchgeführt und damit sollte die H<sub>2</sub>-Masse aus einer vollständigen Dehydrierung der vorangegangenen Hydrierung entsprechen. Nach jeder Hydrierung stand der Reaktor bei dem vorliegenden H<sub>2</sub>-Druck. Der Gasdruck bei der vorliegenden Temperatur konnte nicht ohne weiteres reduziert werden, weil während der eintretenden, resultierenden Dehydrierung, Wasserstoff aus dem Hydrid entweichen würde und das Ergebnis der anschließenden Dehydrierung verfälschen würde. Daher musste nach jeder Hydrierung der Reaktor deutlich unterhalb 300°C abgekühlt werden und erst bei niedrigerer Temperatur von ca. 220°C konnte der Wasserstoff aus dem Reaktor entlassen werden. Für die folgende Dehydrierung wurde der Reaktor dann auf bis zu 400°C erwärmt.

### 9.2.1 Reaktor 1

Nachdem der erste Reaktor mit dem Pulvergemisch beladen, in den Versuchsstand integriert und auf Dichtigkeit geprüft war, wurde er zuerst aktiviert (ersthydriert). Der Vorgang der Aktivierung ist in Abbildung 9.2.1.1 dargestellt.

Im Diagramm sind die Verläufe von drei Temperaturen und des Drucks dargestellt. Die Positionen der Thermoelemente zur Erfassung der abgebildeten Temperaturen sind ebenfalls in der Reaktorskizze zu sehen. Der Reaktor wurde zur Entfernung von Luft 20-mal mit Wasserstoff gespült. Nach jeder Spülung wurde Wasserstoff aus dem Reaktor über die Dehydrierstrecke entlassen. Danach wurde Wasserstoff bei einem Druck von 4 bar eingefüllt. Während der Temperatur-Erhöhung auf 250°C wurde der Temperaturregler optimiert. Bei einer Temperatur von 250°C lag der H<sub>2</sub>-Druck bei 6,3 bar. In diesem Zustand wurde der Reaktor für 24 h belassen. Dieser Zustand ist auf der linken Seite des Diagramms in Abbildung 9.2.1.1 zu sehen. Anschließend wurde dann Wasserstoff aus dem Reaktor abgelassen, neuer Wasserstoff bis auf ca. 3 bar nachgefüllt und die Temperatur bis auf 380°C und der Druck bis auf ca. 20 bar

erhöht. Danach dauerte es ca. 2 Stunden, bis es zu einem deutlichen Druckabfall durch Wasserstoffaufnahme von Magnesium kam. Durch diesen Prozess begann die Aktivierung des H<sub>2</sub>-Trennmaterials (ca. 415. Minute im Diagramm). Die weitere Aktivierung erfolgte dann so, dass nach einem Druckabfall in der darauffolgenden Nacht wieder eine Druckerhöhung vorgenommen und anschließend wieder abgewartet wurde, dass der Druck im Reaktor wieder abfiel. Dieser Vorgang wurde dann nochmals wiederholt. Nach dem Start der Aktivierung vergingen 39 Stunden bis der Druck stabil blieb. Der Reaktor wurde jedoch insgesamt bei 112 h in der H<sub>2</sub> Atmosphäre belassen, bis die erste Dehydrierung vorgenommen wurde.



**Abbildung 9.2.1.1** Aktivierung des Mg-Fe Pulvers im Reaktor 1.

Mit dem ersten Reaktor wurden insgesamt 11 Zyklen<sup>6</sup> mit reinem Wasserstoff untersucht. Während jeder Hydrierung und Dehydrierung wurden die aufgenommenen bzw. die abgegebenen H<sub>2</sub>-Massen berechnet. Daraus wurden die gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherdichten  $\xi_{H_2}$  nach Gleichung 9.1.3 berechnet. Die Zusammenstellung der gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten aller Zyklen im ersten Reaktor gibt die Tabelle 9.2.1.1 wieder.

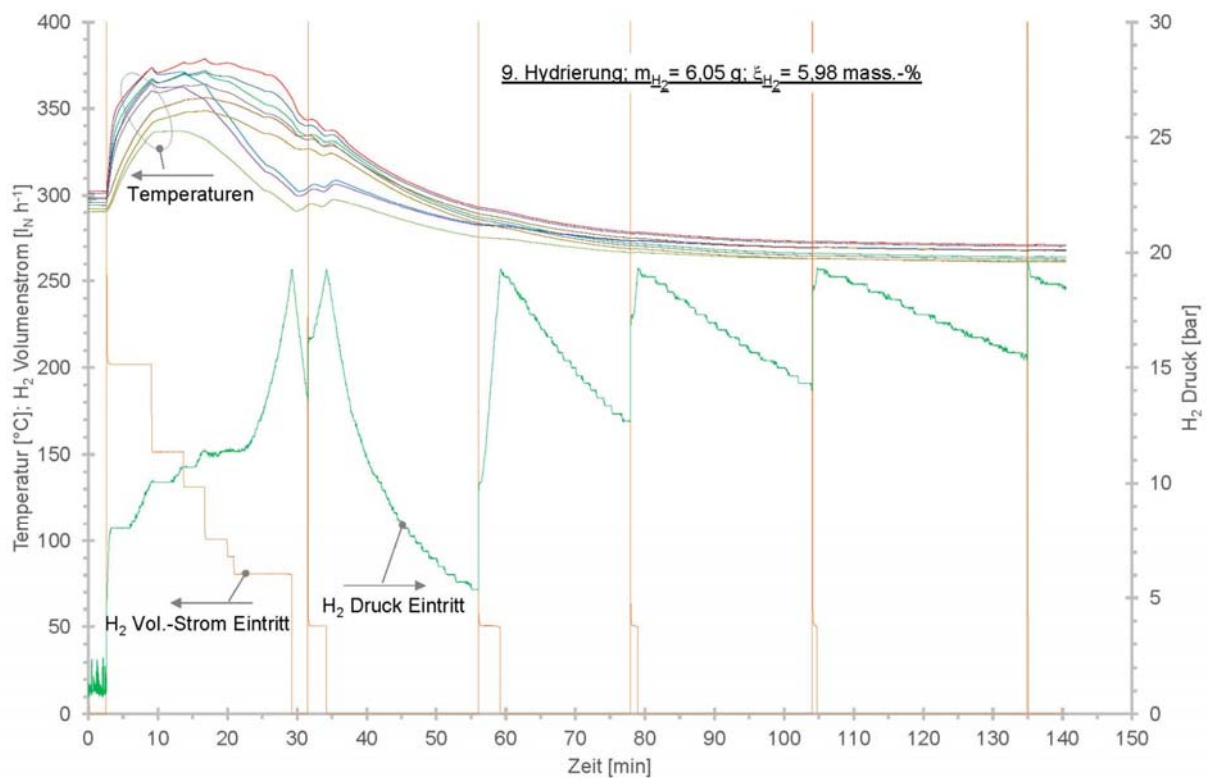
Wie die Tabelle zeigt, liegen fast alle Werte der gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherdichten über 6 mass.-%. Im Vergleich zu der theoretisch maximalen, gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherdichte von 7,66 mass.-% [BOG93] sind diese Werte als sehr gut anzusehen, wenn man berücksichtigt, dass die in der Literatur angegebenen höchsten erreichten gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherdichten bei maximal 7 mass.-% liegen [BAR04], [CHE23]. Es ist in der obigen Tabelle deutlich zu erkennen, dass bis auf Nr.1 die Werte von  $\xi_{H_2}$  bei der Dehydrierung den Werten der Hydrierversuche ganz gut folgen. Der größere Unterschied bei Nr.1 ist dem Umstand geschuldet, dass die vorangegangene Dehydrierung Nr.0 nicht vollständig verlief, da sie wegen eines notwendigen Software-

<sup>6</sup> Ein Zyklus bedeutet eine Hydrierung und eine Dehydrierung.

Updates vorzeitig unterbrochen werden. Aus diesem Grund ist der Wert bei der Hydrierung in Nr.1 kleiner als der Wert der Dehydrierung. Sonst sind die Werte von  $\xi_{H_2}$  bis auf Nr. 9 geringfügig größer als die entsprechenden Dehydrierwerte. Die Vorgehensweise bei den Hydrierversuchen soll anhand der Hydrierung Nr. 9 näher erläutert werden. Dazu soll das Diagramm in Abbildung 9.2.1.2 näher betrachtet werden.

**Tabelle 9.2.1.1** Erzielte gravimetrische Speicherdichten bei den durchgeführten Experimenten während der Hydrierung und der anschließenden Dehydrierung im ersten Reaktor.

Nr.	Hydrierung $\xi_{H_2}$ [mass.-%]	Dehydrierung $\xi_{H_2}$ [mass.-%]
0	Aktivierung	6,3
1	6,10	6,66
2	6,52	6,47
3	6,61	6,54
4	6,46	6,11
5	6,12	6,02
6	6,67	6,60
7	6,65	6,47
8	6,53	6,33
9	5,98	6,00
10	6,28	6,28
11	6,45	6,37

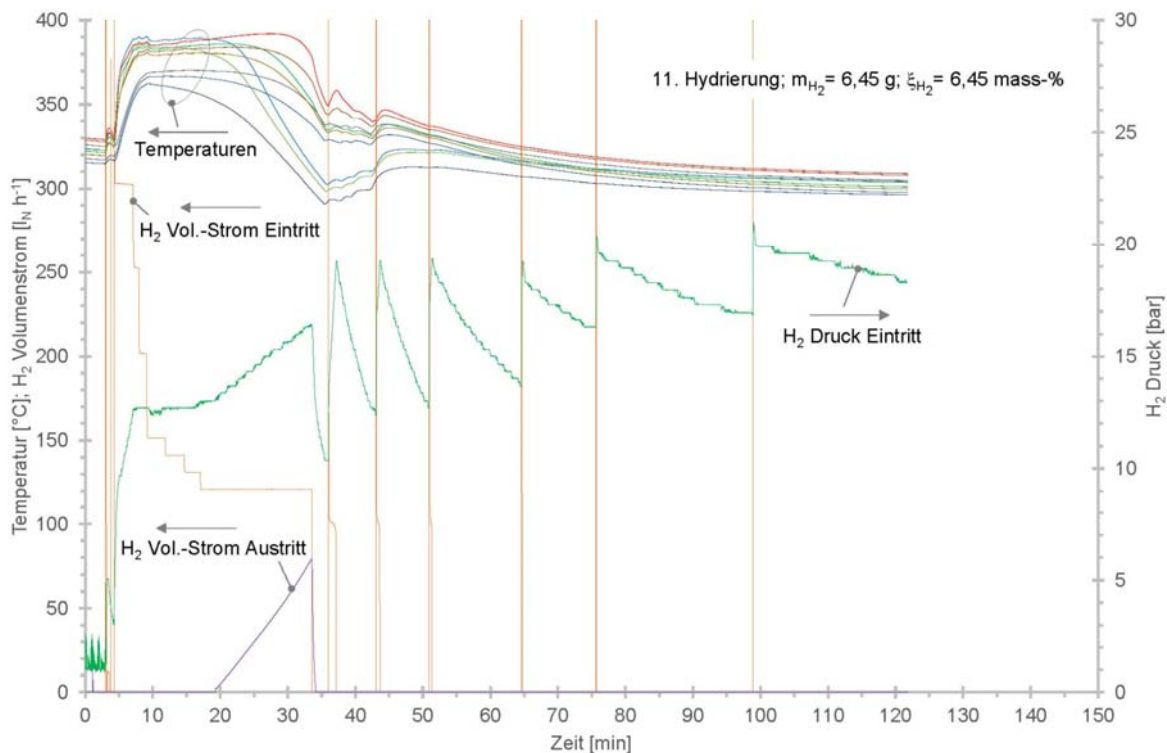


**Abbildung 9.2.1.2** Verlauf aller Temperaturen, des Druckes und des H<sub>2</sub>-Volumenstroms im Eintritt von Reaktor 1 während der 9. Hydrierung.

In diesem Diagramm sind alle neun Temperaturen (diverse Farben) innerhalb des Reaktors 1, der Verlauf des Druckes (grün) und der Volumenstrom von Wasserstoff (orange) am Eintritt dargestellt. Die Werte der Temperaturen und des H<sub>2</sub>-Volumenstroms sind auf der linken Ordinate und der Druck auf der rechten Ordinate eingetragen. Nach der Temperierung des Reaktors auf ca. 300°C wurde in den Reaktor der Wasserstoff bei 200 l h<sup>-1</sup> eingeleitet. Dadurch stieg der Druck von 1 bar auf 8 bar an und auch die Temperaturen innerhalb des Reaktors stiegen auf Grund der exothermen Hydrierreaktion an. Bei einem konstantem H<sub>2</sub>-Volumenstrom bleibt der Druck dann normalerweise konstant oder sinkt sogar, was ein Zeichen für eine H<sub>2</sub>-Aufnahme durch das eingesetzte H<sub>2</sub>-absorbierende Metall ist. In diesem Fall fing der Druck jedoch nach ca. 5 Minuten zu steigen an, was bedeutete, dass bei diesem Volumenstrom die H<sub>2</sub>-Aufnahme zu gering war. Das bestätigte auch das Abflachen der aufgenommenen Temperaturen. Deswegen wurde der H<sub>2</sub>-Volumenstrom von 200 auf 150 l h<sup>-1</sup> reduziert. Diese Änderung führte ebenfalls nicht zur Reduktion des Druckes, deswegen wurde der H<sub>2</sub>-Volumenstrom sukzessive weiter verringert. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, stieg der Druck immer stärker an und die Temperaturen sanken, was bedeutete, dass die Reaktion nicht schnell genug verlief. Der H<sub>2</sub>-Fluß wurde daraufhin gestoppt und die Druckentwicklung beobachtet. Der Druck sank dann auf Grund der Aufnahme von Wasserstoff durch das Magnesium. Nach kurzer Zeit wurde der Massenstromregler wieder geöffnet und es baute sich H<sub>2</sub>-Druck im Reaktor auf. Dann wurde der Massenstromregler wiederum geschlossen. Dieser Vorgang wurde vier Mal wiederholt. Es ist am Gradienten der Kurven beim Druckabfall zu sehen, dass er mit jeder Wiederholung des Druckaufbaus immer flacher wird und somit das Magnesium in einen gesättigten Zustand überging. Im Gegensatz dazu wird der Gradient der Kurven des Druckanstiegs immer steiler. Durch die Beobachtung des H<sub>2</sub>-Druckes während der Metall-Hydrierung kann der Zustand des Hydriervorgangs bestimmt werden. Ist bei geschlossenen Reaktorein- und -auslässen keine Druckänderung mehr zu beobachten, dann ist die Hydrierung abgeschlossen. Die Zeitabstände bis zum Erreichen eines konstanten Drucks nach Öffnen des Massenstromreglers bei gleichem Volumenstrom werden immer kürzer. Die Zeit des Hauptzeitabschnitts der vorgestellten Hydrierung (zwischen Start und der 29. Minute) betrug in diesem Versuch ca. 27 Minuten. Während dieses Experiments war keine Ausströmung des Wasserstoffs aus dem Reaktor, also eine Durchströmung des Reaktors, zugelassen. In anderen Versuchen, wie beispielsweise in dem Versuch Nr.11, wurde mittels des Vordruckreglers ein bestimmter Druck im Reaktor eingestellt und eine Öffnung des Reaktor-Austrittes und damit eine Massenströmerfassung beim Erreichen dieses Drucks, zugelassen. Der Verlauf der Werte, aufgetragen über den gleichen Zeitabschnitt von 150 Minuten wie im Versuch 9, ist für den Versuch 11 in Abbildung 9.2.1.3 dargestellt.

Hierbei betrug die gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazität 6,45 mass.-% (gegenüber 5,98 mass.-% des Versuchs 9). Die Anfangstemperaturen lagen bei ca. 325°C, während im Versuch 9 die Temperaturen auf ca. 300°C eingestellt wurden. Die Temperaturen lagen im Versuch 11 deutlich länger bei einem konstanten Wert bzw. stiegen noch an, wenn Wasserstoff in den Reaktor strömte. Im Versuch Nr. 11 betrug die maximale Temperatur 392°C und im Versuch Nr. 9 378°C. Der Hauptzeitabschnitt der Hydrierung im Versuch 11 erstreckte sich von Beginn der Hydrierung bis zu der 34. Minute über ca. 30 Minuten. Das bedeutet, dass im Fall von Versuch 11 das Magnesium aktiver war als im Versuch 9. Ab der 19. Minute (Abbildung 9.2.1.3) ist zu sehen, dass nach dem Öffnen des Vordruckventils bei Erreichung eines Drucks von 13 bar Wasserstoff aus dem Reaktor durch den Massenstrommesser strömte und im Laufe der Zeit der Volumenstrom immer weiter anstieg bis zu einem Maximalwert von

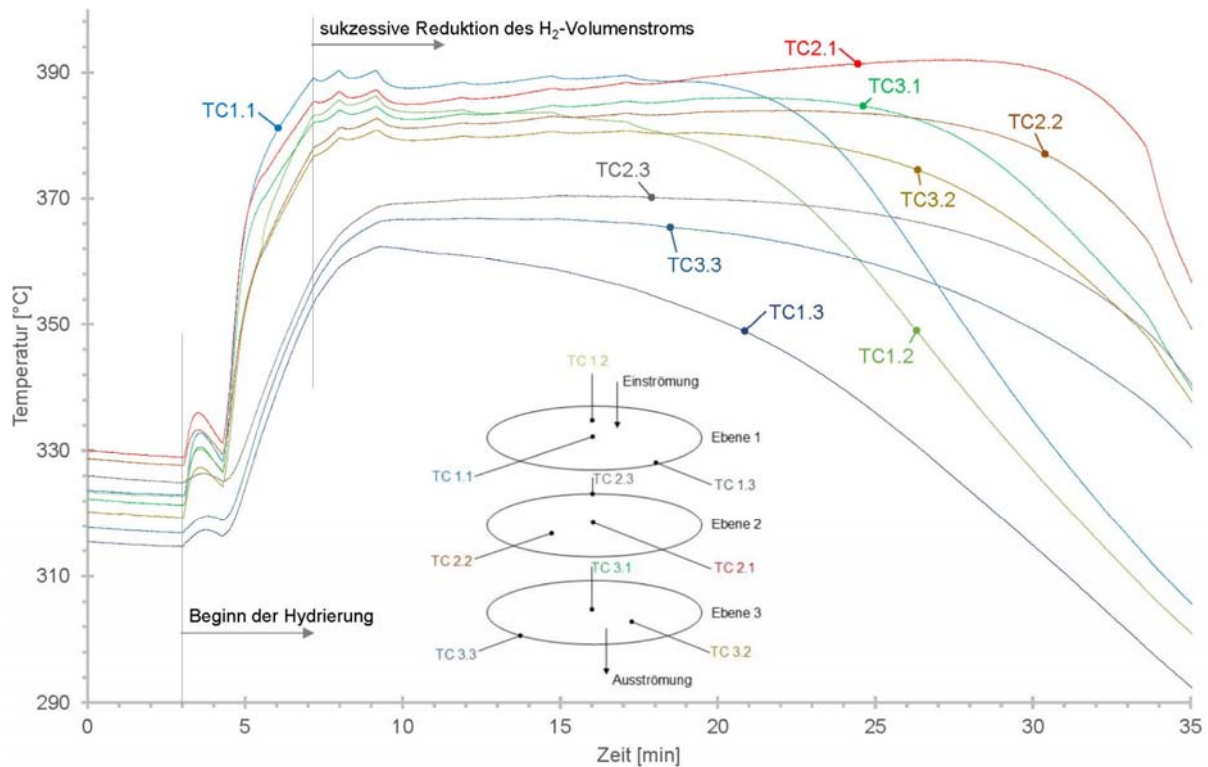
78 l h<sup>-1</sup> bei gleichzeitigem Volumenstrom am Reaktor-Eintritt von 121 l h<sup>-1</sup>. Bis zu der 34. Minute, als der Massenstromregler am Reaktoreintritt geschlossen wurde, war in den Reaktor ein Wasserstoffvolumen von 75,48 l und aus dem Reaktor ein Wasserstoffvolumen von 6,79 l geströmt. Dies entspricht einer nicht umgesetzten Wasserstoffmasse von ca. 9%. Die Zunahme des Volumenstroms des ausströmenden Wasserstoffs bei konstantem Eingangs-Volumenstrom bedeutet, dass im Laufe der Zeit immer mehr Magnesium zu Magnesiumhydrid umgesetzt wurde und die Reaktion dann immer langsamer ablief.



**Abbildung 9.2.1.3** Verlauf aller Temperaturen, des Drucks und des H<sub>2</sub>-Volumenstroms im Eintritt von Reaktor 1 während der 11. Hydrierung.

Vergleicht man die Temperatur-Anstiege nach dem Beginn der Hydrierung in beiden Versuchen 9 und 11, dann lässt sich feststellen, dass beide Gradienten der Temperaturverläufe ähnlich sind und damit eine gleiche Kinetik verzeichnet wurde. In Abbildung 9.2.14 sind die Verläufe aller Temperaturen im Reaktor seit Beginn der Messung im Versuch Nr. 11 bis zu der 35. Minute dargestellt. Am Anfang, als der Reaktor auf eine konstante Temperatur temperiert wurde (hier im Mittel 325°C), betrug der Unterschied zwischen der niedrigsten und der höchsten Temperatur 13 K. Nachdem in der 3. Minute der Wasserstoff in den Reaktor eingeleitet wurde, stiegen alle Temperaturen schnell an, weil auf Grund der exothermen Reaktion Wärme freigesetzt wurde, die aufgrund der nicht vorhandenen Kühlung nicht schnell genug abgeführt werden konnte, so dass die Temperaturen ansteigen mussten. Nach der 7. Minute wurde der H<sub>2</sub>-Volumenstrom sukzessive reduziert und der Temperaturverlauf stabilisierte sich, obwohl auch auf Grund der Volumenstromabnahme kleine Peaks in den Verläufen zu sehen sind. Ab der 9. Minute fing die Temperatur TC1.3 zu fallen an. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Temperaturunterschied zwischen der höchsten und der niedrigsten Temperatur bereits 27 K. Die Lage der entsprechenden Thermoelemente ist in der beigefügten Skizze im Diagramm dargestellt (und in

Abbildung 7.4.4) und es ist deutlich zu sehen, dass die höchsten Temperaturen die Kerntemperaturen (x.1 Temperaturen) waren. Die niedrigsten Temperaturen waren die Temperaturen, die in den drei verzeichneten Ebenen an der Innenwand gemessen wurden (x.3 Temperaturen). Man erkennt, dass am Anfang der Hydrierung der größte Temperaturunterschied innerhalb der Ebene 1 herrschte, dort wo der Abstand zum Eintritt des kalten Wasserstoffs (Entfernung der Ebene 1 zur obersten Schicht der Pulverschüttung ca. 52 mm) am nächsten war.

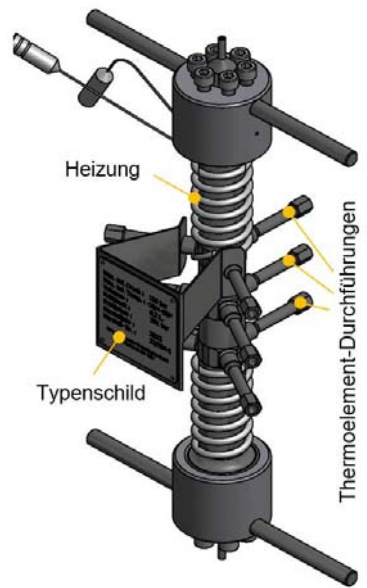


**Abbildung 9.2.1.4** Verlauf der Temperaturen am Anfang der Hydrierung im Reaktor 1. Im Diagramm ist die Lage der Thermoelemente dargestellt.

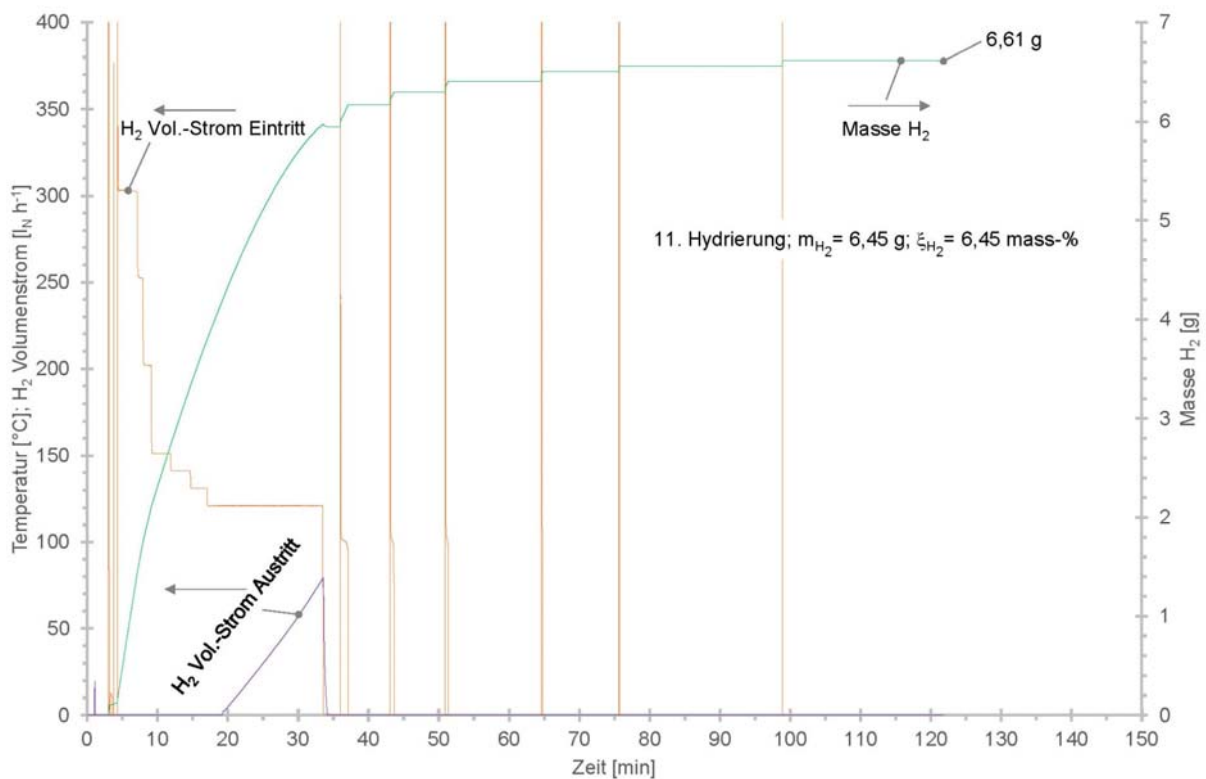
Der Verlauf der Temperaturen an der Innenwand wird durch die Ausführung der Wärmedämmung und durch die relativ massiven Schäfte der Thermoelement-Durchführungen, die als Wärmebrücken wirken (vgl. Abbildung 9.2.1.5) beeinflusst. Zudem war die Heizungsschnur konstruktionsbedingt im Bereich der Thermoelement-Durchführungen weniger eng gewickelt.

Beim Verlauf der Temperaturen ist außerdem zu erkennen, dass alle Temperaturen der Ebene 1 TC 1.1, TC 1.2 und TC 1.3 zu allererst anfangen zu fallen, da dort die Reaktion zuerst abgeschlossen war. Danach folgten die Temperaturen der 3. Ebene und zum Schluss fielen die Temperaturen der Ebene 2. Einen ähnlichen Verlauf bzgl. der Reihenfolge der Temperaturabnahmen weisen die Temperaturen im Versuch Nr.9 in Abbildung 9.2.1.2 auf.

In Abbildung 9.2.1.6 ist außer den Volumenströmen von Wasserstoff im Eintritt und Austritt des Reaktors 1 im Versuch Nr.11 auch der Verlauf der aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse dargestellt. Es ist dort deutlich zu sehen, dass die meiste H<sub>2</sub>-Masse innerhalb der ersten 30 Minuten der Hydrierung aufgenommen wurde (90% der gesamt aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse). Die zum Ende des Versuches aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse von 6,61 g weicht von der in der Beschriftung angegebenen Masse von 6,45 g ab, weil nach der H<sub>2</sub>-Aufnahme noch die H<sub>2</sub>-Masse abgezogen wurde, die vor der anschließenden Dehydrierung aus dem abgekühlten Reaktor freigelassen wurde.



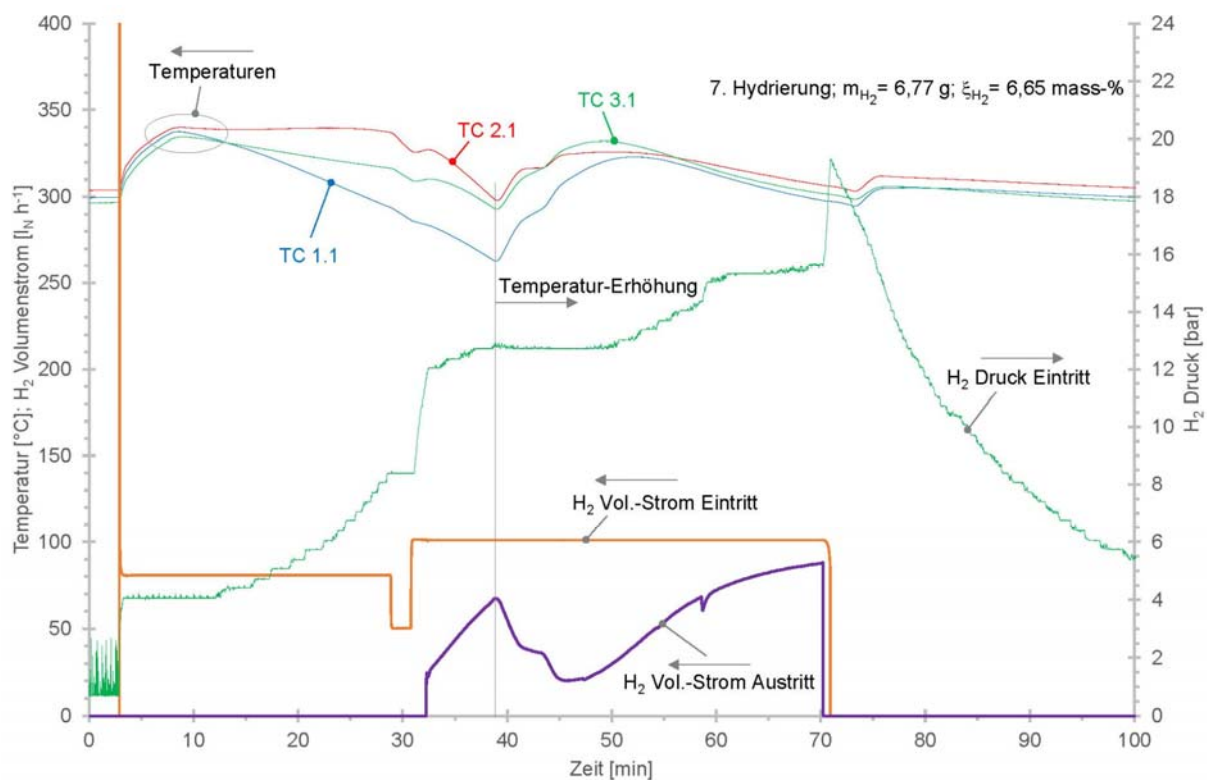
**Abbildung 9.2.1.5** Ansicht des Reaktors von außen ohne Wärmedämmung, mit sichtbaren Durchführungen der Thermoelemente, dem Typenschild und der Heizung.



**Abbildung 9.2.1.6** Volumenströme von Wasserstoff im Ein- und Austritt von Reaktor 2, sowie der Verlauf der aufgenommenen H<sub>2</sub>-Masse.

Während der Hydrierversuche im Reaktor 1 konnte beobachtet werden, dass eine relativ niedrige Starttemperatur der Schüttung von 225°C (Versuch Nr.4 in Tabelle 9.2.1.1) zu einer sehr trägen H<sub>2</sub>-Aufnahme vom H<sub>2</sub>-Speichermaterial führt. Erst

ab einer Temperatur von 250°C (Versuch Nr.5 in Tabelle 9.2.1.1) konnte ein nennenswerter Umsatz zu  $\text{MgH}_2$  verzeichnet werden. Daher wurden üblicherweise Starttemperaturen zwischen 300 und 350°C gewählt. Zum Betrieb der Reaktoren in diesem Projekt war keine aktive Kühlung vorgesehen. Die Kühlung erfolgte nur über die Wärmeverluste an die Umgebung. Deswegen wurde, wenn zu Beginn der Hydrierung ein relativ starker Anstieg der Temperaturen stattfand, die Heizung des Reaktors ausgestellt bzw. nur mit minimaler Heizleistung betrieben. Bei einem  $\text{H}_2$ -Volumenstrom von  $150 \text{ l h}^{-1}$  konnten wie im Versuch Nr.6 die Temperaturen von anfänglich 300°C auf 380°C ohne aktive Heizung steigen. Zu Ende der Hydrierversuche, wenn die Temperaturen im Reaktor fielen, wurde die Heizung wiederum schrittweise in Betrieb genommen, weil sich die Kinetik bei Temperaturen unterhalb von 300°C zu sehr verlangsamte. Dieser Einfluss der Temperatur-Erhöhung nach Rückgang der Temperaturen im Reaktor unterhalb von 300°C ist in Abbildung 9.2.1.7 zu sehen.



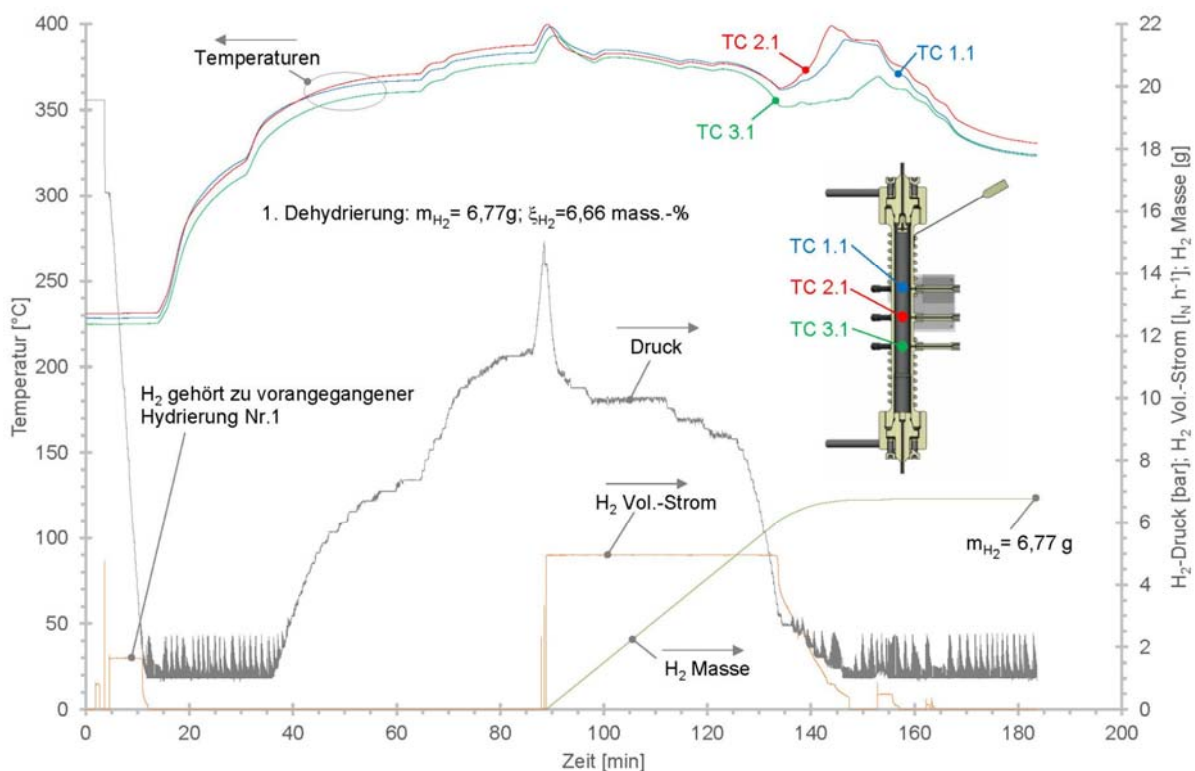
**Abbildung 9.2.1.7** Verlauf der drei Kerntemperaturen, der Volumenströme von Wasserstoff im Ein- und Austritt des Reaktors sowie der  $\text{H}_2$ -Druck im Versuch Nr.7.

In diesem Diagramm ist zunächst die Abnahme der Temperaturen im Kern des Reaktors in allen drei Ebenen zu sehen. Der  $\text{H}_2$ -Volumenstrom lag zunächst konstant bei  $80 \text{ l h}^{-1}$  und wurde dann auf  $100 \text{ l h}^{-1}$  erhöht. Die Erhöhung des Volumenstromes führte nicht zu einer Erhöhung der Temperaturen im Reaktor. Der Volumenstrom von  $\text{H}_2$  im Reaktor-Austritt stieg, was bedeutet, dass immer mehr Wasserstoff von Magnesium nicht aufgenommen wurde. Erst nachdem in der 39. Minute die Heizung eingeschaltet wurde und die Temperaturen sich entsprechend erhöht haben, reduzierte sich der  $\text{H}_2$ -Volumenstrom im Austritt, was bedeutete, dass mehr  $\text{H}_2$  von Magnesium zu  $\text{MgH}_2$  umgesetzt wurde, da der  $\text{H}_2$ -Volumenstrom im Reaktor-Eintritt konstant gehalten wurde.



Volumenströme, die höher als  $150 \text{ l h}^{-1}$  ( $200 \text{ l h}^{-1}$  im Versuch 9 und  $300 \text{ l h}^{-1}$  im Versuch 11) waren, konnten für längere Zeit nicht aufrechterhalten werden, weil der Umsatz von Wasserstoff gesunken und der Druck gestiegen ist. Im Versuch Nr.6 wurde die höchste gravimetrische  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität von 6,67 mass.-% erreicht. Bei diesem Versuch wurde, nachdem die  $\text{H}_2$ -Zufuhr über den Massenstromregler beendet worden war, nach einer anschließenden  $\text{H}_2$ -Druckerhöhung der Reaktor 166 h lang unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre belassen. Innerhalb von 150 h wurde dabei eine Druckabsenkung beobachtet, was auf eine  $\text{H}_2$ -Aufnahme durch das Magnesium hinweist<sup>7</sup>.

Eine ausreichende Hydrierung des Magnesiums konnte je nach eingestellten Betriebsparametern (Temperatur,  $\text{H}_2$ -Volumenstrom) in einem Zeitraum von 30 bis 60 Minuten erreicht werden.



**Abbildung 9.2.1.8** Verlauf der drei Temperaturen im Kernbereich von Reaktor 1, sowie  $\text{H}_2$ -Druck, Volumenstrom von Wasserstoff aus dem Reaktoraustritt und freigesetzte  $\text{H}_2$ -Masse während der 1. Dehydrierung (Versuch Nr.1).

Im Prinzip werden die Dehydrierungen bei höheren Temperaturen als die Hydrierungen durchgeführt, weil Dehydrierungen endotherme Reaktionen sind. Alle Dehydrierungen wurden leicht unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  begonnen. Noch höhere Temperaturen (bis  $450^\circ\text{C}$ ) sind zwar möglich, jedoch steigt die Gefahr des Versinterns des Pulvers. Dabei ist vor allem bei den Durchströmreaktoren, in denen die Druckverluste<sup>8</sup> gering gehalten werden sollten, eine Abnahme des Strömungsquerschnitts in Folge einer Partikel-Versinterung zu unterbinden.

In Abbildung 9.2.1.8 ist der Verlauf der drei Temperaturen, die von den drei Thermoelementen TC 1.1, TC 2.1 und TC 3.1 (s. beigefügtes Reaktorschema im

<sup>7</sup> Leckagen können ausgeschlossen werden.

<sup>8</sup> Abnahme des  $\text{H}_2$ -Partialdruckes.

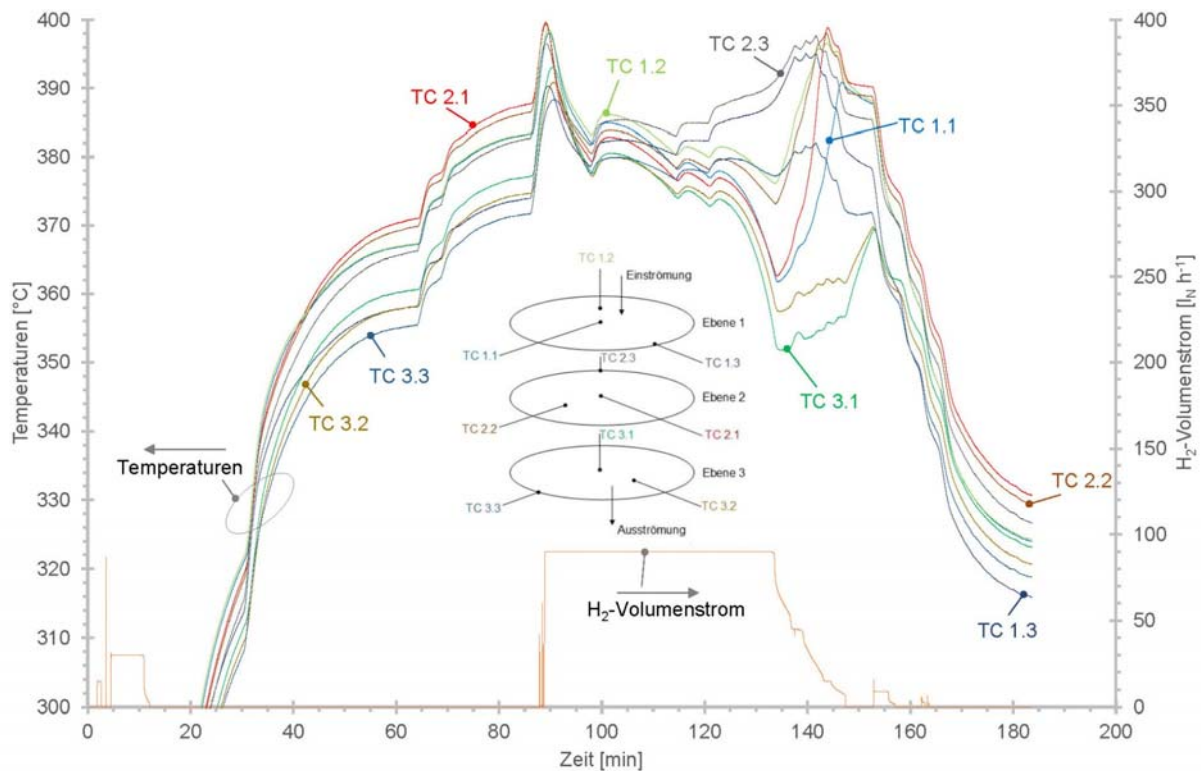
Diagramm) gemessen wurden, die Verläufe des H<sub>2</sub>-Druckes (hinter dem Reaktor) und des H<sub>2</sub>-Volumenstroms dargestellt. Zu Beginn des Versuches, bis zu der 10. Minute, ist bereits bei niedriger Temperatur von ca. 230°C ein H<sub>2</sub>-Volumenstrom (orangene Kurve) zu verzeichnen. Auch ein Druckabfall (graue Kurve) von 20 auf 1 bar ist zu sehen. In dieser Zeitspanne wird der Wasserstoff aus der vorangegangenen Hydrierung aus dem Reaktor freigesetzt. Das geschieht bei einer niedrigeren Temperatur (wie hier bei ca. 230°C), damit bereits während der Gasentlassung keine Dehydrierung stattfindet. Diese durch den Massenstromregler MFC2 erfasste (vgl. Abbildung 9.1.1) H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2,MFC2^*}$ , wird von der während der Hydrierung erfassten H<sub>2</sub>-Masse  $m_{H_2,MFC1} - m_{H_2,MFM}$  laut Gleichung 9.2.1.1 abgezogen:

$$m_{H_2,hyd} = (m_{H_2,MFC1} - m_{H_2,MFM}) - m_{H_2,MFC2^*} \quad \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.2.1.1}$$

Die H<sub>2</sub>-Massen werden aus den erfassten H<sub>2</sub>-Volumenströmen nach den Gleichungen 9.1.4, 9.1.5 und 9.1.2 ermittelt, wobei die Gleichung 9.1.5 sowohl für die Ermittlung des Massenstroms durch den Massenstrommesser MFM als auch durch den Massenstromregler MFC2 gilt.

Bevor der Massenstromregler MFC2 zur Bestimmung der dehydrierten Wasserstoffmasse  $m_{H_2,MFC2}$  bei einem Volumenstrom von 90 l h<sup>-1</sup> eingesetzt werden konnte, wurde die Reaktorinnentemperatur auf fast 400°C erhöht. Dadurch stieg der Druck im Reaktor von 1 bis auf 15 bar. Im weiteren Verlauf der Dehydrierung - bei einem konstanten Volumenstrom von 90 l h<sup>-1</sup> - sanken die Temperaturen, weil die benötigte Reaktionswärme der endothermen Reaktion zunächst aus dem H<sub>2</sub>-Speichermaterial selbst bereitgestellt wird. In der 135. Minute, als der H<sub>2</sub>-Druck und der H<sub>2</sub>-Volumenstrom gesunken sind, stiegen die drei Temperaturen wieder an, weil das MgH<sub>2</sub> soweit dehydriert war, dass die von außen durch die Heizung gelieferte Wärme zur Temperaturerhöhung führte. Wie in der Abbildung 9.2.1.8 mit der freigesetzten H<sub>2</sub>-Masse demonstriert wurde, ist in der 135. Minute der größte Anteil des Wasserstoffs bereits bereitgestellt. Danach wurde vorwiegend noch abgewartet, ob der H<sub>2</sub>-Druck doch noch steigt und dann nochmals der Massenstromregler geöffnet, um die zusätzliche H<sub>2</sub>-Masse aufzunehmen.

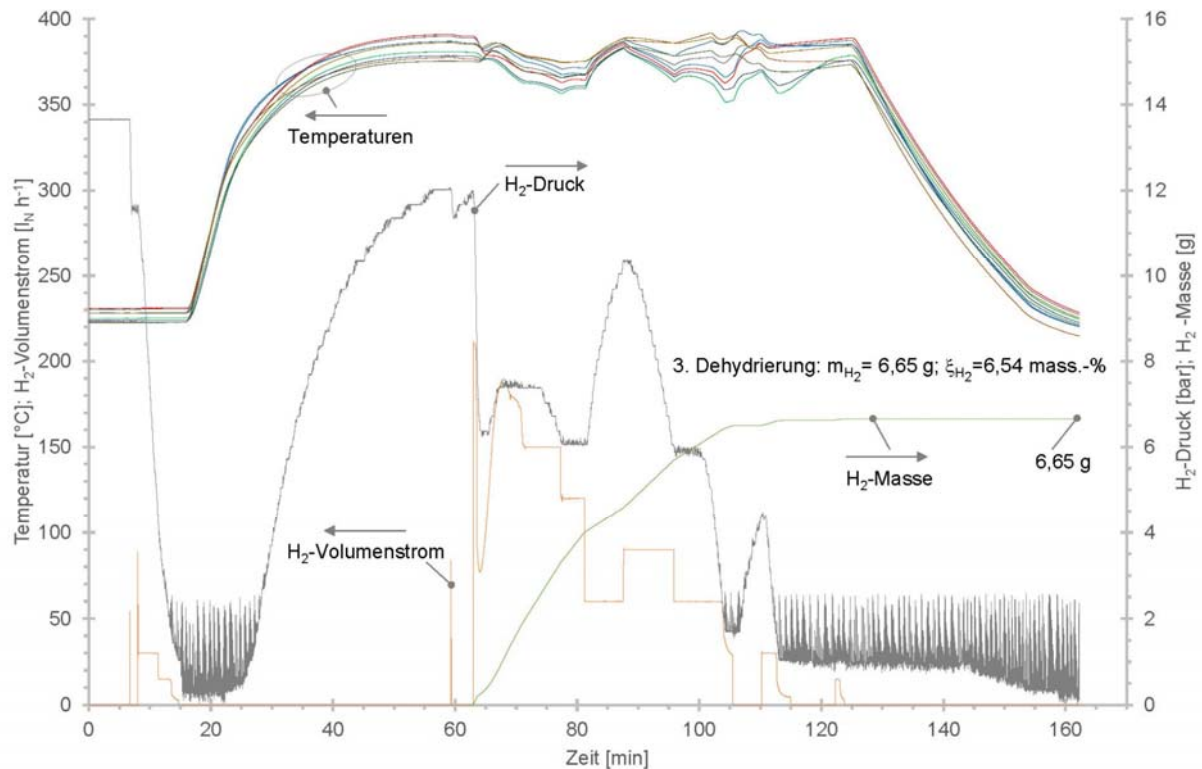
In Abbildung 9.2.1.9 ist der Verlauf aller Temperaturen im Reaktor genauer dargestellt. Außerdem ist dort zur Orientierung, wann die Freisetzung von Wasserstoff zu Ende war (135. Minute), der H<sub>2</sub>-Volumenstrom zu sehen. Die Temperaturen verliefen anfänglich relativ ähnlich, bis es in der 40. Minute zu einer Trennung der Temperaturverläufe kam. Die niedrigsten Werte wiesen die Temperaturen TC 3.1, 3. und 3.3 der Ebene 3 und TC 1.3 von der Ebene 1 auf. Die Ansicht der Thermoelement-Durchführungen in Abbildung 9.2.1.5 macht deutlich, dass im Bereich der Thermoelemente die Heizungsschnur weniger dicht gewickelt ist. Das wird höchstwahrscheinlich die Ursache der Temperaturdifferenzen zum Zeitpunkt der Reaktor-Erwärmung sein. Zum Beginn der Dehydrierung verliefen die Temperaturen wiederum nahe beieinander, bis zur etwa der 115. Minute, in der eine Trennung der Temperaturverläufe stattfand.



**Abbildung 9.2.1.9** Verlauf aller Temperaturen im Reaktor 1 und H<sub>2</sub>-Volumenstrom während der Dehydrierung (Versuch Nr.1). Ansicht der Lage der Thermoelemente.

Dort stiegen zunächst die Wand-Temperaturen TC 1.3 und 2.3 an. An diesen Stellen fand offensichtlich keine Dehydrierung mehr statt. Eine relativ starke Dehydrierung fand im Kern der Ebene 3 statt (TC 3.1). Weitere Stellen mit starkem Temperaturabfall waren TC 1.1, 2.1 und 3.2. Im weiteren Verlauf des Experiments stiegen auch diese Temperaturen an, wenn die Dehydrierreaktion abgeschlossen war. Während der Dehydrierungen musste sichergestellt werden, dass einzelne Temperaturmessstellen nicht 400°C erreichten bzw. überschritten. In diesem Fall musste die Heizleistung der Heizschnur reduziert werden und der H<sub>2</sub>-Volumenstrom wurde entweder reduziert oder abgeschaltet, damit sich die Temperaturen angleichen konnten. Danach war es meistens möglich die Dehydrierung in kurzen Zeitintervallen fortzuführen.

In Abbildung 9.2.1.10 ist die dritte Dehydrierung (Versuch Nr.3) dargestellt. Dort sind die Verläufe aller Temperaturen, der H<sub>2</sub>-Druck, der H<sub>2</sub>-Volumenstrom und die freigesetzte H<sub>2</sub>-Masse zu sehen. In diesem Versuch wurde nach der anfänglichen Reaktoraufheizung ein relativ hoher H<sub>2</sub>-Volumenstrom von 210 l h<sup>-1</sup> in der 63. Minute eingestellt. Dieser Volumenstrom konnte nicht aufrechterhalten werden, sondern er sank bei stark abfallendem Druck und sinkenden Temperaturen auf ca. 77 l h<sup>-1</sup>.

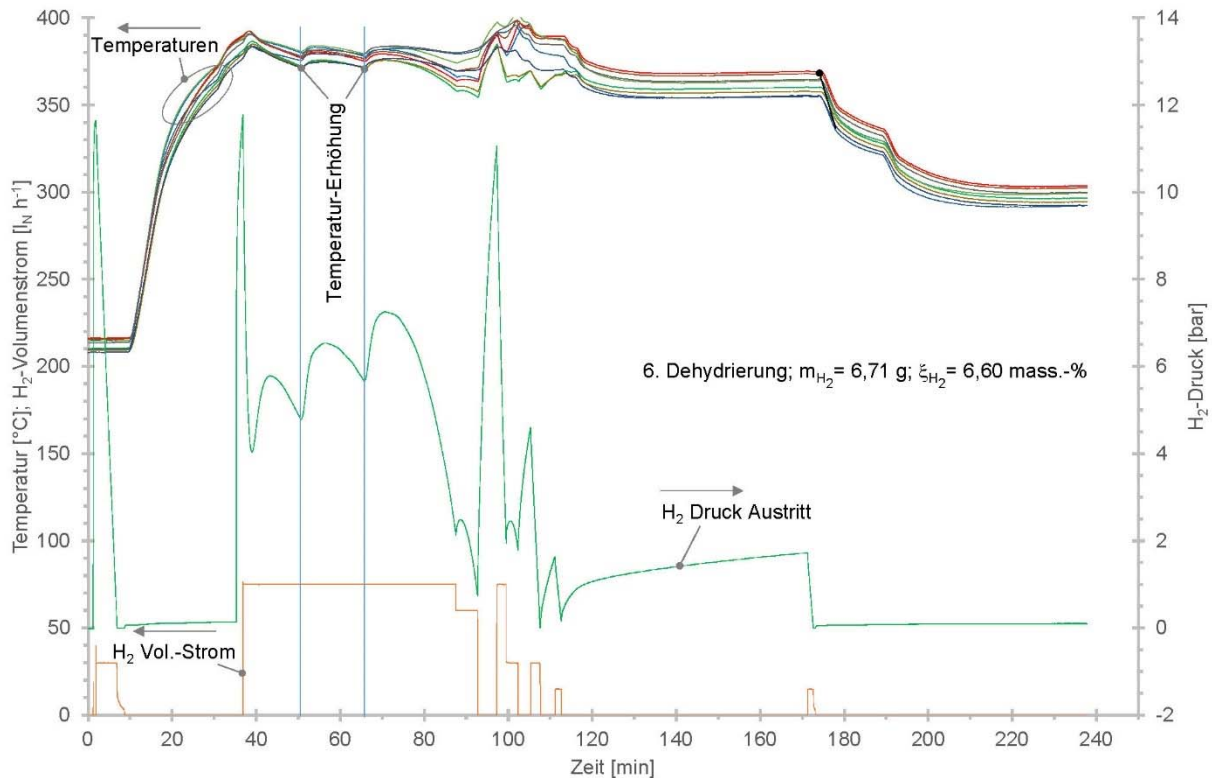


**Abbildung 9.2.1.10** Verlauf aller Temperaturen im Reaktor 1, H<sub>2</sub>-Druck, Volumenstrom von Wasserstoff aus dem Reaktorausstritt und freigesetzte H<sub>2</sub>-Masse während der 3. Dehydrierung (Versuch Nr.3).

Danach stieg der Volumenstrom wieder auf ca. 190 l h<sup>-1</sup> an, musste jedoch im weiteren Verlauf auf 150, 120 und dann 60 l h<sup>-1</sup> reduziert werden. Es ist deutlich zu sehen, dass bei 120 l h<sup>-1</sup> der H<sub>2</sub>-Druck im Reaktor relativ konstant war und bei 60 l h<sup>-1</sup> sogar anstieg. Während der Druck im Reaktor anstieg, näherten sich die Temperaturverläufe an. Eine Steigerung des Volumensstromes auf 90 l h<sup>-1</sup> hat in der 90. Minute zu einer weiteren Temperaturtrennung und zu Druckabfall geführt. Der Reaktor kann bei einer maximalen Temperierung < 400°C nicht mit H<sub>2</sub>-Volumenströmen im Bereich von 200 l h<sup>-1</sup> betrieben werden. Ein höherer Volumenstrom am Anfang bis 150 l h<sup>-1</sup> ist jedoch kurzzeitig möglich. Nach anfänglichen höheren H<sub>2</sub>-Volumenströmen sollte jedoch der Volumenstrom soweit angepasst werden, dass es zu keiner signifikanten Änderung zwischen den Temperatur-Verläufen kommt und dass der Druck nicht zu stark absinkt.

Auch in diesem Versuch ist zu beobachten, dass die meiste H<sub>2</sub>-Masse nach ca. 40 Minuten Dehydrierzeit erreicht wurde. Bei den Dehydrierversuchen hat sich eine Methodik bewährt, wo nach anfänglicher Reaktorerwärmung vor der Öffnung des Massenstromreglers der Heizungsregler auf eine höhere Stufe gestellt wurde und dann bei einem höheren H<sub>2</sub>-Volumenstrom der Temperatur- und Druck-Verlauf beobachtet wurde, bis es zu einer sukzessiven Reduktion sowohl des Volumensstroms und der Reaktorbeheizung kommen musste. Eine Reduktion der Temperatur auf Grund der Gefahr einer Überhitzung der Schüttung führt zu einer sinkenden Kinetik und damit zur Absenkung des H<sub>2</sub>-Volumensstroms. Ein Betrieb des Reaktors bei höheren Temperaturen, die für die Dehydrierung von Vorteil wären, sollte bezüglich der Pulversinterung zukünftig untersucht werden.

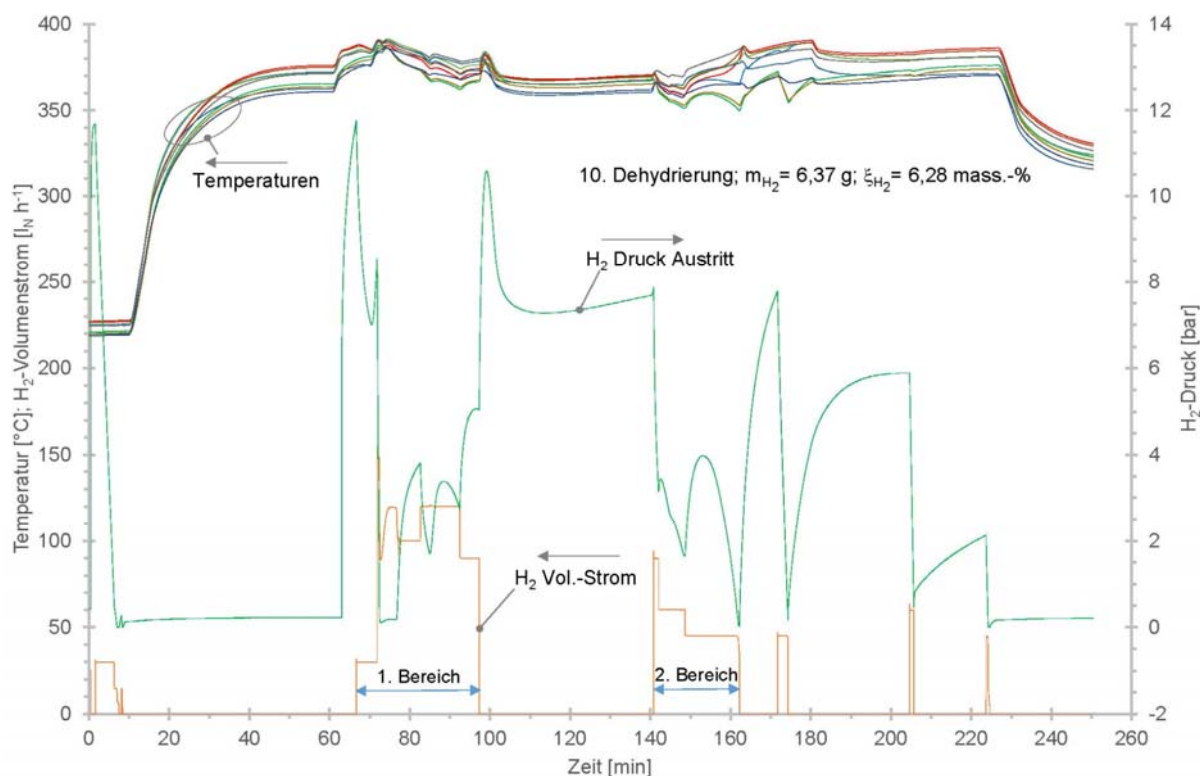
In Abbildung 9.2.1.11 ist eine weitere Dehydrier-Strategie untersucht worden (Versuch Nr.6). Hier wurde relativ lange bei konstant bei niedrigerem  $H_2$ -Volumenstrom von  $75 \text{ l h}^{-1}$  dehydriert. Zum Schluss in der 88. Minute wurde der Volumenstrom auf  $60 \text{ l h}^{-1}$  reduziert.



**Abbildung 9.2.1.11** Verlauf aller Temperaturen im Reaktor 1, sowie der  $H_2$ -Druck, der Volumenstrom von Wasserstoff aus dem Reaktorausritt während der 6. Dehydrierung (Versuch Nr.6).

In diesem Versuch wurde, während der  $H_2$ -Druck im Reaktor gesunken ist, die Temperatur ein wenig erhöht (51. und 66. Minute). Dadurch verliefen die Temperaturen eine Zeit lang nah beieinander. Erst am Versuchsende drifteten die Temperaturen auseinander. Die Dehydrierdauer (Hauptdehydrierzeit) war mit ca. 60 Minuten ca. 20 Minuten länger als bei dem Versuch Nr. 3 aus der Abbildung 9.2.1.10. Die  $H_2$ -Speicherkapazitäten waren in beiden Versuchen etwa gleich. In Abbildung 9.2.1.11 wurde im Diagramm der Druck in der Dehydrierstrecke hinter dem Reaktor dargestellt, während in Abbildung 9.2.1.10 der Druck vor dem Reaktor dargestellt ist. Im letzten Fall ist der Verlauf der Druckwerte bei niedrigeren Drücken wesentlich unruhiger, was an dem eingesetzten Druckaufnehmer lag.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin die Hauptdehydrierzeit in zwei zeitlich getrennte Bereiche zu unterteilen. Diese Versuchsführung ist in Abbildung 9.2.1.12 zu sehen. Dort sind wiederum alle Temperaturen, der  $H_2$ -Druck im Reaktor-Austritt sowie der  $H_2$ -Volumenstrom dargestellt. Im ersten Bereich wurde ca. 30 Minuten und im zweiten Bereich ca. 20 Minuten lang dehydriert. Die Pause zwischen den Bereichen kann so lange gewählt werden bis die Temperaturen und der Druck konstant werden.



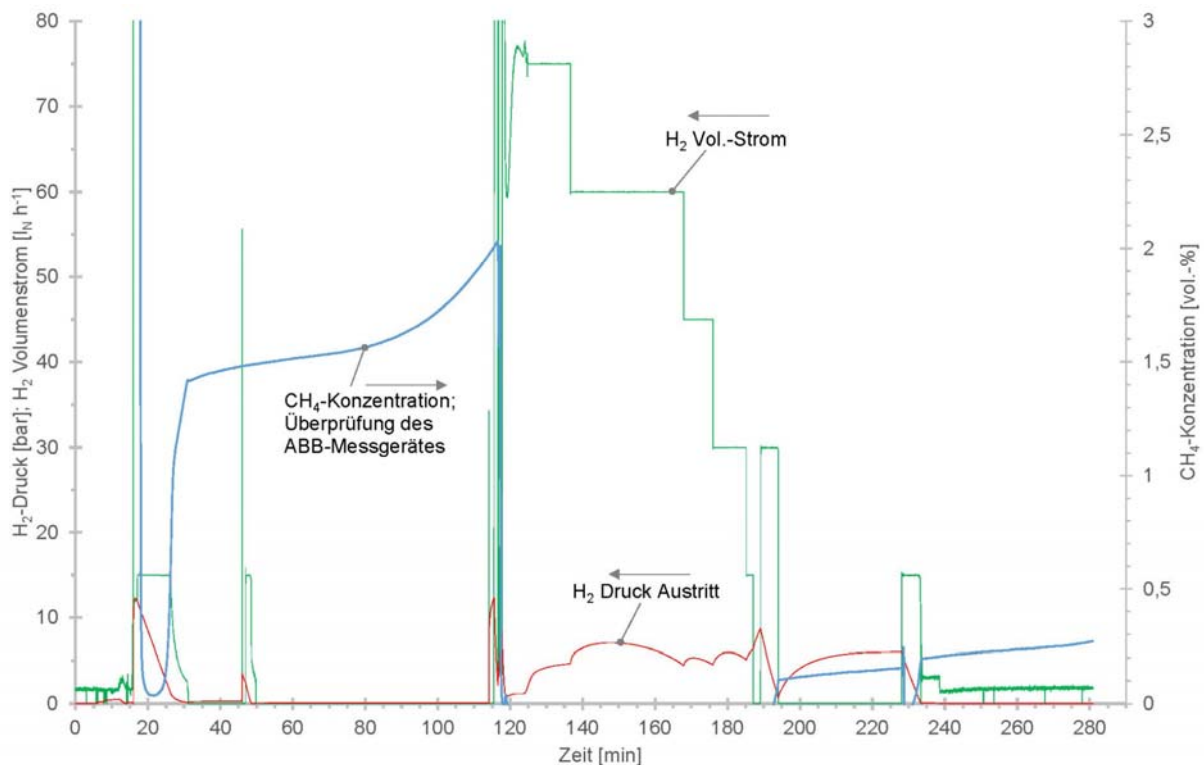
**Abbildung 9.2.1.12** Verlauf aller Temperaturen im Reaktor 1, sowie der H<sub>2</sub>-Druck, der Volumenstrom von Wasserstoff aus dem Reaktorausritt während der 10. Dehydrierung (Versuch Nr.10).

In dem dargestellten Versuch brachte eine Unterbrechung dazwischen keinen großen Vorteil, zumal hier keine Temperaturerhöhung in der Pause zwischen den beiden Bereichen stattgefunden hat.

Während einiger Dehydrierungs-Versuche, wie auch während der 8. Dehydrierung, wurde das Gasanalysegerät des Unternehmens ABB zur Bestimmung von CH<sub>4</sub>-Konzentrationen im Reaktorauslass während der Dehydrierungen nach den Gastrennversuchen getestet. Die aufgezeichneten Werte des H<sub>2</sub>-Volumenstroms, des H<sub>2</sub>-Drucks und der CH<sub>4</sub>-Konzentration sind in Abbildung 9.2.1.13 zu sehen. In dem Diagramm ist in der 17. Minute reiner Wasserstoff aus dem Reaktor nach vorheriger Hydrierung geführt worden. Der Wasserstoff strömte aus dem Reaktor durch den Druckminderer (s. Abbildung 9.1.1), anschließend durch den Massenstromregler MFC2 und durch den Schwebekörper-Durchflussregler zur Gasanalytik. Der Gasanalysator erfasst bis zu 5 vol.-% CH<sub>4</sub> in einem CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gasgemisch. Nach der Durchströmung des Gasanalysegerätes strömt das Gas in die Abgasleitung. Bei einem neutralen Gas, wie in diesem Fall Stickstoff, beträgt der angezeigte Wert ca. 60 vol.-%. Bei reinem Wasserstoff müsste der Wert 0 vol.-% betragen. Bei der Ausströmung des Wasserstoffs aus dem Reaktor sank der CH<sub>4</sub>-Wert von ca. 60 vol.-% bis auf 0,036 vol.-%. wegen der Gasentlastung<sup>9</sup>. Es wurde bei beiden ABB-Gasanalysegeräten<sup>10</sup> beobachtet, dass bei einem sinkenden Gasdruck der vom Gerät angezeigte Wert steigt, obwohl sich die Konzentration nicht ändert. In diesem Versuch und in den Versuchen davor wurde weder Methan noch Erdgas verwendet.

<sup>9</sup> H<sub>2</sub>-Masse Bestimmung, wegen der H<sub>2</sub>-Bilanz des vorangegangenen Hydrierversuchs.

<sup>10</sup> Außer dem ABB-Gasanalysegerät zur Bestimmung von CH<sub>4</sub> (bis 5 vol.-%) in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gasgemisch wurde ein Gasanalysator zur Bestimmung von H<sub>2</sub> (bis 20 vol.-%) in einem H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gasgemisch.

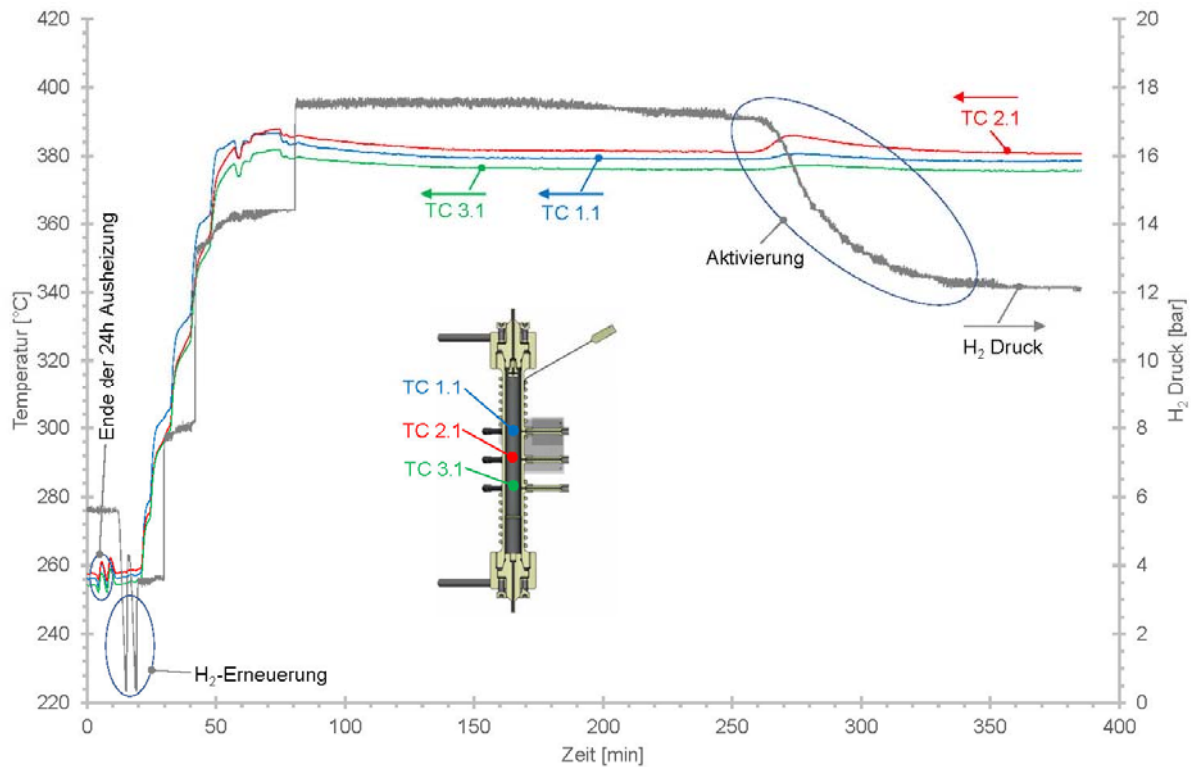


**Abbildung 9.2.1.13** Test des ABB-Gasanalysegerätes während der 8. Dehydrierung.

Als der Druck im Reaktor weitestgehend abgebaut wurde und der Massenstromregler geschlossen wurde erhöhte sich der angezeigte  $\text{CH}_4$ -Wert. Der Drift des Wertes bei nichtdurchströmten Gasanalysegerät war verständlich, nicht jedoch der Wertanstieg während eines durchströmten Gerätes. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte auch ABB nicht geben. Zu Beginn des Dehydrierversuches in der 117. Minute, wurde der Massenstromregler geöffnet, der  $\text{H}_2$ -Druck sank zuerst, stieg dann aber wieder an. Der  $\text{CH}_4$ -Wert sank von 2 vol.-% bis auf 0 vol.-% und blieb bei diesem Wert während der Hauptdehydrierzeit bis zu der 187. Minute. Zum Ende der nachfolgenden, kurzen Restdehydrierung, als der  $\text{H}_2$ -Druck wiederum sank, stieg der  $\text{CH}_4$ -Wert bis zum Ende des Experiments an.

## 9.2.2 Reaktor 2

Reaktor 1 wurde nach den Experimenten mit Wasserstoff, mit Gasgemisch 1 (s. Kapitel 9.3) untersucht. Danach wurde der Reaktor 2 vorbereitet, indem zunächst neun Thermoelemente installiert wurden. Anschließend wurde der Reaktor mit der Mg/Fe Pulvermischung beladen und in den Versuchsstand integriert. Danach wurde die Aktivierungsprozedur - analog zur Aktivierung des Reaktor 1 – durchgeführt. Sie ist Abbildung 9.2.2.1 dargestellt.



**Abbildung 9.2.2.1** Aktivierung von Magnesium im Reaktor 2.

Nach der 24-stündigen Ausheizung des Reaktors bei ca. 250°C in Wasserstoff-Atmosphäre wurde die Reaktorinnentemperatur von 250 auf ca. 380°C gebracht. Der H<sub>2</sub>-Druck wurde auf ca. 18 bar eingestellt und bei diesen Bedingungen wurde der Reaktor belassen bis nach ca. drei Stunden die Wasserstoff-Aufnahme von Magnesium und damit die Aktivierung begann. Der Reaktor verblieb dann für 43 Stunden unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bis die erste Dehydrierung durchgeführt wurde. Mit dem zweiten Reaktor wurden nach der Ersthidrierung Versuche mit reinem Wasserstoff durchgeführt. Es wurden fünf Hydrier- und fünf Dehydrierversuche vorgenommen. Die erreichten, gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten sind in Tabelle 9.2.2.1 zu sehen. Ein größerer Unterschied zwischen den Ergebnissen einer Hydrierung und Dehydrierung ist bei dem Versuch Nr. 3 zu sehen.

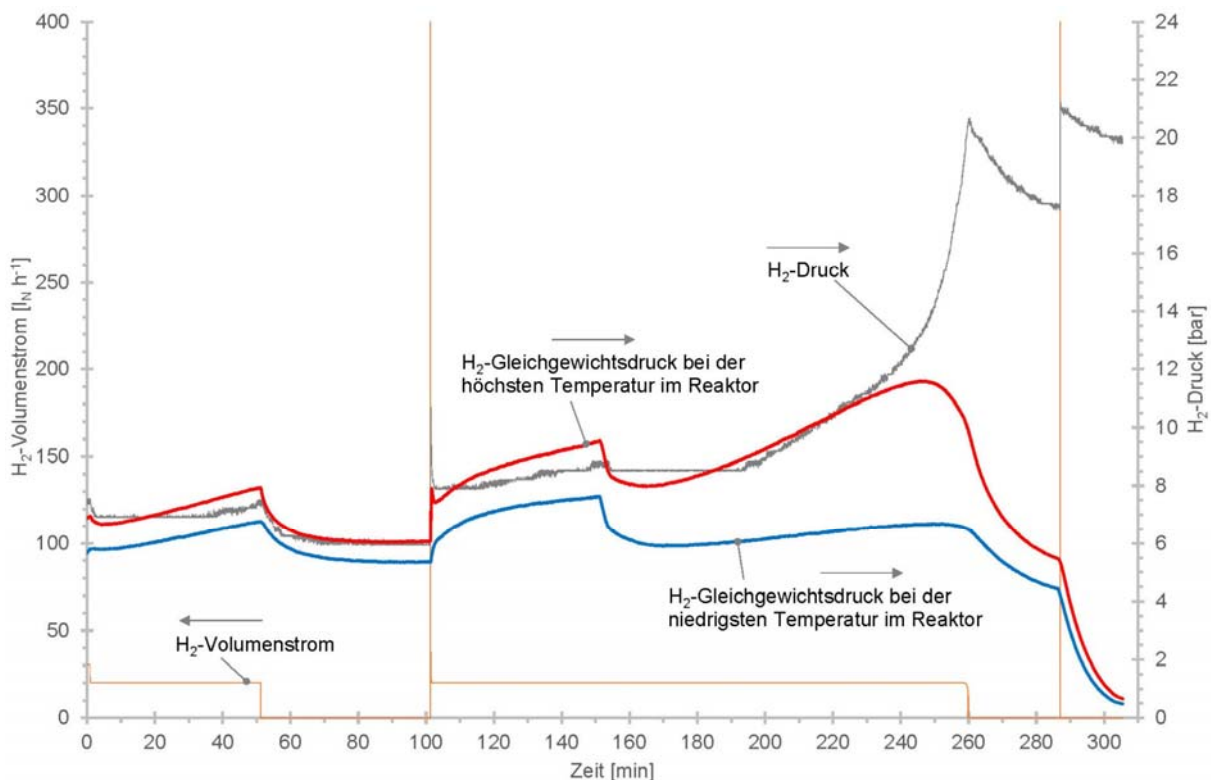
**Tabelle 9.2.2.1** Gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten bei den Hydrier- und Dehydrierversuchen während der Experimente mit Wasserstoff im zweiten Reaktor.

Nr.:	Hydrierung $\xi_{\text{H}_2}$ [mass.-%]	Dehydrierung $\xi_{\text{H}_2}$ [mass.-%]
0	Aktivierung	6,54
1	6,35	6,46
2	6,50	6,43
3	6,26	6,59
4	6,60	6,55
5	6,64	6,54

Bei Versuch Nr. 3 kam es zu experimentellen Schwierigkeiten. Aus diesem Grund ist der Wert der H<sub>2</sub>-Speicherkapazität bei der Hydrierung von allen Werten der Niedrigste.



Der Verlauf des  $H_2$ -Volumenstroms und des  $H_2$ -Drucks sind in Abbildung 9.2.2.2 zu sehen. Außerdem sind dort die Gleichgewichtsdrücke [REI00] bei der niedrigsten Temperatur TC 3.3 und bei der höchsten Temperatur TC 2.1 (Thermoelemente-Verteilung s. z.B. in Abbildung 9.2.1.9) eingetragen. Bei der Hydrierung müssen die Hydrierdrücke über dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck liegen. Bei der Dehydrierung müssen die Werte unterhalb des Gleichgewichtsdrucks liegen. Im Diagramm liegt der Hydrierdruck (graue Kurve) meist oberhalb des Gleichgewichtsdrucks der niedrigsten Temperatur im Reaktor, jedoch in manchen Zeiten unterhalb des Gleichgewichtsdrucks der höchsten Temperatur im Reaktor. Im zweiten Fall sollte es also zu keiner Hydrierung kommen. Der Volumenstrom von Wasserstoff war generell sehr niedrig gewählt, um zu untersuchen, ob es bei diesen Bedingungen noch zur Hydrierung kommt.



**Abbildung 9.2.2.2**  $H_2$ -Druck,  $H_2$ -Volumenstrom sowie die Gleichgewichtsdrücke bei der niedrigsten und der höchsten Temperatur im Reaktor 2.

Die Hydrierung Nr. 4 wurde bei geschlossenem Vordruckregler durchgeführt, so dass der Wasserstoff am Ende nicht ausströmen konnte. Im Gegensatz dazu war bei der Hydrierung Nr. 5 der Vordruckregler geöffnet (Öffnungsdruck 12,3 bar). Bei diesen beiden Versuchen sollte geprüft werden, inwieweit die gravimetrische  $H_2$ -Speicherkapazität von der Betriebsweise als Batch-Reaktor oder als Durchströmungs-Reaktor abhängt. Die Anfangsbedingungen bei der Reaktion, wie die Anfangstemperatur und die Zurückstellung des Temperaturreglers waren gleich. Auch die Haupthydrierzeit war praktisch identisch (60 Minuten bei Versuch Nr. 4 und 61,7 Minuten im Versuch Nr. 5). Damit wurden keine großen Unterschiede zwischen dem Batch- und dem Durchströmungsbetrieb festgestellt.

### 9.3 Versuche mit Gasgemisch 1

Nach den abgeschlossenen Experimenten mit Wasserstoff wurden in dem jeweiligen Reaktor Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Abtrennung aus einem H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Gemisch durchgeführt. Das Gasgemisch wurde von dem Gas-Versorger Air Liquide bestellt und hier als Gasgemisch 1 bezeichnet. Das Gasgemisch bestand aus den Gasen H<sub>2</sub> mit der Reinheit 5.0 (99,999 mol<sup>11</sup>.-% von H<sub>2</sub>) und CH<sub>4</sub> 4.5 (99,995 mol.-% CH<sub>4</sub>). Die Zusammensetzung der Gasbestandteile H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> sind in den Tabellen 9.3.1 und 9.3.2 dargestellt.

**Tabelle 9.3.1** Gaszusammensetzung von Wasserstoff 5.0 (Datenblatt von Air Liquide).

Reinheit H <sub>2</sub>	Verunreinigungen	Lieferform	Behälter	Druck	Inhalt (m <sup>3</sup> )	Materialnummer
≥ 99,999 mol%	H <sub>2</sub> O ≤ 2 mol-ppm	Zylinder	10L	200 bar	1,8 m <sup>3</sup>	P0231S10R2A001
	O <sub>2</sub> ≤ 2 mol-ppm	Zylinder	50L	200 bar	8,9 m <sup>3</sup>	P0231L50R2A001
	KW ≤ 0,1 mol-ppm	Zylinder	50L	300 bar	12,6 m <sup>3</sup>	P0231L50R3A001
	CO ≤ 0,1 mol-ppm	Bündel	V12*50L	200 bar	106,8 m <sup>3</sup>	P0231V12R2A001
	CO <sub>2</sub> ≤ 0,1 mol-ppm	Bündel	V12*50L	300 bar	151,2 m <sup>3</sup>	P0231V12R3A001
	N <sub>2</sub> ≤ 5 mol-ppm					

**Tabelle 9.3.2** Gaszusammensetzung von Methan 4.5 (Datenblatt von Air Liquide).

Reinheit CH <sub>4</sub>	Fremdgase	Lieferform	Behälter	Druck	Inhalt	Materialnummer
≥ 99,995 %	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppm mol	Zylinder	2L	200 bar	0,5 m <sup>3</sup>	P0714S02R2A001
	O <sub>2</sub> ≤ 5 ppm mol	Zylinder	10L	200 bar	2,5 m <sup>3</sup>	P0714S10R2A001
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ≤ 15 ppm mol	Zylinder	50L	200 bar	12,6 m <sup>3</sup>	P0714L50R2A001
	Andere CnHm ≤ 5 ppm mol					
	CO <sub>2</sub> ≤ 1 ppm mol					
	N <sub>2</sub> ≤ 15 ppm mol					
	H <sub>2</sub> ≤ 1 ppm mol					

Die technischen Angaben zum Gasgemisch 1 waren den Lieferscheinen sowie den Etiketten an den Gasflaschen zu entnehmen und sind in den Abbildungen 9.3.3 und 9.3.4 zu sehen. Das Gasgemisch 1 in den Gasflaschen stand unter einem Druck von 150 bar. In den meisten Versuchen war geplant einen Gasseparationsdruck von 100 bar zu realisieren, damit bei einer H<sub>2</sub>-Konzentration von 20 vol.-% ein H<sub>2</sub>-Partialdruck von 20 bar vorlag. Somit konnten die Gasflaschen bei einem anvisierten Druck im Reaktor von 100 bar nur bis zu einem Restdruck von 100 bar betrieben werden. Wegen der Druckverluste in den Rohren und Gasarmaturen der Flaschenstation bis zum Versuchsstand war dieser Restdruck real etwas höher.

Unter der Annahme, dass ein Versuch 30 Minuten lang bei einem maximalen Norm-Volumenstrom von 750 l h<sup>-1</sup> durchgeführt werden sollte, wären ca. 6 Versuche mit einer Gasflasche möglich, bis der Druck von 150 bis auf 100 bar abgebaut wäre. In

<sup>11</sup> Hier wird davon ausgegangen, dass die Angaben in mol.-% den Angaben in vol.-% entsprechen, obwohl die einzelnen Gase natürlich keine idealen Gase sind.

der Praxis könnten vermutlich nur 5 Versuche durchgeführt werden, bevor ein Flaschenwechsel erfolgen müsste.

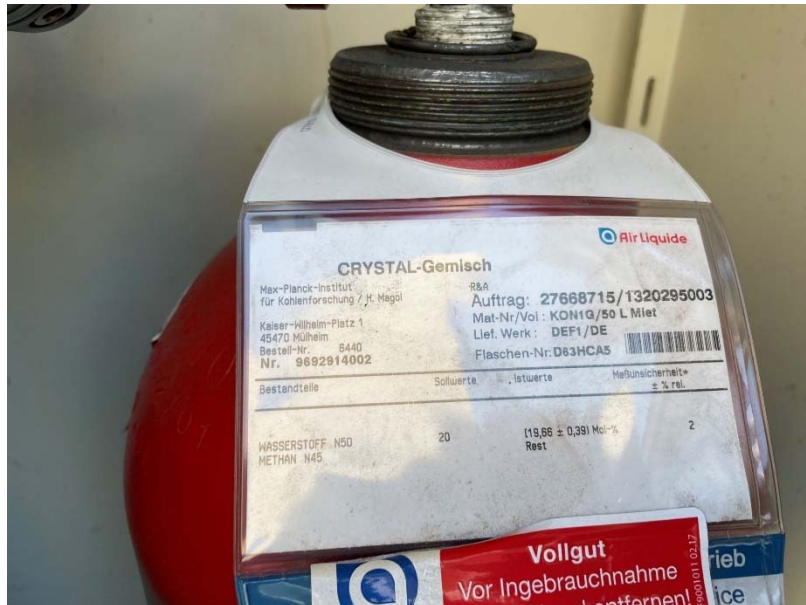


Abbildung 9.3.3 Spezifikations-Etikett von Gasmischung 1 (Vorderseite).

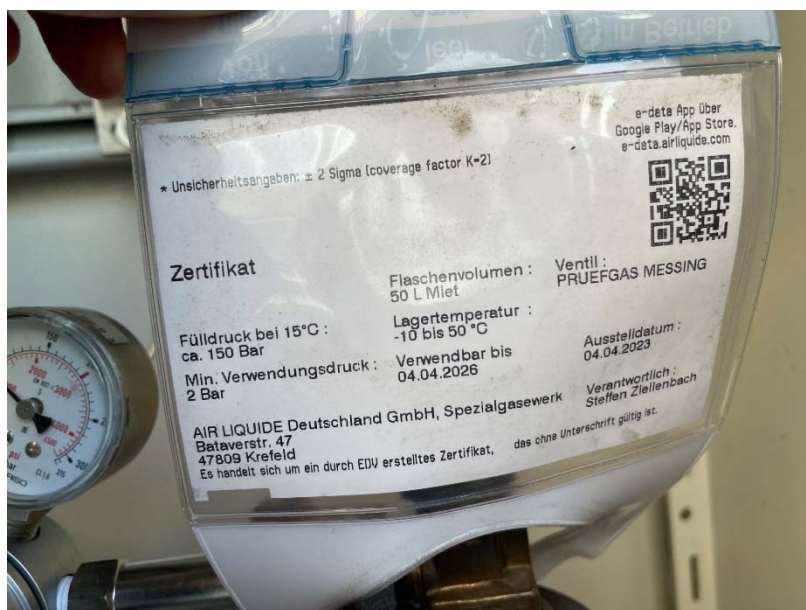
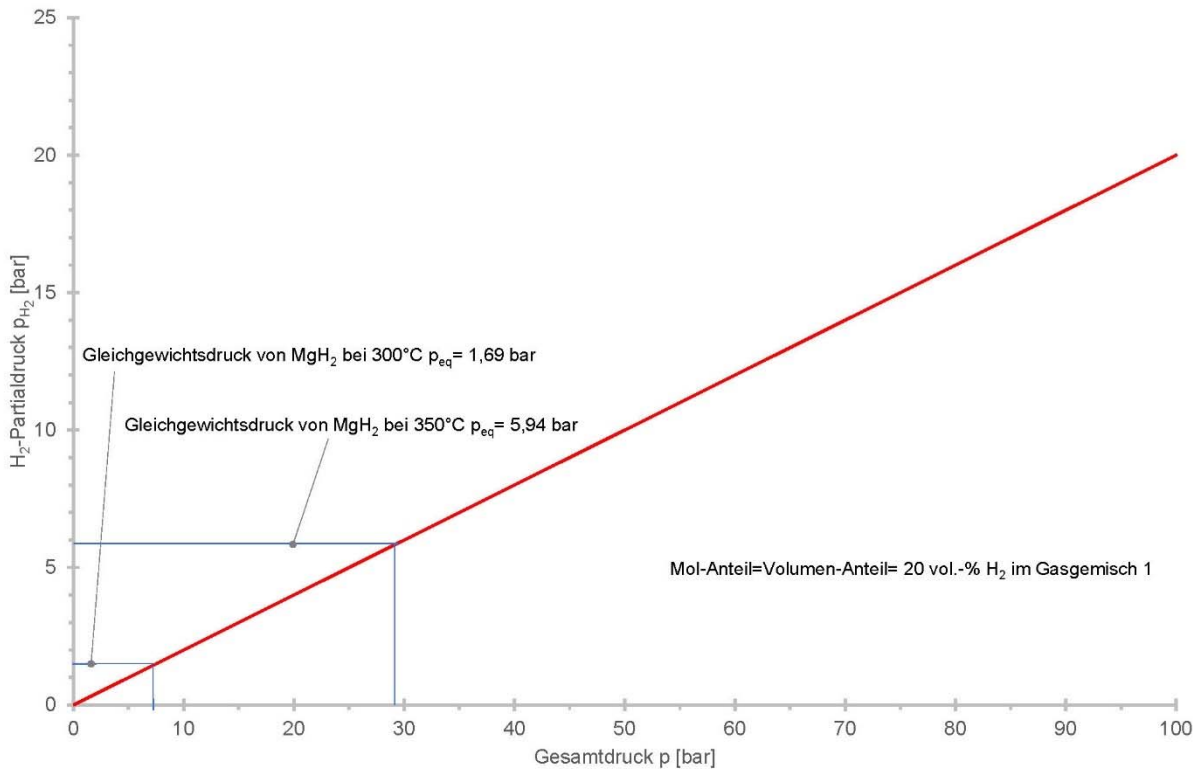


Abbildung 9.3.4 Spezifikations-Etikett von Gasmischung 1 (Rückseite).

Deswegen wurde überlegt auch Versuche unterhalb von 100 bar Gesamtdruck zu fahren, um den Gasverbrauch zu reduzieren und um zu prüfen, wie die Gastrennleistung bei niedrigeren Drücken stattfindet. Experimente mit dem maximal geplanten Volumenstrom von  $750 \text{ l h}^{-1}$  wurden nicht durchgeführt, da die  $\text{H}_2$ -Abtrennleistung bei diesen Gasströmen niedriger war als bei etwas niedrigeren Volumenströmen.

In Abbildung 9.3.5 ist die Abhängigkeit des  $\text{H}_2$ -Partialdruckes vom Gesamtdruck bei 20 vol.-%  $\text{H}_2$  im Gasmischung 1 dargestellt.



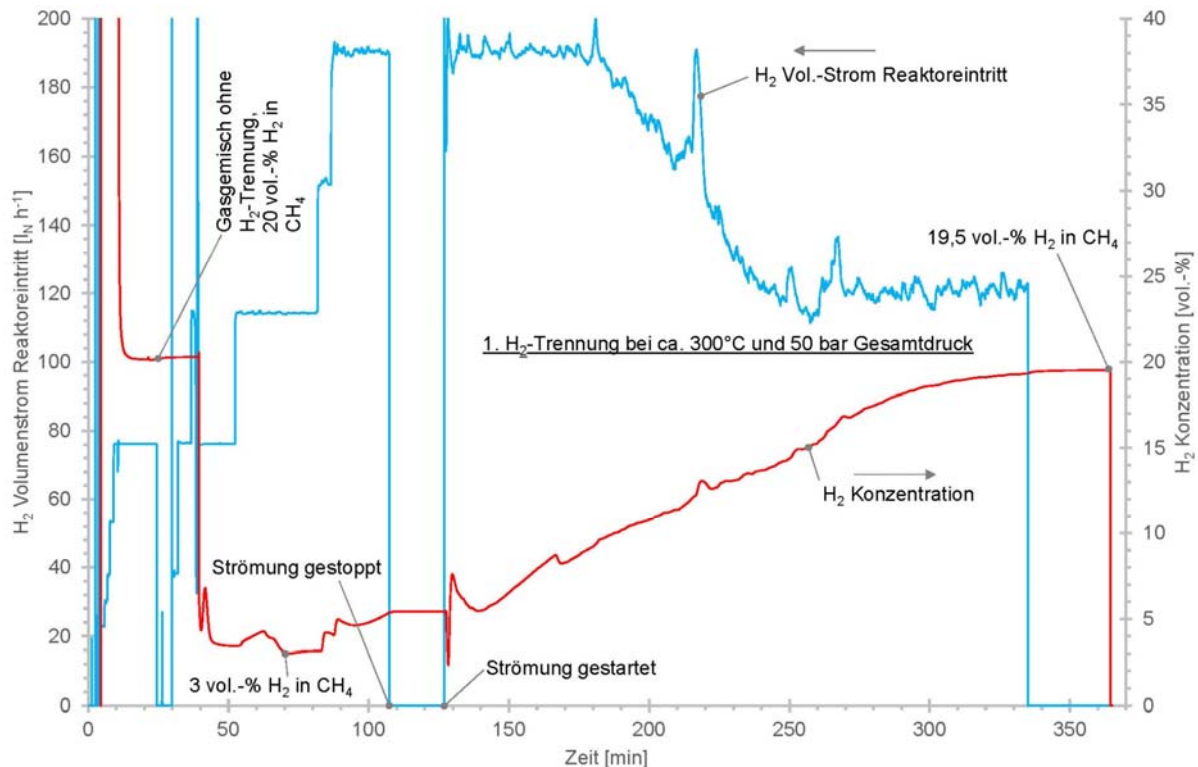
**Abbildung 9.3.5** H<sub>2</sub>-Partialdruck im Gasgemisch 1 in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei 20 vol.-% H<sub>2</sub> im Gasgemisch.

Außerdem sind im Diagramm die berechneten Gleichgewichtsdrücke [REI00] bei Temperaturen von 300°C (1,69 bar) und 350°C (5,94 bar) eingetragen. Damit die Hydrierung bei diesen Temperaturen stattfinden kann, muss der Partialdruck von Wasserstoff höher als der vorliegende Gleichgewichtsdruck sein, d.h. bei 300°C muss der Gesamtdruck höher als 8,5 bar sein und bei einer Hydriertemperatur von 350°C muss der Gesamtdruck höher als 30 bar sein. Damit ist es theoretisch möglich eine Hydrierung unterhalb eines Partialdrucks von 20 bar bei diesen Temperaturen durchzuführen.

Die ersten H<sub>2</sub>-Abtrennversuche wurden bei Drücken von 50 bar und 75 bar durchgeführt. Erst nachdem damit Erfahrungen mit der Bedienung der gesamten Anlage einschließlich der Gasanalysatoren und des Vordruckreglers gemacht waren, wurden Drücke von 100 bar eingestellt.

### 9.3.1 Reaktor 1

In Abbildung 9.3.1.1 ist der erste Versuch zur H<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasgemisch 1 zu sehen. Im Diagramm ist die gemessene H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktor-Austritt (rote Kurve) sowie der H<sub>2</sub>-Volumenstrom im Reaktor-Eintritt (blaue Kurve) dargestellt. Am Anfang des Versuchs strömte das Gasgemisch durch den eingebauten Bypass direkt zum Gasanalyse-Gerät. Die Anzeige lag bei 20 vol.-% H<sub>2</sub> und entsprach damit der angegebenen Konzentration in der Gasflasche. In der 40. Minute wurde die Gasströmung von Bypass auf Reaktordurchströmung umgestellt. Der Volumenstrom trat zunächst in den Reaktor mit 75 l h<sup>-1</sup> ein und wurde schrittweise auf 115, 150 und 190 l h<sup>-1</sup> erhöht. Die H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktor-Austritt sank bis auf ca. 3 vol.-% und erhöhte sich dann im Laufe des Versuches bis auf wieder fast 20 vol.-% nach ca. 4,5 h.

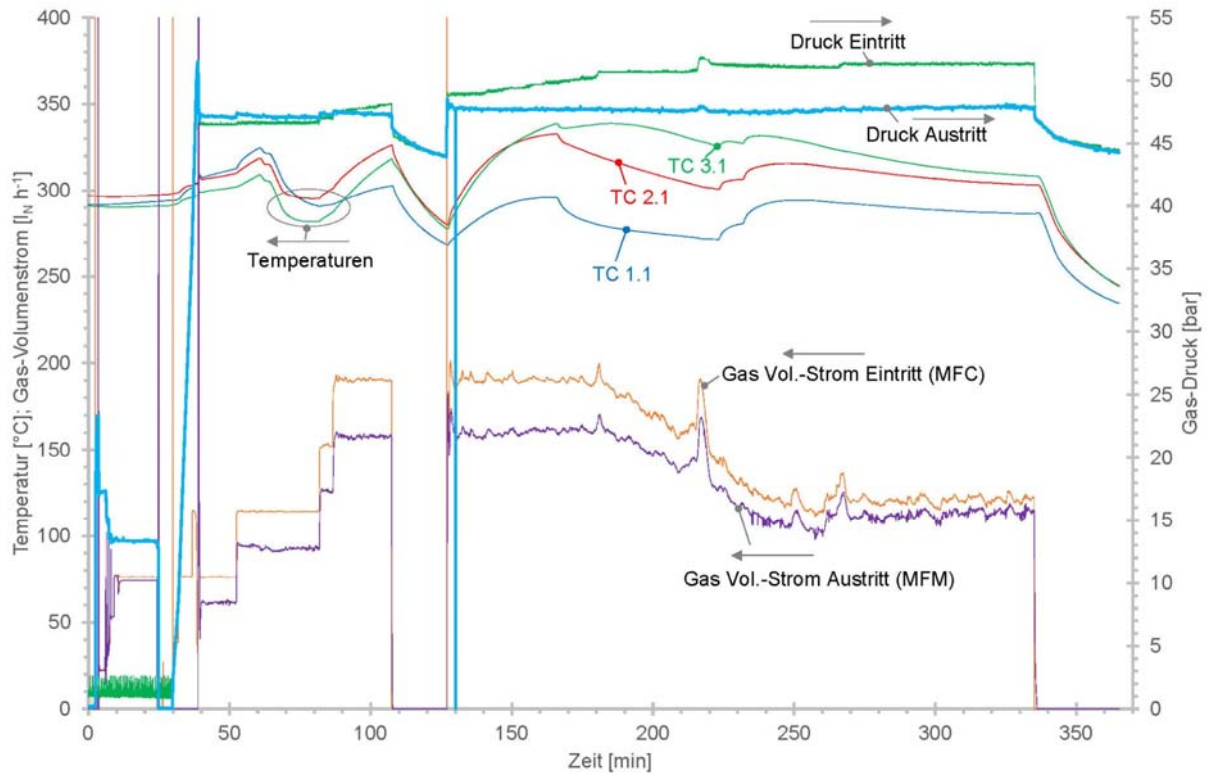


**Abbildung 9.3.1.1** Erste H<sub>2</sub>-Abtrennung im Reaktor 1. Die H<sub>2</sub>-Konzentration nimmt nach Sättigung des Magnesiums mit Wasserstoff wieder den ursprünglichen Wert von 20 vol.-% an.

Im Diagramm kann man sieht man, dass eine schnelle Absenkung der H<sub>2</sub>-Konzentration im Gasaustritt des Reaktors bis 3 vol.-% von H<sub>2</sub> stattfindet. Danach wurden verschiedene H<sub>2</sub>-Volumenströme getestet und es erfolgte eine langsame Zunahme der H<sub>2</sub>-Konzentration bis die ursprüngliche H<sub>2</sub>-Konzentration wieder erreicht war.

Abbildung 9.3.1.2 zeigt einen Überblick der Gas-Volumenströme im Reaktorein- und -austritt, die Gasdrücke im Reaktorein- und -austritt sowie drei Temperaturen im Reaktorkern. Der Volumenstrom im Reaktor-Austritt (MFM) folgte fast zeitgleich den Änderungen des Massenstromreglers (MFC). Im späteren Verlauf der Messung (ab der 128. Minute) nähern sich die Verläufe des Volumenstroms im Reaktor-Austritt und im Reaktor-Eintritt langsam an. Das ist ein Zeichen dafür, dass weniger Wasserstoff im Reaktor aufgenommen wird und das Magnesium mit der Zeit zum großen Teil zum MgH<sub>2</sub><sup>12</sup> umgesetzt wurde. Außerdem ist zu verzeichnen, dass beide Volumenströme ab der 180. Minute sinken. Dabei ist der Druck des Gasgemischs im Reaktor-Eingang leicht gegenüber dem im Reaktor-Austritt gestiegen. Diese abnehmenden Volumenströme sind auf einen steigenden Druckverlust durch die Volumengrößerung (durch die Magnesium-Hydrierung) von bis ca. 25% [SHE19]) zurückzuführen.

<sup>12</sup> Eine Annäherung des Volumenstroms im Reaktorausstritt an den Volumenstrom im Reaktoreintritt kann auch andere Gründe haben, wie z. B. eine Degradation von Mg oder eine Absenkung des H<sub>2</sub>-Partialdruckes unterhalb des Gleichgewichtsdrucks bei der vorherrschenden Temperatur der Schüttung.



**Abbildung 9.3.1.2** Gasvolumenströme im Reaktorein- und -austritt, Gasdrücke im Ein- und Austritt, sowie die Temperaturen im Reaktorkern im ersten H<sub>2</sub>-Separationsversuch des Reaktors 1.

Im Diagramm ist außerdem zu sehen, dass im Reaktor zuerst die Temperatur TC 1.1 im Reaktorkern in der obersten Ebene gestiegen ist (ca. 50. Minute). Danach kehrten sich die Temperatur-Verhältnisse um: Die höchsten Temperaturen wurden in der Ebene 2 (TC 2.1 in der 110. Minute) und dann in der Ebene 3 (TC 3.1 in der 160. Minute) registriert. Eine genauere Auflösung über alle Temperaturen im Reaktor 1 ist in Abbildung 9.3.1.3 zu sehen. Dort sind ebenfalls die Zeiten eingetragen, in denen eine Ein- oder Ausschaltung der Heizung stattfand. Die Temperaturverläufe folgen zügig dem Wärmeeintrag durch die Heizung- bzw. dem Wärmeabtrag bei ausgeschalteter Heizung über die Wärmeverluste an die Umgebung. Wie bereits oben beschreiben, ist die Heizschnur im Bereich der eingeführten Thermoelemente nicht gleichmäßig verlegt, so dass zu Beginn der Datenaufzeichnung, als noch kein Gas durch den Reaktor strömte, trotzdem ein Temperaturunterschied zwischen dem höchsten Temperaturwert von TC 2.1 und dem niedrigsten Wert von TC 1.3 von ca. 12 K herrschte. In diesem Fall liegt der mittlere Startwert der Temperatur bei ca. 290°C. Bei unveränderter Einstellung des Heizungsreglers ist deutlich zu erkennen, dass mit Einleitung des Gasmischs in den Reaktor eine deutliche Erhöhung der Temperaturen stattfand. Der Unterschied zwischen den Temperaturen im Reaktor wird im Laufe der Zeit ausgeprägter. Den niedrigsten Wert aller Temperaturen weist TC 1.3 in der obersten Ebene 1 an der Wand auf (vgl. Abbildung 9.2.1.9). Zu Beginn der Gasseparation ist der größte Unterschied der Temperaturen zwischen TC 1.1 und TC 1.3, also zwischen den Temperaturen in der obersten Ebene 1 zu verzeichnen ( $\Delta T = 20$  K in der 61. Minute). Es scheint so zu sein, dass bei der Strömung durch den Reaktor die Wärme eher mit der Strömung in axiale Durchströmungsrichtung dispergiert anstatt radial zu den Wänden hin. Grund dafür ist die relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit [ALB19] der Mg/MgH<sub>2</sub> Schüttung.

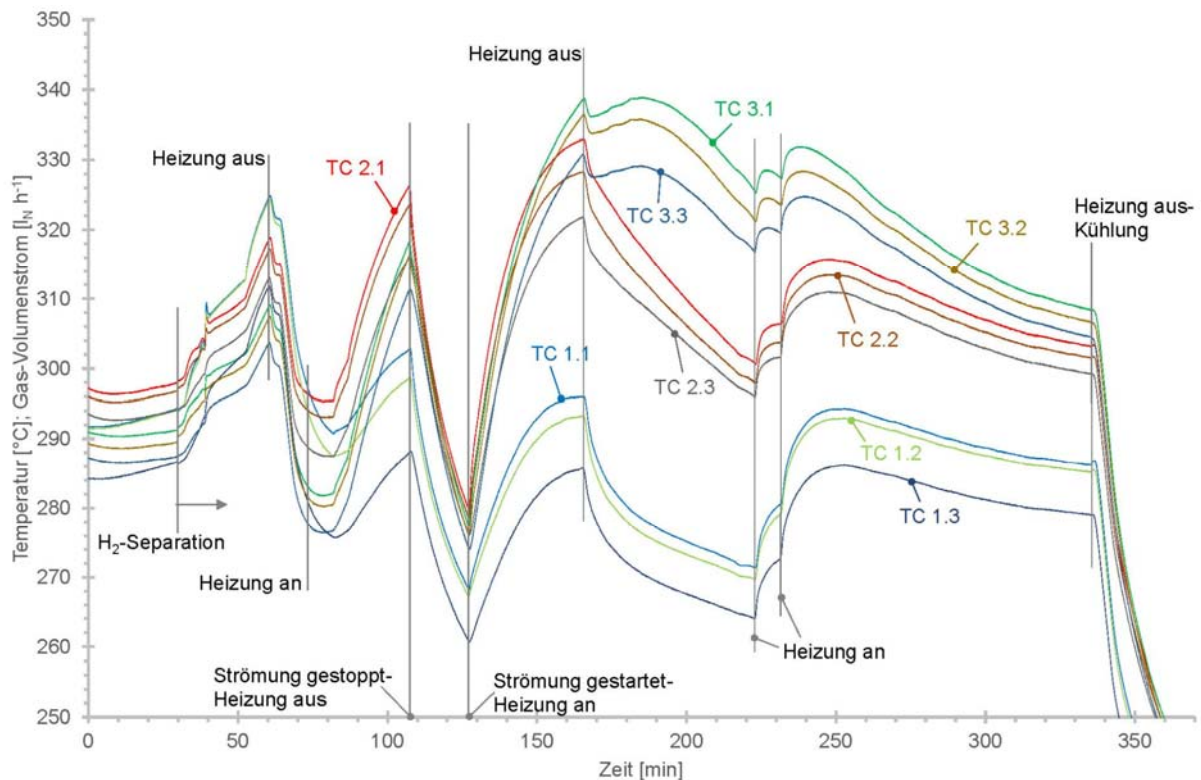


Abbildung 9.3.1.3 Verlauf der Temperaturen während der ersten H<sub>2</sub>-Abtrennung im Reaktor 1.

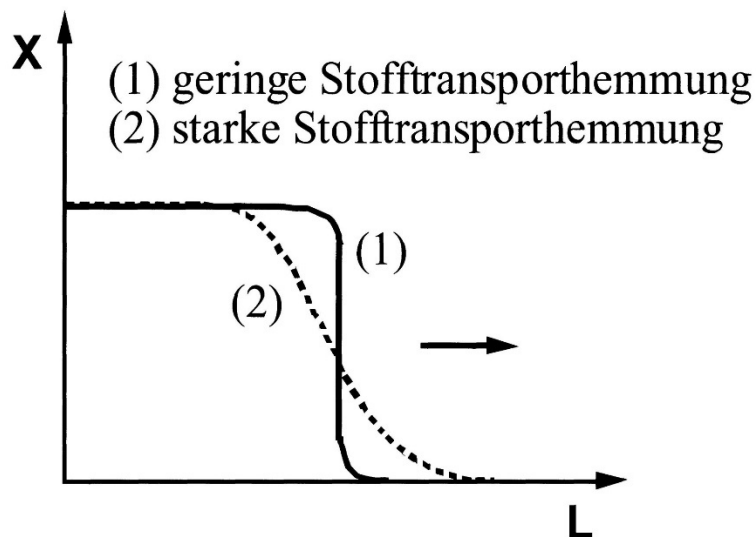


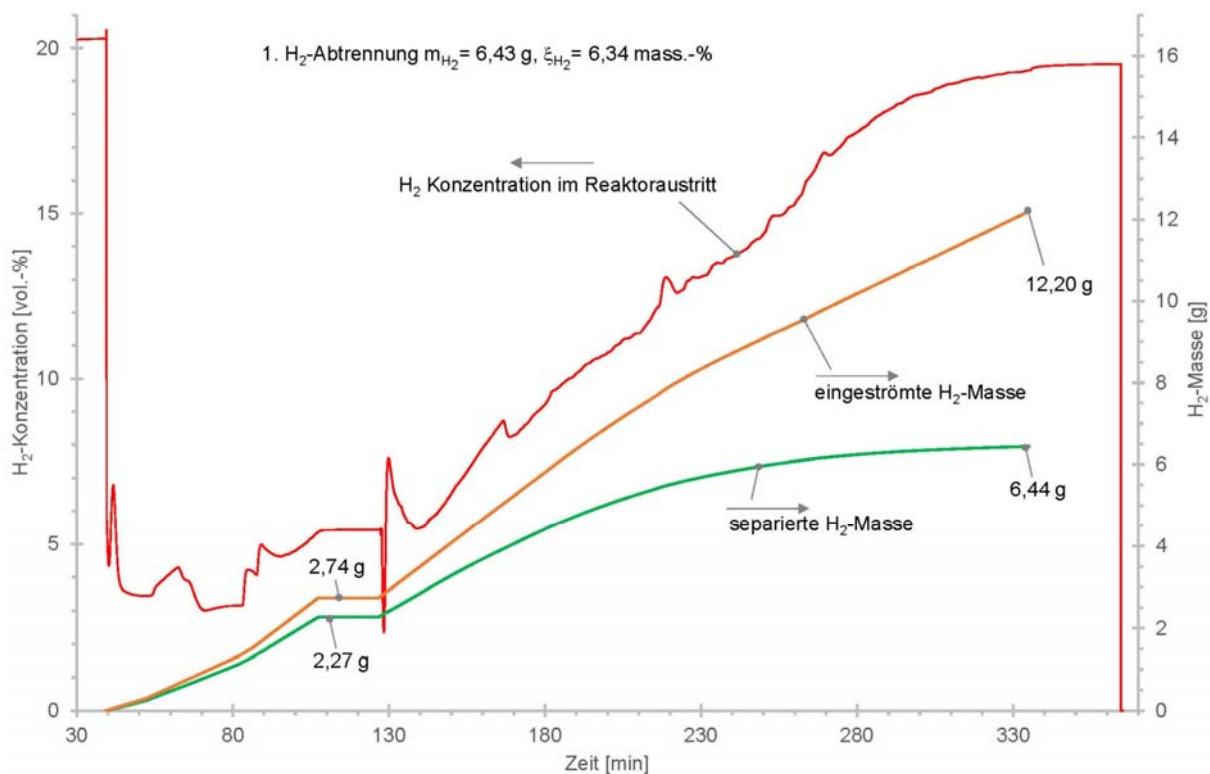
Abbildung 9.3.1.4 Vergleich von Kinetiken am Beispiel der Verteilung von Stoffkonzentrationen X entlang der Reaktorlänge L [BAT01].

Im Verlauf der Untersuchung werden die Temperaturunterschiede noch größer. Die Temperaturwerte der Ebene 1 sind prinzipiell am niedrigsten, während die Temperaturen der Ebene 3 die höchsten Werte aufweisen. Dort, in der Ebene 3 findet noch die Reaktion statt und zum Ende des Experiments laufen die Temperaturen der Ebene 2 und 3 zusammen. Es hat sich gezeigt, dass in diesem Fall, ähnlich der bekannten Verläufe in der Adsorptionstechnik, eine Reaktionsfront durch den Reaktor vom Eintritt bis zu Austritt wandert. Hier ist jedoch kein klassischer, langsamer

Durchbruch von Wasserstoff zu sehen. In Anlehnung an die Beschreibung der Prozesse in der Adsorptionstechnik ist in diesem Fall eine starke Stofftransporthemmung (kleine Diffusion und Stofftransportkoeffizienten), somit eine Verbreiterung der Masse-Transport-Zone und damit eine Abflachung der Reaktionsfront [BAT01] zu sehen. Bei der hier vorgestellten H<sub>2</sub>-Separation ist daher eher von einer langsamen Kinetik auszugehen (vgl. Abbildung 9.3.1.4, [BAT01]), wohingegen bei einer schnellen Kinetik mit einer scharfen Reaktionsfront, wie der Fall (1) in Abbildung 9.3.1.4, zu rechnen wäre.

In Abbildung 9.3.1.5 ist nochmals der Verlauf der H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktorausritt im ersten H<sub>2</sub>-Abtrennversuch dargestellt. Außerdem sind dort die kumulierte H<sub>2</sub>-Masse im Reaktor-Eintritt sowie die vom Magnesium aufgenommene, separierte H<sub>2</sub>-Masse dargestellt.

Das Diagramm verdeutlicht, dass eine Fortführung des H<sub>2</sub>-Separationsversuchs, bis die ursprüngliche H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktor-Eintritt erreicht ist, nicht sinnvoll ist, da die H<sub>2</sub>-Abtrennungsleistung schon lange davor immer weiter abnimmt. Während in der 110. Minute das Verhältnis der abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse zur eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse, also der Trennfaktor TF aus Gleichung 9.1.6,  $2,27/2,74 = 0,83$  beträgt, beträgt der TF zum Schluss des Experimentes in der 335. Minute  $6,44/12,20 = 0,53$ . Es muss also entschieden werden, wann der geeignete Zeitpunkt ist, die H<sub>2</sub>-Separation zu beenden.



**Abbildung 9.3.1.5** H<sub>2</sub>-Konzentration im Austritt des ersten Reaktors, sowie die ermittelte, eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse und die berechnete separierte und im Reaktor verbliebene H<sub>2</sub>-Masse<sup>13</sup>.

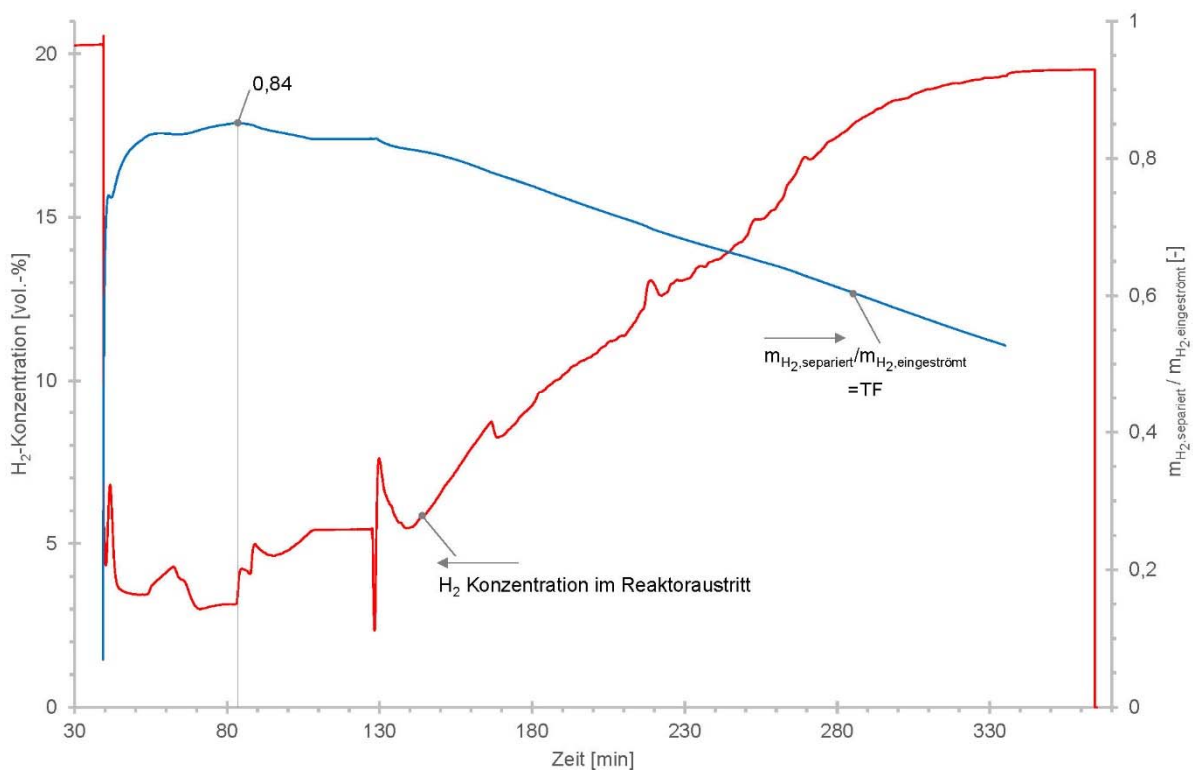
<sup>13</sup> In der Abbildung ist deswegen einmal eine Masse von 6,43 und dann eine Masse von 6,44 g genannt, weil von der Masse 6,44 g, die bis zum Ende der Öffnung von MFC aufgenommen wurde noch der Nachlauf der Zählung von H<sub>2</sub> am MFM von 0,01 g subtrahiert wurde.



In Abbildung 9.3.1.6 ist außer der H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktoraustritt auch das Massenverhältnis der abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse zur eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse, also der TF dargestellt. Der Verlauf des Trennfaktors hat in der 83. Minute ein Maximum. Nach seiner Überschreitung fällt TF nicht sofort stark ab, sondern weist einen flachen, abfallenden Verlauf auf. Aus diesem Grund könnte man z. B. eine Beendigung der H<sub>2</sub>-Separation nach der 130. Minute vornehmen. Zu diesem Zeitpunkt wäre die gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von MgH<sub>2</sub>  $\xi_{\text{H}_2} = 2,48$  mass.-%, was fast 40% der letztendlich erreichten gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von 6,34 mass.-% (vgl. Abbildung 9.3.1.5) entspräche, also 40% der maximalen Beladung.

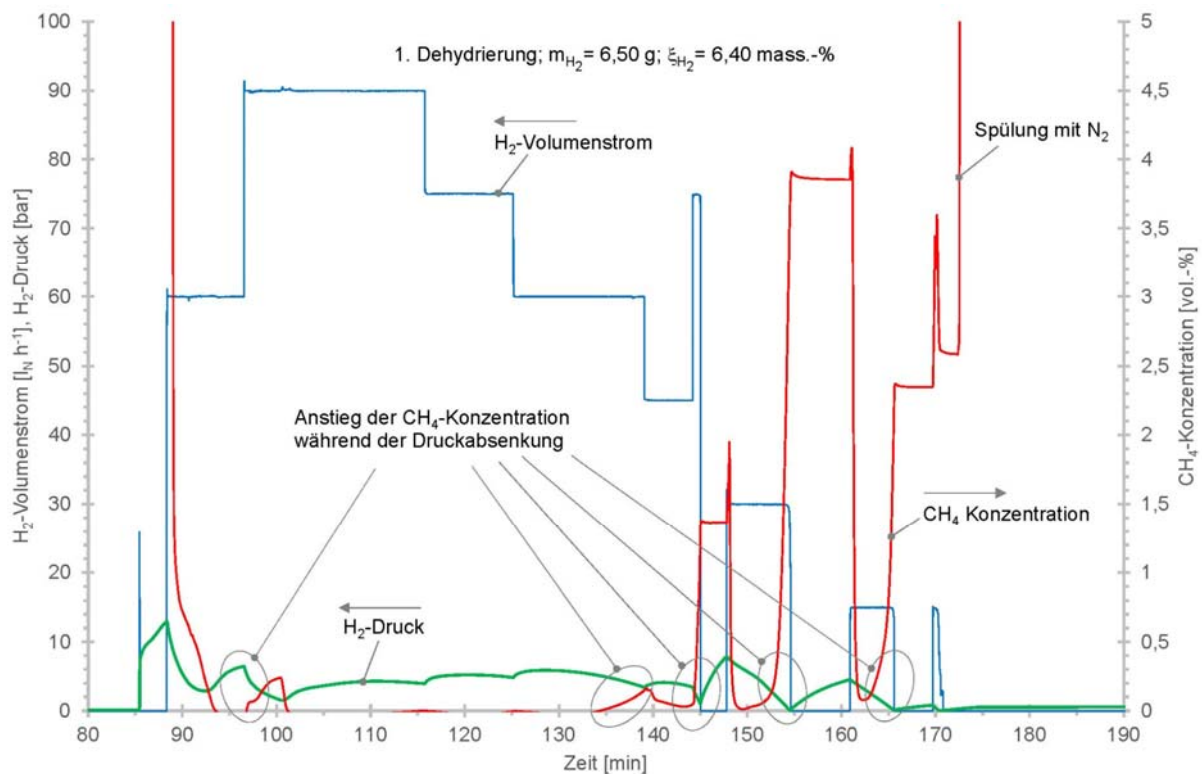
Die gesamte, eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse in den Reaktor betrug einschließlich des Druckaufbaus im leeren Reaktor bis zum Erreichen von 50 bar innerhalb des Reaktors (vgl. Abbildung 9.3.1.2) bis zum Schließen des Massenstromreglers MFC1 12,43 g<sup>14</sup>.

Nach der erfolgten ersten H<sub>2</sub>-Abtrennung im Reaktor 1 wurde das in Folge der H<sub>2</sub>-Aufnahme entstandene Magnesiumhydrid dehydriert. Der Verlauf der Dehydrierung ist in Abbildung 9.3.1.7 zu sehen.



**Abbildung 9.3.1.6** H<sub>2</sub>-Konzentration im Austritt von Reaktor 1, sowie das Massenverhältnis der abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse zur eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse.

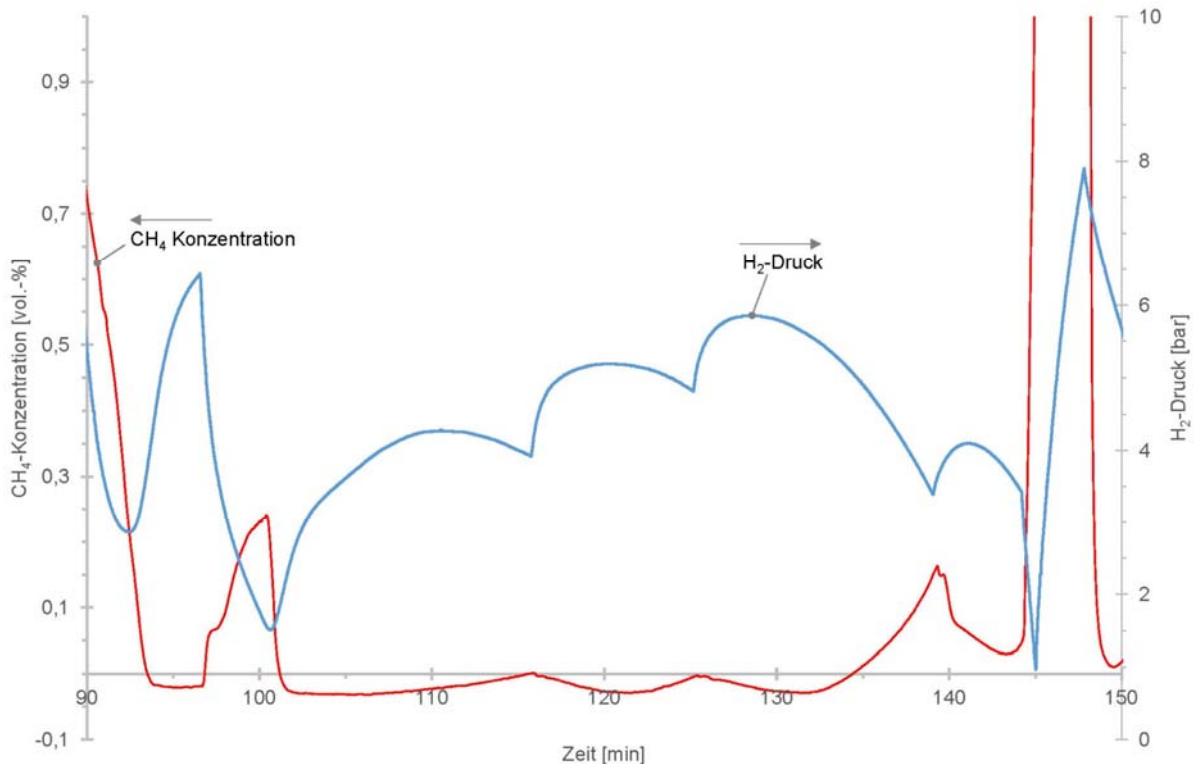
<sup>14</sup> Die hier genannte H<sub>2</sub>-Masse von 12,43 g ist höher als die in Abbildung 9.3.1.5 genannte H<sub>2</sub>-Masse von 12,20 g, weil letzterer Wert bei der H<sub>2</sub>-Separation ohne Berücksichtigung des Druckaufbaus bis auf 50 bar ermittelt wurde.



**Abbildung 9.3.1.7** Die auf die 1. H<sub>2</sub>-Abtrennung folgende Dehydrierung mit dem H<sub>2</sub>-Volumenstrom, H<sub>2</sub>-Druck und dem Verlauf der CH<sub>4</sub>-Konzentration im Reaktoraustritt.

Die Dehydrierung ist in dem Diagramm ab der 80. Minute dargestellt, mit den Verläufen des H<sub>2</sub>-Volumenstroms (blau), des H<sub>2</sub>-Drucks (grün) und der CH<sub>4</sub>-Konzentration (rot) im Abgas. Die anfängliche Zeit, in der der Reaktor vom vorangegangenen Druckaufbau entlastet wurde, ist nicht dargestellt. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration wurde im Abgasstrom während der Dehydrierung gemessen, um zu prüfen, ob das Methan während der H<sub>2</sub>-Abtrennung auch von Magnesium aufgenommen wurde, durch z.B. Adsorption. Im Verlauf der CH<sub>4</sub>-Konzentration (rote Kurve) ist nach dem Öffnen des Massenstromreglers für das Gasgemisch in der 88. Minute ein deutlicher Abfall der CH<sub>4</sub>-Konzentration zu sehen. Zu diesem Zeitpunkt begann die Aufnahme des Wasserstoffs aus dem Gasgemisch. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration sank bis auf 0 vol.-%.

Es konnte immer beobachtet werden, dass bei einem sinkenden Druck hinter dem Reaktor gegen Ende des Versuchs eine Erhöhung der CH<sub>4</sub>-Konzentration angezeigt wurde. Es konnte jedoch keine Erklärung gefunden werden, warum durch die Schüttung eventuell „gefangenes“ Methan gerade zum Versuche aus der Schüttung entweichen sollte. Durch die Arbeiten am MPI wurde gezeigt, dass CH<sub>4</sub> durch das eingesetzte Pulver aufgenommen werden kann, jedoch konnte keine eindeutige Erklärung abgegeben werden, da während mancher Batch-Versuche CH<sub>4</sub> im Abgas gemessen wurde, obwohl die Rohrleitungen mit Wasserstoff gespült wurden und es keinen Anlass für jegliche Methan-Quellen gab. Im Fall der durchströmten Reaktoren wurde eher erwartet, dass bei Druckanstieg am Beginn der Dehydrierung das Methan zum Vorschein hätte kommen sollen, und nicht erst am Ende (vgl. das obige Diagramm).



**Abbildung 9.3.1.8** Ausschnitt des Verlaufs der CH<sub>4</sub>-Konzentration und des H<sub>2</sub>-Drucks während der ersten Dehydrierung nach H<sub>2</sub>-Separation im Reaktor 1.

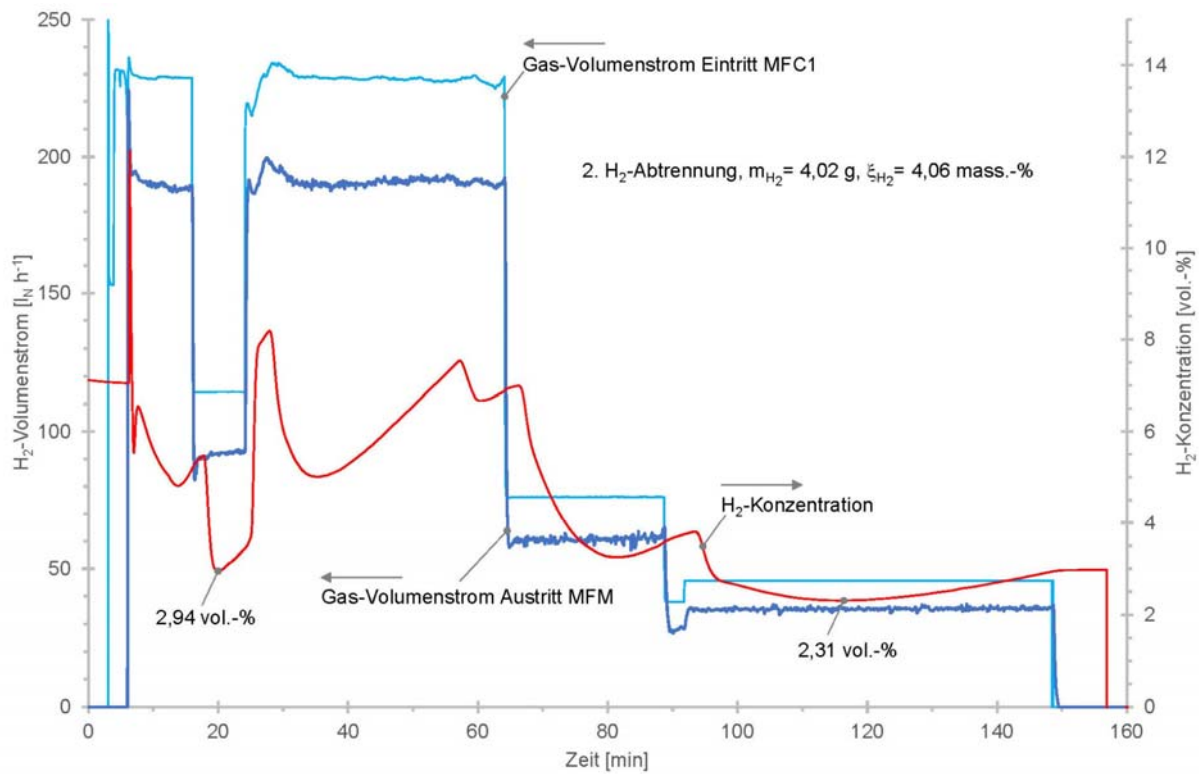
In Abbildung 9.3.1.8 ist der Verlauf der CH<sub>4</sub>-Konzentration und des H<sub>2</sub>-Drucks im Zeitabschnitt zwischen der 90. und der 150. Minute genauer dargestellt. Dort ist zu sehen, dass die Anzeige der CH<sub>4</sub>-Konzentration unterhalb von 0 vol.-% fällt. Es ist ebenfalls festzustellen, dass die CH<sub>4</sub>-Konzentration bei steigendem H<sub>2</sub>-Druck fällt. Die Änderung des H<sub>2</sub>-Drucks ist in diesem Zeitabschnitt durch die Änderung des H<sub>2</sub>-Volumenstroms bedingt (s. Abbildung 9.3.1.7). Es wird davon ausgegangen, dass der dehydrierte Wasserstoff relativ rein ist. Eine zusätzliche Gasanalyse mit genaueren Methoden konnte auf Grund der Nichtverfügbarkeit entsprechender Geräte jedoch nicht durchgeführt werden.

Im weiteren Verlauf der Messungen wurden vor den Dehydriermessungen Wasserstoff und Argon eingesetzt, um den Reaktor bei niedrigen Temperaturen zu spülen. Damit sollte verhindert werden, dass sich nach der Druckentlastung noch CH<sub>4</sub> in den Poren der Schüttung befindet.

In diesem Dehydrierversuch wurden 6,50 g H<sub>2</sub> freigesetzt, was einer gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherichte von 6,40 mass.-% entspricht. Der H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsfaktor RG nach Gleichung 9.1.7 beträgt  $RG = 52,25\%$ . Je stärker die beiden Kurven für die aufgenommene und eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse voneinander abweichen, umso kleiner wird RG. Eine weitere Bedingung für einen hohen RG-Wert ist, dass die aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse weitestgehend vollständig mittels Dehydrierung wiedergewonnen wird. In diesem Fall wurden 6,43 g Wasserstoff aufgenommen und 6,50 g H<sub>2</sub> freigesetzt. Die Gründe, warum oft scheinbar mehr Wasserstoff in Folge der Dehydrierung gewonnen werden konnte als im erfassten aufgenommenen H<sub>2</sub>, wurden im Abschnitt 9.1 beschrieben.

Im Folgenden werden weitere Experimente beschrieben, deren Ziel es war die Trennungs- und den Rückgewinnungs-Faktoren TF und RG zu verbessern.

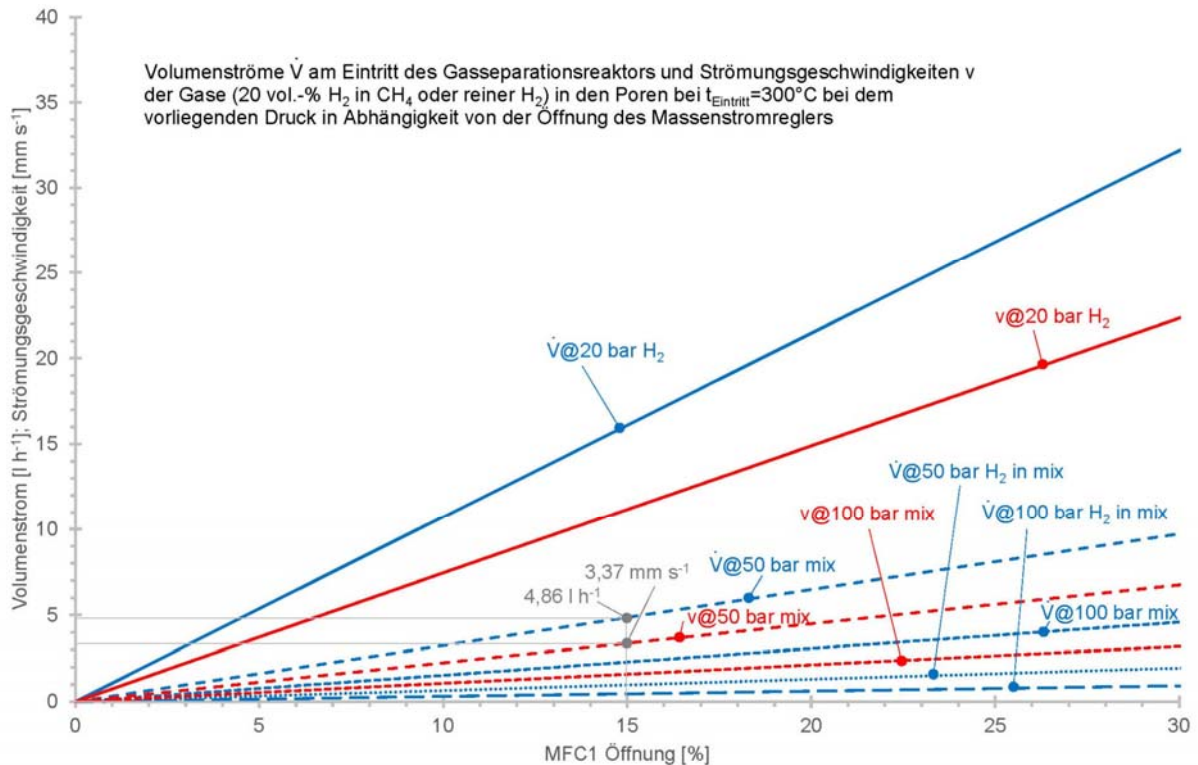
Während der zweiten H<sub>2</sub>-Abtrennung wurde der Volumenstrom des Gasgemisches wiederum bei 50 bar Gasdruck am Eintritt des Reaktors variiert. Die Anfangstemperatur lag ebenfalls wie bei dem ersten Versuch bei ca. 300°C.



**Abbildung 9.3.1.9** H<sub>2</sub>-Konzentration und die Gas-Volumenströme am Reaktor-Eintritt und -Austritt während der zweiten H<sub>2</sub>-Abtrennung.

Die Volumenströme, die mittels MFC1 am Reaktor-Eintritt eingestellt wurden, betragen 229, 114, 76 und zum Schluss 45 l h<sup>-1</sup>. Die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktoraustritt betrug 2,31 vol.-%. Bei höheren Gasvolumenströmen im Bereich von 230 l h<sup>-1</sup> stiegen die H<sub>2</sub>-Konzentrationen im Austritt, während sie bei niedrigeren Volumenströmen sanken. Die Erwartung, dass durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit eine Verbesserung des Stoffübergangs-Koeffizienten (vgl. Sh-Zahl in [BAT01]) und damit eine Verringerung der H<sub>2</sub>-Konzentration am Reaktorausgang erreicht wird, bestätigte sich nicht. Es wurde festgestellt, dass auch bei höheren Drücken von 75 und 100 bar, Gasvolumenströme am Anfang der H<sub>2</sub>-Separation von bis zu 150 l h<sup>-1</sup> für diesen Reaktor vorteilhaft waren.

In Abbildung 9.3.1.10 sind die realen Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten vom Gasgemisch und Wasserstoff bei dem vorliegenden Gasdruck in Abhängigkeit von der Öffnungsstellung des Massenstromreglers MFC1 dargestellt.



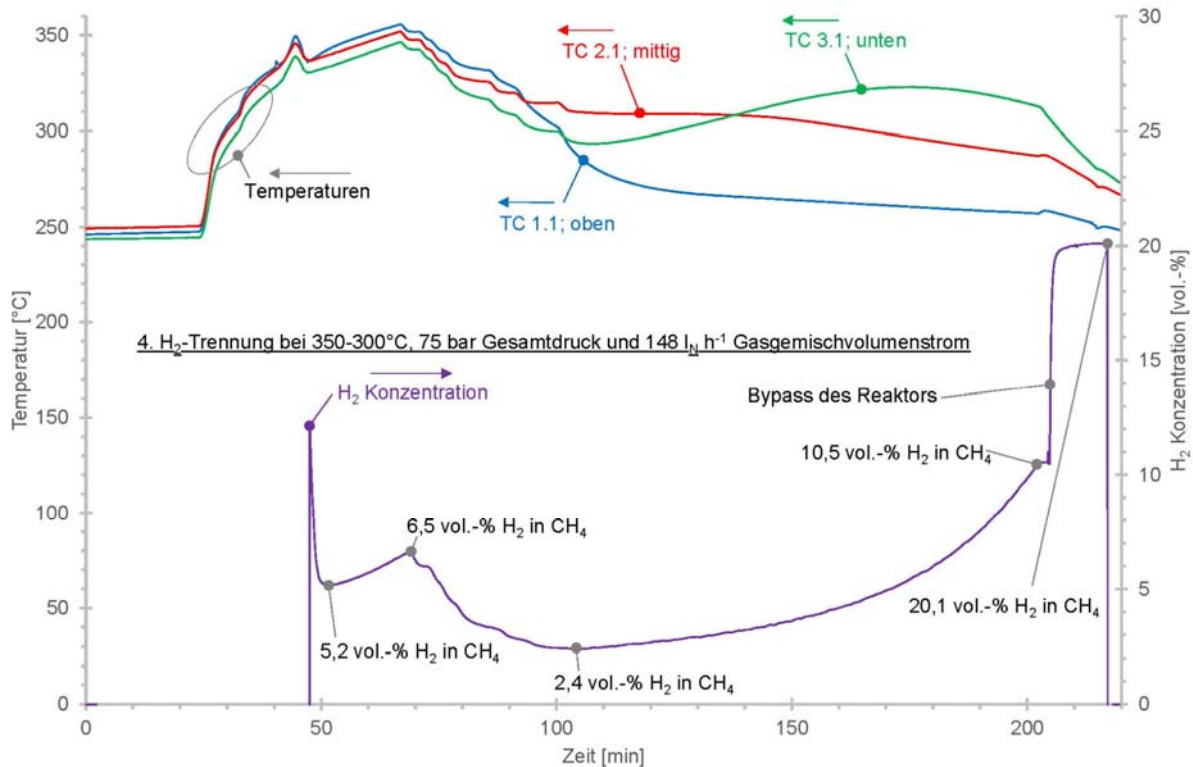
**Abbildung 9.3.1.10** Reale Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten von Gasgemisch und Wasserstoff bei verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Öffnungsstellung des Massenstromreglers MFC1.

Im Diagramm sind auf der Abszisse die Öffnungsstellungen des Massenstromreglers MFC1 bis 30% dargestellt. Betrachtet man z.B. ein Experiment mit einem Normvolumenstrom von 114 l h<sup>-1</sup> (s. Abbildung 9.3.1.9 in der ca. 20. Minute), bei der eine H<sub>2</sub>-Konzentration von 2,94 vol.-% gemessen wurde, dann entspricht das einer Öffnung des MFC1 von 15%. In der Abbildung 9.3.1.10 kann dann bei 15% der „MFC1 Öffnung“ ein realer Volumenstrom von 4,86 l h<sup>-1</sup> vor der Schüttung und eine Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung von 3,37 mm s<sup>-1</sup> abgelesen werden. Man sieht auch, dass bei höheren Drücken und gleichen Öffnungen des Massenstromreglers kleinere Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten erwartet werden. Deswegen werden bei einem höheren Druck von 100 bar Normvolumenströme von ca. 145 l h<sup>-1</sup> d.h. bei einer MFC1 Öffnung von 20% realisiert, um ähnliche realen Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten zu erzielen. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Wasserstoff und gleicher Öffnung des Regelventils viel höhere Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. In Abbildung 9.3.1.9 ist zu sehen, dass die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration von 2,31 vol.-% bei einem Normvolumenstrom des Gasgemisches von ca. 45 l h<sup>-1</sup> erreicht wurde. Das entspricht einem realen Volumenstrom von 2,0 l h<sup>-1</sup> und einer Porengeschwindigkeit von 1,4 mm s<sup>-1</sup>. Die relativ niedrigen Werte lassen auf eine geringe Reaktionskinetik schließen.

Bei der nachfolgenden Dehydrierung (Nr.2) wurden 4,14 g H<sub>2</sub> freigesetzt und damit eine gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von 4,18 mass.-% erreicht. In Verbindung mit der abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse von 4,02 g ergibt sich ein Trennungsfaktor TF von 0,78 und ein H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrad RG von 0,78. Im Vergleich zur vorherigen H<sub>2</sub>-

Separation, in der sowohl der Trennungsfaktor als auch der H<sub>2</sub> Rückgewinnungsgrad leicht über 50% lagen, wurden hier also deutlich höhere Werte erreicht.

In einem weiteren H<sub>2</sub>-Abtrennungsversuch (in der 4. Wasserstoff-Separation) wurde die Reaktion bei 75 bar Druck des Gasgemischs und einer anfänglichen Reaktionstemperatur von ca. 350°C durchgeführt. Der Verlauf der drei Temperaturen im Kern des Reaktors sowie die H<sub>2</sub>-Konzentration am Reaktorende sind in Abbildung 9.3.1.11 dargestellt.



**Abbildung 9.3.1.11** Drei Temperaturen im Reaktorkern und die H<sub>2</sub>-Konzentration während des vierten H<sub>2</sub>-Abtrennungsversuches.

**Tabelle 9.3.1.1** Zusammenfassung der H<sub>2</sub>-Separationsversuche im ersten Reaktor: Gravimetrische H<sub>2</sub>-Speicherdichten während der H<sub>2</sub>-Separation und der Dehydrierung, Trennfaktoren, H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrade, Gasgemischdruck und die niedrigste gemessenen H<sub>2</sub>-Konzentration am Reaktor-Austritt.

Nr.:	$\xi_{\text{H}_2,\text{sep}}$ [mass.-%]	$\xi_{\text{H}_2,\text{deh}}$ [mass.-%]	TF [-]	RG [-]	$p_{\text{H}_2\text{sep}}$ [bar]	$x_{\text{H}_2}$ [vol.-%]
1	6,34	6,40	0,53	0,52	50	3,00
2	4,06	4,18	0,78	0,78	50	2,31
3	-	-	-	-	75	-
4	5,59	5,69	0,81	0,79	75	2,41
5	5,00	5,35	0,91	0,91	100	1,18
6	3,07	3,45	0,91	0,92	100	1,29
7	4,78	5,07	0,88	0,87	<100	1,25
8	5,33	5,61	0,81	0,81	<100	1,11

Hier lag - bei einem höheren Reaktionsdruck von 75 bar - der Gas-Volumenstrom am Eintritt des Reaktors bei durchgehend  $148 \text{ l h}^{-1}$ . Hervorzuheben ist, dass bei einer höheren Anfangstemperatur die  $\text{H}_2$ -Konzentration relativ hoch ist und bei einer Absenkung der Temperatur die  $\text{H}_2$ -Konzentration ebenfalls gesunken ist. Außerdem ist in dem obigen Diagramm deutlich zu sehen, dass von den drei dargestellten Temperaturen die höchste Temperatur anfänglich die Temperatur TC 1.1 in der obersten, ersten Ebene war. Im Laufe der Zeit wurde dann die Temperatur TC 2.1 der mittleren, zweiten Ebene die Höchste. Zum Schluss war die Temperatur TC 3.1 die Höchste. Es wandert also, wie bereits vorhin beschrieben, eine Reaktionsfront von der obersten bis zu der untersten Schicht der Schüttung durch den Reaktor. In diesem Fall lag der Trennungsfaktor bei 0,79 und der  $\text{H}_2$  Rückgewinnungsgrad bei 0,81.

Eine Zusammenfassung der  $\text{H}_2$ -Separationsversuche im ersten Reaktor gibt die Tabelle 9.3.1.1 wieder.

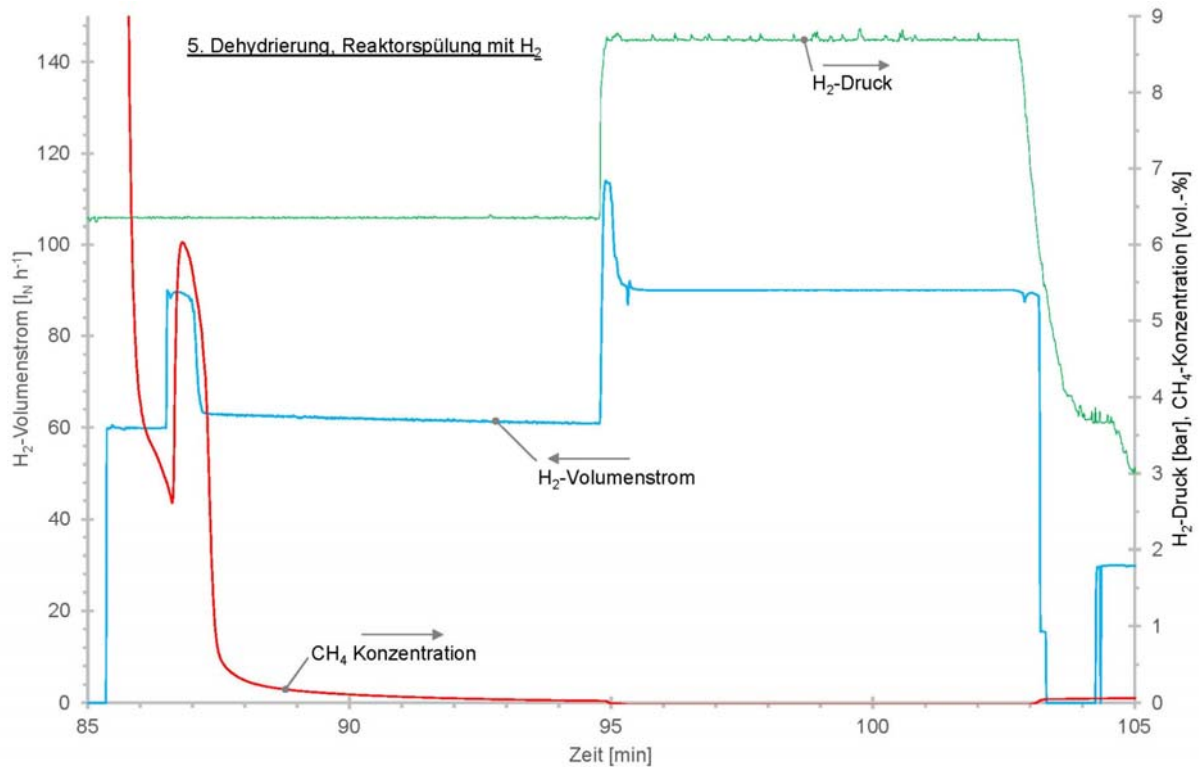
In dieser Tabelle kann bei allen Versuchen festgestellt werden, dass die ermittelten gravimetrischen  $\text{H}_2$ -Speicherdichten bei der  $\text{H}_2$ -Separation niedriger sind als bei den folgenden Dehydrierungen (eine Begründung dafür wurde im Abschnitt 9.1 diskutiert<sup>15</sup>). Außerdem sind die Trenngrade bei einem höheren Druck von 100 bar besser als bei den niedrigeren Drücken. Der Versuch Nr. 3 wurde nicht ausgewertet, weil es dort Probleme mit der Einstellung eines stabilen Volumenstroms am MFC1 gab.

Die niedrigste gemessene  $\text{H}_2$ -Konzentration im Austritt des ersten Reaktors lag bei 1,11 vol.-% im letzten, achten Versuch, bei Temperaturen zwischen 260 und 295°C. In diesem Versuch waren am Anfang relativ hohe Gasvolumenströme am Eintritt von  $430 \text{ l h}^{-1}$  realisiert. Bei diesem Volumenstrom lag die niedrigste  $\text{H}_2$ -Konzentration im Reaktorausstritt bei 3,64 vol.-%. Während des hohen Gasvolumenstroms stieg die Temperatur des Gases im Reaktorausstritt auf ca. 88°C, während die Temperatur hinter dem Gaskühler bei ca. 25°C lag. Der Gaskühler konnte also gut die Gastemperatur mit dem vorhandenen Thermostat reduzieren. Die Umwälzpumpe des Thermostaten lief bei allen Versuchen auf Stufe 6 (8 Stufen sind wählbar) und die Badtemperatur lag bei 25°C. Nach dem beendeten, letzten  $\text{H}_2$ -Separationsversuch (Nr. 8), wurde der Reaktor abgekühlt und der Druck bis auf ca. 25 bar reduziert. Danach wurde der zweite Reaktor mit Mg+Fe Pulver beladen und in den Versuchsstand integriert. Der zweite Reaktor wurde dann aktiviert und zunächst mit Wasserstoff und dann mit dem Gasgemisch gleicher Gaszusammensetzung wie im ersten Reaktor betrieben. Erst beim ersten Versuch mit wechselndem Betrieb beider Reaktoren wurde aus dem ersten Reaktor Wasserstoff freigesetzt (Dehydrierung), der während des achten  $\text{H}_2$ -Separationsversuches im ersten Reaktor aufgenommen wurde.

Bei den durchgeführten Dehydrierversuchen wurde der Reaktor auch mit Wasserstoff gespült bevor die Dehydrierung gestartet wurde (vierter und fünfter Versuch). Dazu wurde der Reaktor zuerst bis auf 145°C abgekühlt. Die Spülung des Reaktors mit Wasserstoff vor dem fünften Dehydrierversuch ist in Abbildung 9.3.1.12 zu sehen.

---

<sup>15</sup> Bei allen Dehydrierversuchen in Tabelle 9.3.1.1 waren die kompletten  $\text{H}_2$ -Freisetzungen berücksichtigt. Bei Drücken unterhalb von 1 bar ist die Genauigkeit des Massenstromreglers MFC2 jedoch unbekannt.



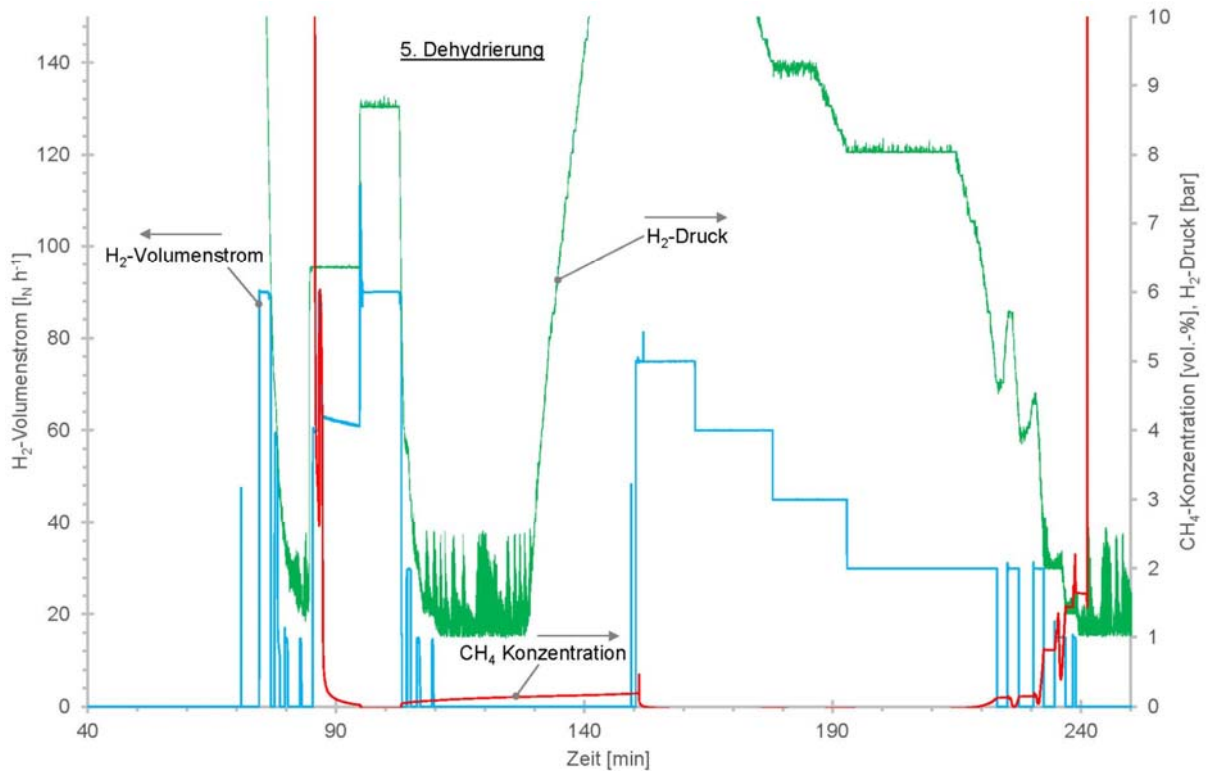
**Abbildung 9.3.1.12** Spülung des Reaktors vor der anschließenden Dehydrierung mit Wasserstoff (5. Dehydrierung).

Die CH<sub>4</sub>-Konzentration ist durch die rote Kurve dargestellt und es ist deutlich zu sehen, dass ab der 95. Minute kein Methan mehr gemessen wurde. Interessanterweise ist auch hier wieder nach der 103. Minute, als der Volumenstrom auf 0 reduziert und auch der H<sub>2</sub>-Druck verringert wurden, CH<sub>4</sub> mit einem relativ geringen Wert gemessen worden. Dieses Phänomen wurde bereits oben im Text diskutiert.

In Abbildung 9.3.1.13 ist der ganze 5. Dehydrierversuch dargestellt. In Fortsetzung der Beschreibung in Abbildung 9.3.1.12 ist ein Anstieg der CH<sub>4</sub>-Konzentration in der Zeit zwischen der 103. und der 150. Minute zu sehen, obwohl kein Volumenstrom zu verzeichnen war. In dieser Zeit wurde der Reaktor auf eine Temperatur <400°C gebracht und die Freisetzung von Wasserstoff begann. Während der Dehydrierung war wiederum kein Methan gemessen worden.

Erst zum Ende des Versuches in der 220. Minute, als der Druck im Reaktor sank stieg die CH<sub>4</sub>-Konzentration wieder an. Es stellt sich hier wieder die Frage, warum am Versuchsende CH<sub>4</sub> gemessen wurde, obwohl der Reaktor zuvor mit Wasserstoff gespült worden war und kein CH<sub>4</sub>, wie in Abbildung 9.3.1.12 dargestellt, vorhanden sein sollte. Diese Frage konnte in der Projektlaufzeit nicht beantwortet werden.



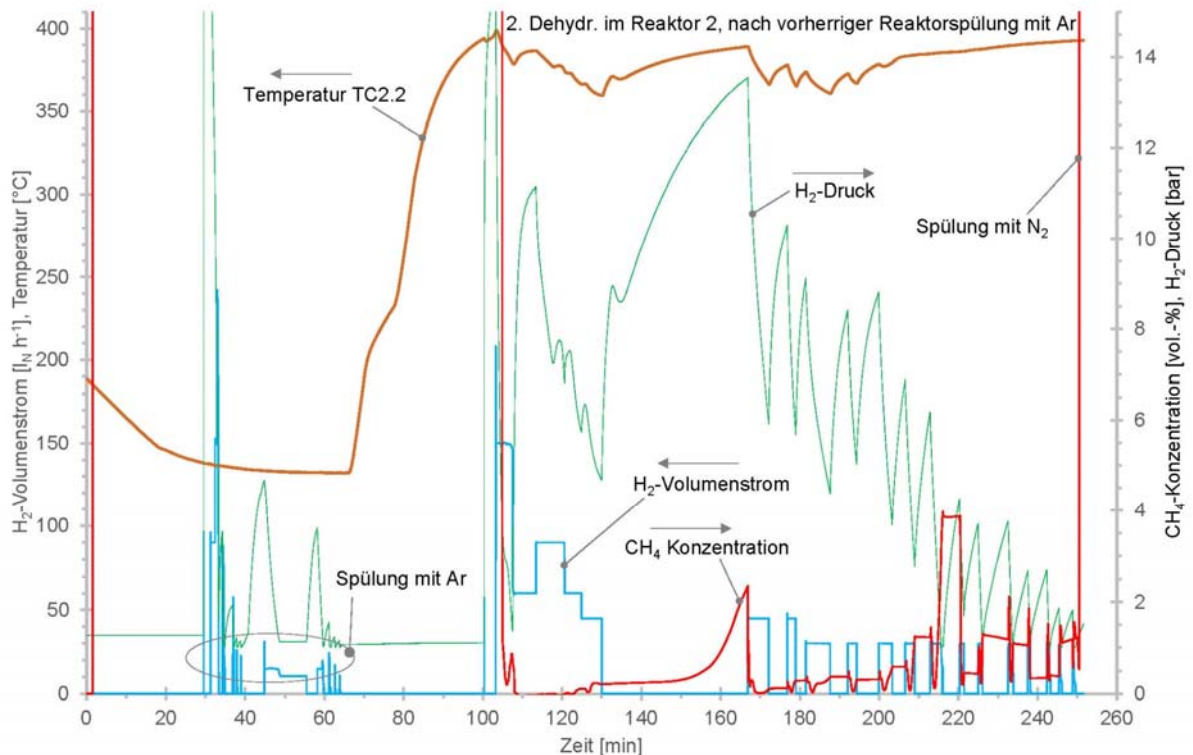


**Abbildung 9.3.1.13** H<sub>2</sub>-Volumenstrom, H<sub>2</sub>-Druck und die CH<sub>4</sub>-Konzentration während der fünften Dehydrierung.

### 9.3.2 Reaktor 2

Nach den Untersuchungen mit Wasserstoff im Reaktor 2 (s. Abschnitt 9.2.2), wurde der Reaktor mit Gasgemisch 1 betrieben. Auf Grund der fortgeschrittenen Projektzeit und den erfolgreichen Untersuchungen mit dem gleichen Gasgemisch im Reaktor 1 wurden hier nur drei Gasseparations- und drei anschließende Dehydrierversuche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deckten sich prinzipiell mit denen, die mit Reaktor 1 erzielt worden waren

Bei der zweiten Dehydrierung wurden jedoch verschiedene Parameter geändert, um deren eventuellen Einfluss auf die durch den Gasanalysator angezeigte CH<sub>4</sub>-Konzentration zu untersuchen. Der Versuch ist in Abbildung 9.3.2.1 zu sehen.



**Abbildung 9.3.2.1** Verlauf der  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Reaktor-Austritt in Abhängigkeit der Änderung des  $\text{H}_2$ -Volumenstroms bzw. des  $\text{H}_2$ -Drucks während der zweiten Dehydrierung im Reaktor 2.

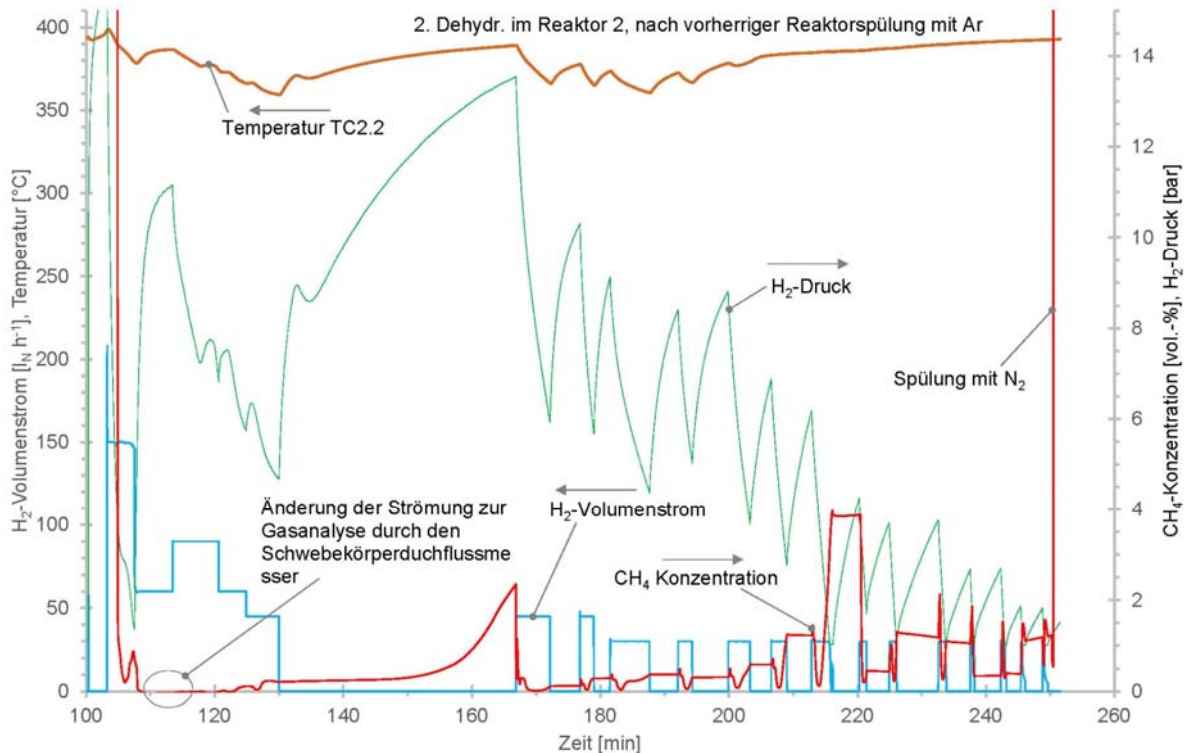
Vor der Dehydrierung wurde der Reaktor bei einer Temperatur von ca.  $145^\circ\text{C}$  mit Argon gespült. Der Vorteil der Spülung mit Argon ist, dass davon ausgegangen werden kann, dass Argon mit dem vorliegenden Pulver nicht reagiert. Der Nachteil ist, dass mit dem vorhandenen Gasanalysator nicht beobachtet werden kann, wann sich kein  $\text{CH}_4$  mehr im Austritt des Reaktors befindet.

Andererseits ist eine Spülung mit Wasserstoff von Vorteil, weil im Austritt sofort sichtbar wird, wenn kein  $\text{CH}_4$  mehr austritt. Der Nachteil der Spülung mit Wasserstoff ist, dass sogar bei den relativ niedrigen Temperaturen (wie z.B. in diesem Versuch  $145^\circ\text{C}$ ) nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Wasserstoff nicht umgesetztes Magnesium zusätzlich hydriert.

In der Abbildung ist nochmals deutlich zu sehen, dass bei einer Volumenstromerhöhung durch den MFC2 eine Druckabsenkung und eine simultane Erhöhung der  $\text{CH}_4$ -Konzentration stattfindet. Zum Anfang der Dehydrierung, also ab der 110. bis zu der 120. Minute, spielt ein höherer Volumenstrom und die Absenkung des Druckes noch keine große Rolle. In dem Zeitraum zwischen der 110. und der 115. Minute wurde außerdem noch der Volumenstrom von Wasserstoff zum Gasanalysator mittels eines Schwebekörperdurchflussmessers<sup>16</sup> zwischen 20 und  $80 \text{ l h}^{-1}$ <sup>17</sup> variiert. Diese Zeitspanne ist in Abbildung 9.3.2.2 dargestellt.

<sup>16</sup> Die aktuellen Werte des Schwebekörperdurchflussmessers wurden nicht geloggt.

<sup>17</sup> Nach Abbildung 9.1.1 kann das Gas hinter dem Reaktor zur Gasanalyse und zum Abluftkanal in einstellbaren Verhältnissen zueinander strömen.



**Abbildung 9.3.2.2** Verlauf der 2. Dehydrierung im Reaktor 2 nach der 100. Minute. Markierung des Zeitabschnitts, an dem eine Änderung des Volumenstromes zum Gasanalysator mittels des Schwebekörperdurchflussmessers vorgenommen wurde.

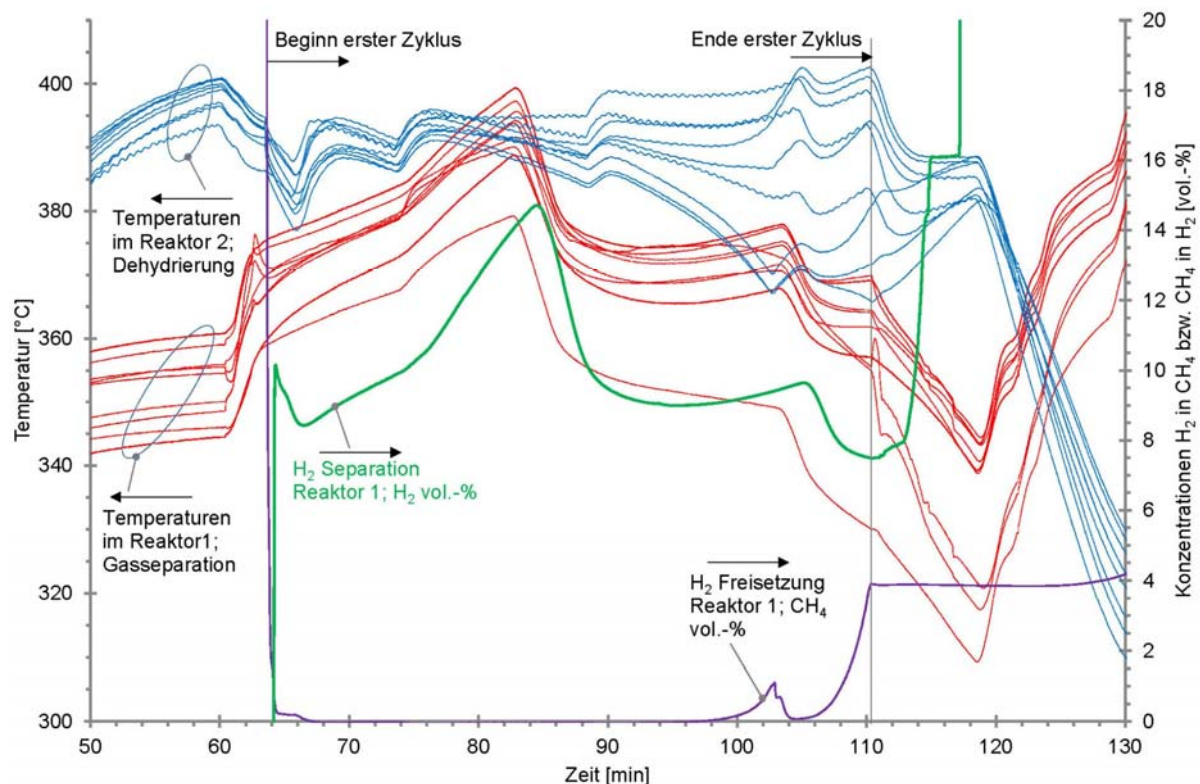
Es wurde festgestellt, dass die Veränderung des Gasflusses direkt vor dem Gasanalysegerät (in dem genannten Volumenstrombereich) die  $\text{CH}_4$ -Konzentration nicht beeinflusst. Der Druck vor dem Massenstromregler MFC2 war bis zur ca. 210. Minute konstant und sank dann entsprechend der aktuellen Druckabsenkung im Reaktor.

#### **9.4 Parallelbetrieb von Reaktor 1 und 2**

Im weiteren Verlauf der Projektbearbeitung wurden beide Reaktoren gleichzeitig mit Gasmisch 1 betrieben. Während in einem der Reaktoren die  $\text{H}_2$ -Abtrennung durchgeführt wurde, wurde in dem anderen Reaktor die Dehydrierung vorgenommen. Beide Reaktoren wurden in diesem Projekt nicht thermisch miteinander gekoppelt. Der Gasseparations-Druck lag in allen Fällen etwas unterhalb von 100 bar. Es sollte untersucht werden, wieviel Zeit beide Reaktoren benötigen, um bei einem vollständigen Zyklus die  $\text{H}_2$ -Separation durchzuführen. Ein vollständiger Zyklus besteht dabei aus Reaktorvorwärmung, Reaktion ( $\text{H}_2$ -Abtrennung und simultane Dehydrierung), Abkühlung beider Reaktoren und Gasentlastung aus dem  $\text{H}_2$ -abtrennenden Reaktor. Außerdem sollten bei der manuellen Umschaltung beider Reaktoren Erfahrungen gesammelt werden, wie zukünftig eine automatische Betriebsweise durchgeführt werden kann. Es wurden an fünf Tagen Versuche mit der abwechselnder Betriebsweise durchgeführt. Am ersten Tag wurde eine simultane Untersuchung der Dehydrierung im ersten Reaktor (gehört zur Dehydrierung nach der letzten  $\text{H}_2$ -Abtrennung im Abschnitt 9.3.1) und der  $\text{H}_2$ -Separation im zweiten Reaktor vorgenommen. Am zweiten Tag wurden zwei Zyklen durchgeführt, beginnend mit der  $\text{H}_2$ -Separation im Reaktor 1 und der Dehydrierung im Reaktor 2. An diesem Tag wurde

erstmals die Umschaltung der beiden Reaktoren untersucht. Nachdem die H<sub>2</sub>-Abtrennung im ersten Reaktor abgeschlossen wurde, wurde Reaktor 1 abgekühlt und im abgekühlten Zustand strömte das verbliebene Gas nach der H<sub>2</sub>-Separation durch den Gasanalysator. Es wurde festgestellt, dass zum Schluss der Gasentlastung die H<sub>2</sub>-Konzentration wieder die Ursprungskonzentration von 20 vol.-% erreichte, was bedeutet, dass nach dem Schließen der Gaszufuhr praktisch keine Aufnahme mehr von H<sub>2</sub> in der oberen Schüttung stattgefunden hat. In diesem Versuch wurde der erste Reaktor nach der Gasentlastung mit Ar gespült. Später wurde auf die Spülmaßnahmen aus Zeitgründen verzichtet.

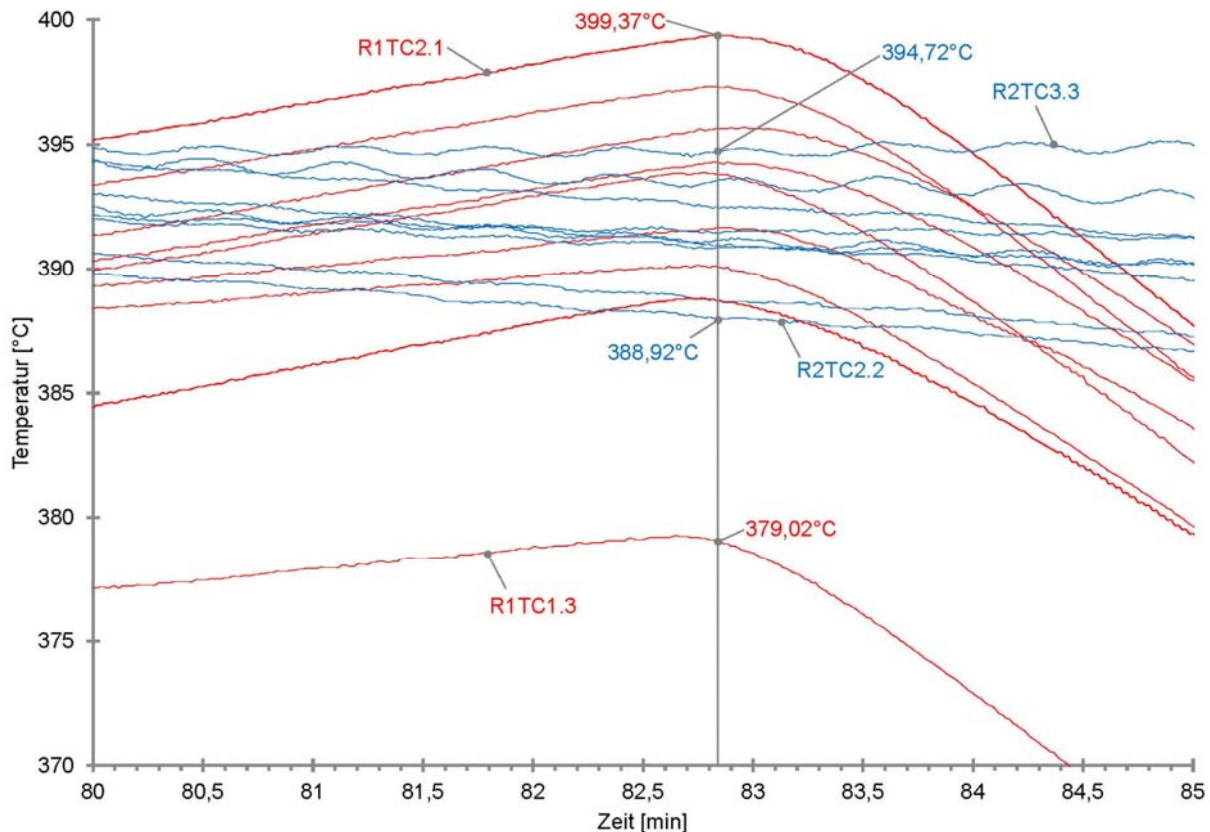
Am dritten Versuchstag wurden drei Zyklen durchgeführt. Während des ersten Zyklus wurde die Temperatur, bei der die H<sub>2</sub>-Separation im Reaktor 1 durchgeführt wurde, relativ hoch gewählt. Dabei sollte untersucht werden, ob eine Wärmeübertragung in Folge der exothermen Hydrierreaktion während der H<sub>2</sub>-Separation auf den dehydrierenden Reaktor bei der endothermen Reaktion möglich wäre.



**Abbildung 9.4.1** Temperaturverläufe in beiden Reaktoren am dritten Versuchstag der abwechselnden Betriebsweise der Reaktoren während des ersten Zyklus, sowie die gemessenen Gaskonzentrationen von H<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>-separierenden Reaktor und von CH<sub>4</sub> im dehydrierenden Reaktor.

In Abbildung 9.4.1 ist der Verlauf aller Temperaturen im Inneren der beiden Reaktoren während des ersten Zyklus dargestellt, in welchem die H<sub>2</sub>-Abtrennung bei einer Temperatur von ca. 370°C stattgefunden hat. Außerdem sind im Diagramm die Gaskonzentrationen von Wasserstoff im Austritt des H<sub>2</sub>-separierenden Reaktors sowie von CH<sub>4</sub> im dehydrierenden Reaktor zu sehen. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Reaktor 2 sank während der Dehydrierung auf Werte um 0 vol.-% CH<sub>4</sub>. Im Bereich der 100. Minute erhöhte sich die CH<sub>4</sub>-Konzentration. Wie bereits erwähnt wurde auch hier eine Absenkung des Druckes (in Abbildung nicht dargestellt) im dehydrierenden Reaktor

während der Erhöhung der  $\text{CH}_4$ -Konzentration beobachtet. Es ist außerdem in Abbildung 9.4.1 zu sehen, dass die  $\text{H}_2$ -Konzentration im  $\text{H}_2$ -separierenden Reaktor 1 relativ hoch ist und mit Erhöhung der Temperaturen in diesem Reaktor steigt. Der Verlauf der höchsten Temperatur-Werte im Reaktor 1 ist genauer in Abbildung 9.4.2 dargestellt.

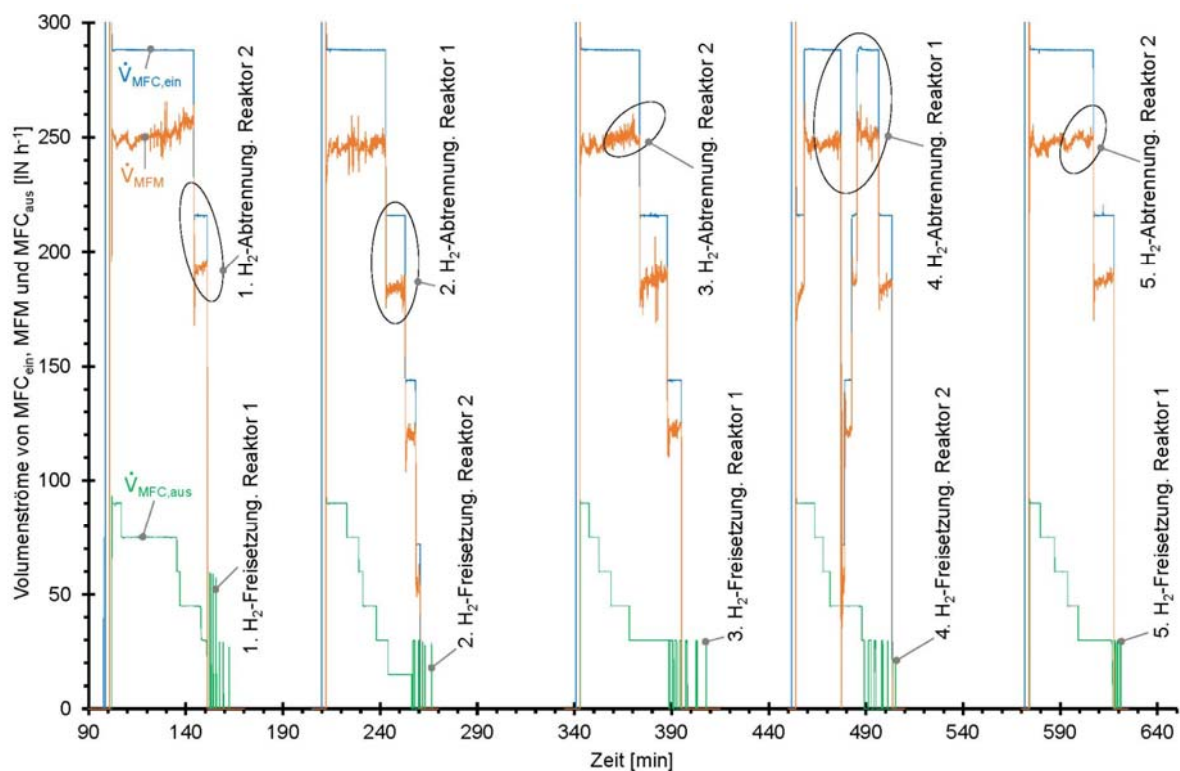


**Abbildung 9.4.2** Genauere Betrachtung der Temperaturen im Inneren der beiden Reaktoren im angegebenen Zeitraum.

Die Bezeichnung der Temperaturmessstellen im Reaktor 2 erfolgt analog zu den Bezeichnungen der Thermoelemente im Reaktor 1 (s. Abbildung 9.2.1.9). Zur Unterscheidung zwischen den beiden Reaktoren wird R1 für Reaktor 1 und R2 für Reaktor 2 vor die Bezeichnung der Position der Thermoelemente gestellt. Es kann dem detaillierten Temperaturverlauf entnommen werden, dass am Ende der 82. Minute der Versuchszeit drei der Temperaturen im Reaktor 1, wo die  $\text{H}_2$ -Separation stattfand, höher waren als die höchste Temperatur im dehydrierenden Reaktor R2TC3.3 bei  $394,72^\circ\text{C}$ . Die höchste Temperatur im Reaktor 1 war die Temperatur R1TC2.1 bei  $399,37^\circ\text{C}$ . Zwischen den beiden höchsten Temperaturwerten bestand eine Temperaturdifferenz von ca. 5 K, es wäre also theoretisch möglich eine Wärmeübertragung vom  $\text{H}_2$ -abtrennenden Reaktor 1 auf den dehydrierenden Reaktor 2 bei dieser Temperaturdifferenz zu realisieren, obwohl eine noch höhere Temperaturdifferenz anstrebenswert wäre. Die niedrigste Temperatur im Diagramm stammte ebenfalls aus dem Reaktor 1 R1TC1.3 mit einem Wert von ca.  $379^\circ\text{C}$ . Das war die Wandtemperatur in der obersten Temperaturmess-Ebene und aus diesem Bereich wäre zu diesem Zeitpunkt eine Wärmeübertragung nicht möglich. Da die höchste Temperatur im Reaktor 1 im Kern des Reaktors war (R1TC2.1), müsste die Reaktionswärme durch die ganze Schüttung und die Reaktorwand hindurch gelangen,

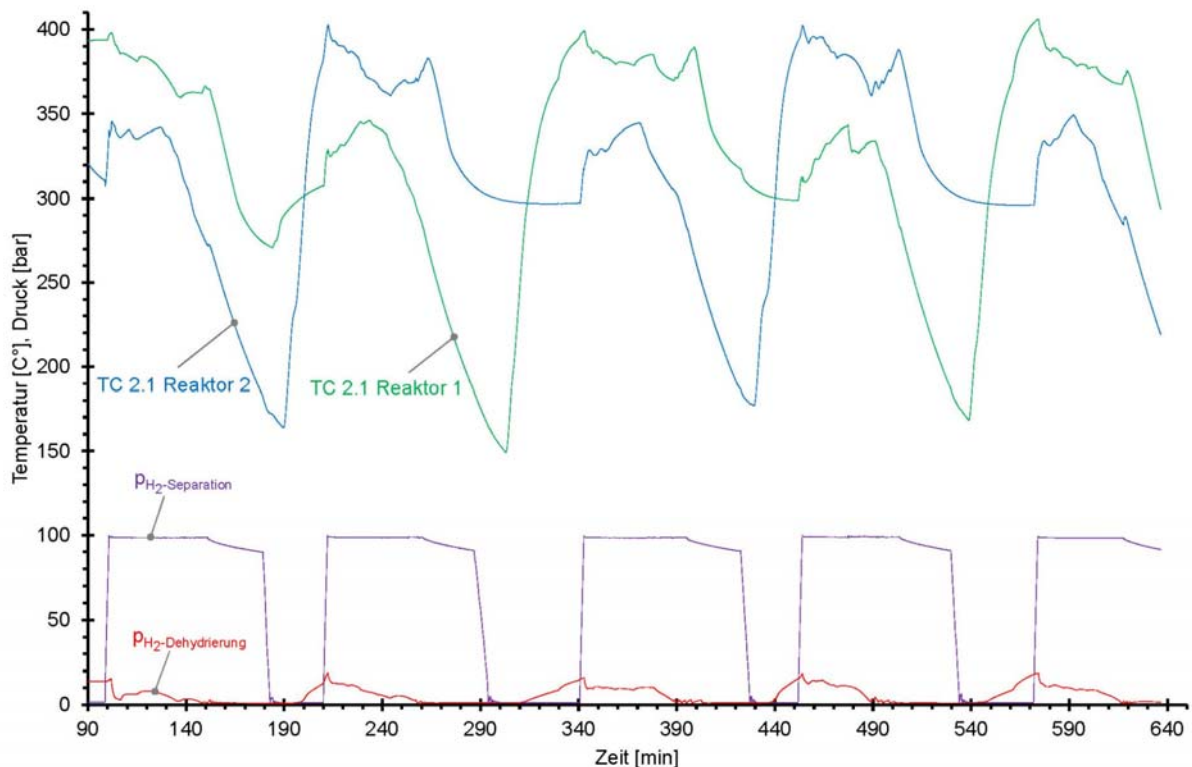
um auf einen Wärmeträger oder durch sonstige Wärmeübertragungsmassnahme dann in den Reaktor 2 (durch die Wand und Schüttung) übertragen zu werden. Dafür wären die 5 K Temperaturdifferenz zu gering gewesen. Der Reaktor 2 könnte sicherlich bei kleinerer Temperatur den Wasserstoff freisetzen, jedoch wäre durch die auftretenden Wärmeverluste eine thermische Kopplung beider Reaktoren äußerst anspruchsvoll. Es wurde bereits dargestellt, dass die H<sub>2</sub>-Konzentration im H<sub>2</sub>-separierenden Reaktor (Reaktor 1) relativ hoch ist (s. Abbildung 9.4.1). Deswegen führt die jetzige Erkenntnis zu der Feststellung, dass eine H<sub>2</sub>-Abtrennung bei höheren Temperaturen zur Realisierung einer thermischen Kopplung von zwei Reaktoren im abwechselnden Betrieb nicht zielführend ist.

Am vierten Versuchstag wurden vier Zyklen im abwechselnden Betrieb realisiert. Am fünften Versuchstag waren fünf Zyklen realisiert. Dieser Versuch soll hier näher beschreiben werden. In Abbildung 9.4.3 sind die fünf Zyklen anhand der Gasvolumenströme dargestellt. Gestartet wurde mit der H<sub>2</sub>-Abtrennung im Reaktor 2 und Dehydrierung im Reaktor 1.



**Abbildung 9.4.3** Gas-Volumenströme am Eintritt und Austritt des H<sub>2</sub>-abtrennenden Reaktors (MFC1 und MFM) und im Austritt des dehydrierenden Reaktors (MFC2) während der fünf abwechselnden Zyklen.

Jede Hydrierung und Dehydrierung in einem Zyklus dauerte ca. 50 Minuten und weitere 40 Minuten wurden benötigt, um die Temperatur des H<sub>2</sub>-separierenden Reaktors herabzusetzen und das Restgas aus dem Reaktor abzuleiten. Weitere 40 Minuten wurden ungefähr benötigt, um beide Reaktoren wieder auf entsprechende Temperaturen zu bringen. Somit dauerte jeder Zyklus ca. 130 Minuten und die ganze Versuchsreihe an diesem Tag dauerte knapp 11 Stunden. Das Schwingen der Temperaturen während der Versuchsdurchführung, dargestellt an Hand der Temperaturen im Kern der beiden Reaktoren (TC2.2), ist in Abbildung 9.4.4 zu sehen.



**Abbildung.9.4.4** Temperaturen TC2.1 im Kern des jeweiligen Reaktors und die Druckverläufe in den Reaktor-Austritten während der H<sub>2</sub>-Separation und Dehydrierung.

Außerdem ist im Diagramm der Verlauf der gemessenen Drücke hinter den Austritten des H<sub>2</sub>-separierenden und des dehydrierenden Reaktors zu sehen. Die Verläufe sind relativ regelmäßig.

Abbildung 9.4.5 zeigt den Verlauf aller Temperaturen, die innerhalb von beiden Reaktoren gemessen wurden. Die Verläufe in der Dehydrierphase sind relativ ähnlich und unabhängig davon welcher der beiden Reaktoren betrachtet wird. Auch die Temperaturen in den H<sub>2</sub>-Separationsverläufen sind vergleichbar.

In Abbildung 9.4.6 sind die Konzentrationen von H<sub>2</sub> im Abgas des H<sub>2</sub>-separierenden Reaktors sowie die CH<sub>4</sub>-Konzentrationen im Austritt des dehydrierenden Reaktors dargestellt. Dabei ist wieder deutlich ein Anstieg der CH<sub>4</sub>-Konzentration zum Ende der Dehydrierversuche zu sehen. Die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration von 2,38 vol.-% ist während der vierten Wasserstoff-Separation zu erkennen.

Abweichend von der hier durchgeführten Vorgehensweise wäre es sicherlich möglich, statt das Restgas nach der H<sub>2</sub>-Separation (das noch bei ca. 100 bar Druck vorlag) in das Abgas zu führen dieses in den anderen, bereits dehydrierten Reaktor zu leiten. Zukünftig könnten auch mehr als zwei Reaktoren untersucht werden und somit ohne Unterbrechungen die Wasserstoff-Abtrennung kontinuierlich durchgeführt werden.

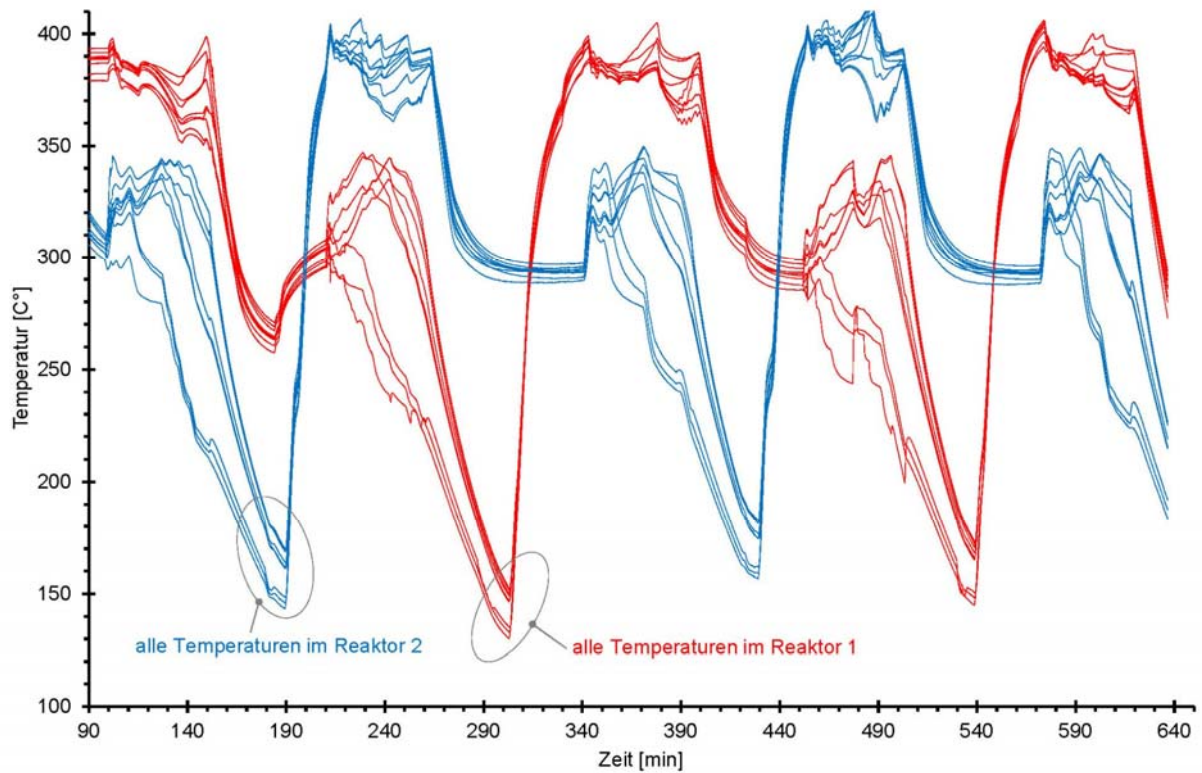


Abbildung 9.4.5 Verlauf aller Temperaturen im Inneren von Reaktor 1 und Reaktor 2.

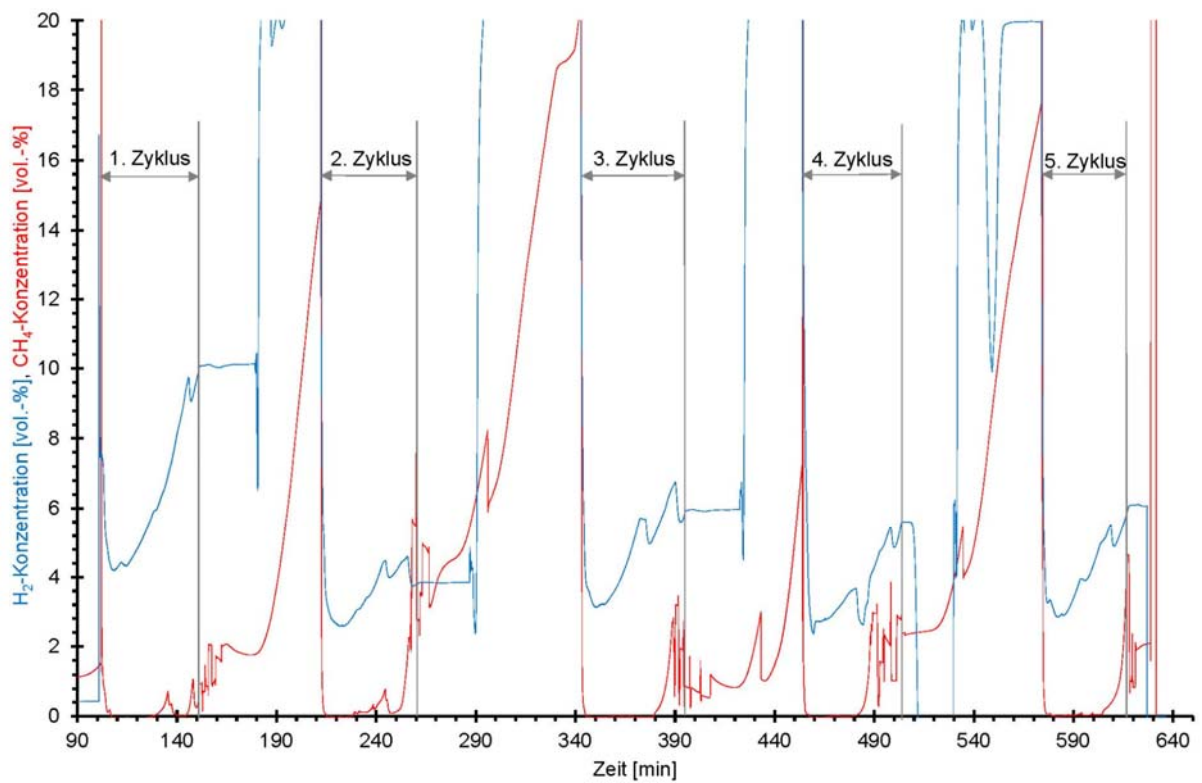


Abbildung 9.4.6 Verlauf der Konzentrationen von Wasserstoff im H<sub>2</sub>-abtrennenden (blau) und von Methan im dehydrierenden Reaktor (rot).



Mit einer aktiven Kühlung könnten die Dauer eines Zyklus deutlich verkürzt und die Dauer einer H<sub>2</sub>-Abtrennung optimiert werden.

In Tabelle 9.4.1 ist die Zusammenfassung der fünf Zyklen dargestellt. Dort sind die gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherdichten, die Trennfaktoren, die H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrade, der Gastrenndruck und die niedrigsten H<sub>2</sub>-Konzentrationen hinter dem H<sub>2</sub>-separierenden Reaktor aufgeführt. Die Trenngrade und die H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrade weichen im jeweiligen Zyklus nicht stark voneinander ab. Auch im Vergleich zwischen den Zyklen (mit Ausnahme von Zyklus 1) waren vergleichbare Werte erzielt worden. Bei den Versuchen ohne simultane Betriebsführung der Reaktoren sind zwar höhere Trennfaktoren und H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrade erreicht worden (vgl. Tabelle 9.3.1.1), jedoch sind die Ergebnisse der parallelen Betriebsführung durchaus zufriedenstellend.

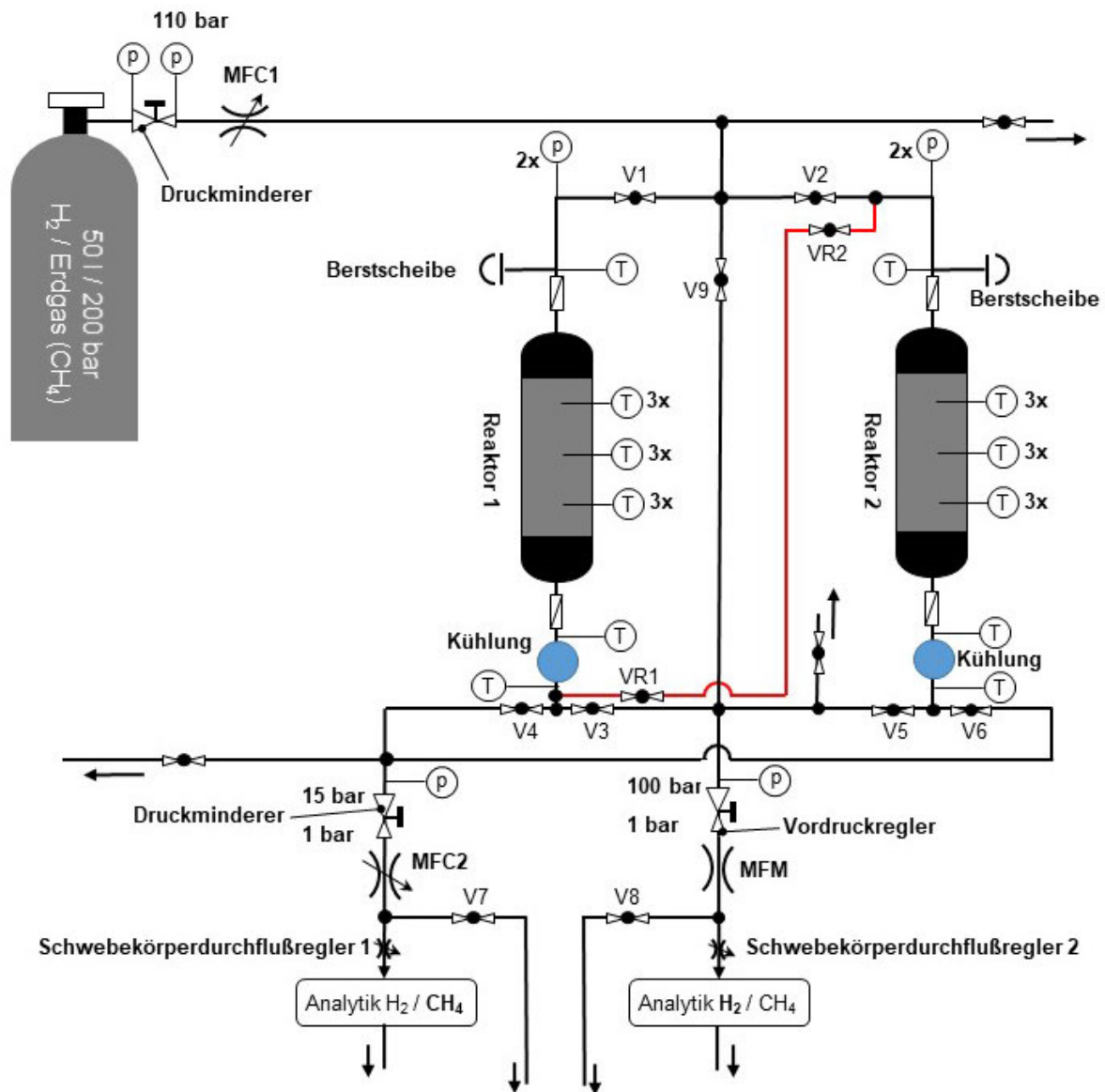
**Tabelle 9.4.1** Kenngrößen während des 5-Zyklen Versuchs mit abwechselnder H<sub>2</sub>-Separation und Dehydrierung.

Nr.:	$\xi_{\text{H}_2,\text{sep}}$ [mass.-%]	$\xi_{\text{H}_2,\text{deh}}$ [mass.-%]	TF [-]	RG [-]	$p_{\text{H}_2\text{sep}}$ [bar]	$x_{\text{H}_2}$ [vol.-%]
1	3,23	3,46	0,73	0,73	<100	4,19
2	3,16	3,56	0,85	0,87	<100	2,59
3	3,22	3,46	0,80	0,79	<100	3,14
4	3,20	3,45	0,84	0,82	<100	2,38
5	3,02	3,29	0,82	0,81	<100	2,89

## **9.5 Reihenschaltung von Reaktor 1 und 2**

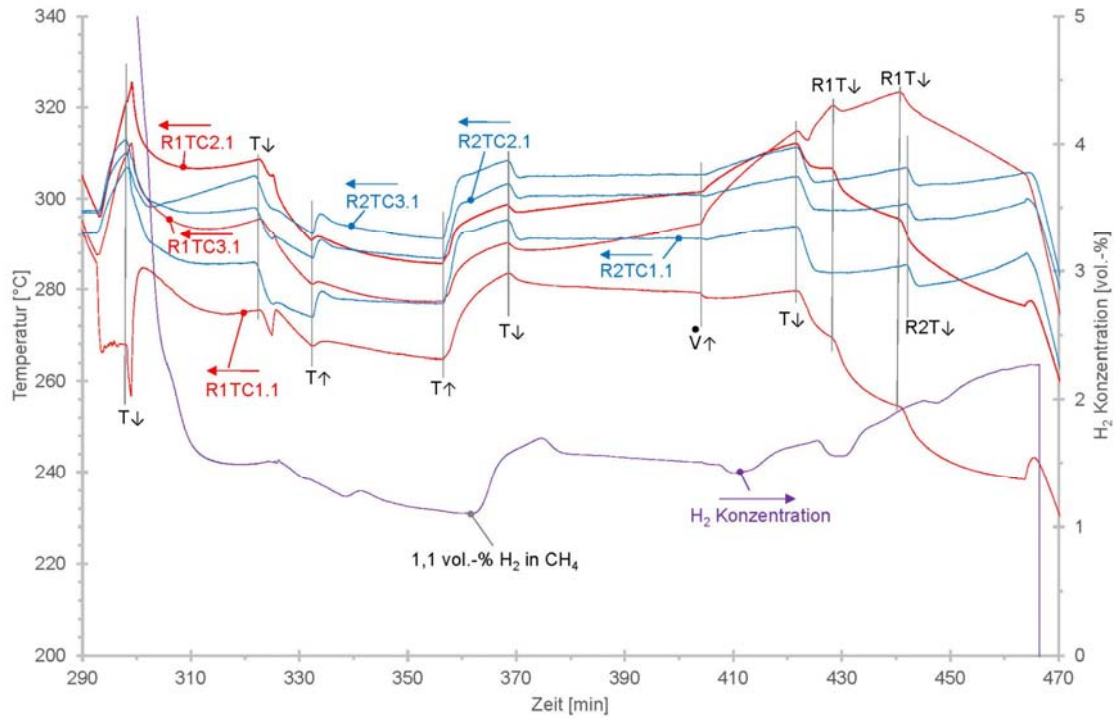
Im Verlauf der weiteren Arbeiten wurden beide Reaktoren in Reihe geschaltet, um eine Erhöhung der H<sub>2</sub>-Abtrennleistung zu erzielen. Dafür musste der Versuchsstand erweitert werden und der Austritt des ersten Reaktors direkt mit dem Eintritt des zweiten Reaktors mittels einer Gasleitung und zwei Ventilen VR1 und VR2 verbunden werden. Diese Erweiterung ist in Abbildung 9.5.1 zu sehen, wo die Verbindung zwischen den beiden Reaktoren als rote Linie eingezeichnet wurde.

Die Dichtigkeit der neueingebauten Rohrleitung wurde dann im ersten Versuch getestet. Es wurden keine Undichtigkeiten gefunden. Im ersten Versuch lagen die eingestellten Temperaturen in beiden Reaktoren zum Beginn des Experimentes bei ca. 300°C. Der Verlauf der drei Temperaturen in den Mitten der Temperaturmesebenen beider Reaktoren sowie der Verlauf der H<sub>2</sub>-Konzentration, die im Austritt von Reaktor 2 gemessen wurde, ist in Abbildung 9.5.2 zu sehen. Dort sind ebenfalls die Zeitpunkte eingetragen, an denen die Reaktorheizung aus- bzw. eingestellt wurde (T mit Pfeilen entsprechend nach oben für Erhöhung der Temperatur bzw. mit Pfeil nach unten für Ausstellung der Heizung oder Reduktion der Zieltemperatur), und an denen der Volumenstrom des Gasgemisches erhöht wurde.

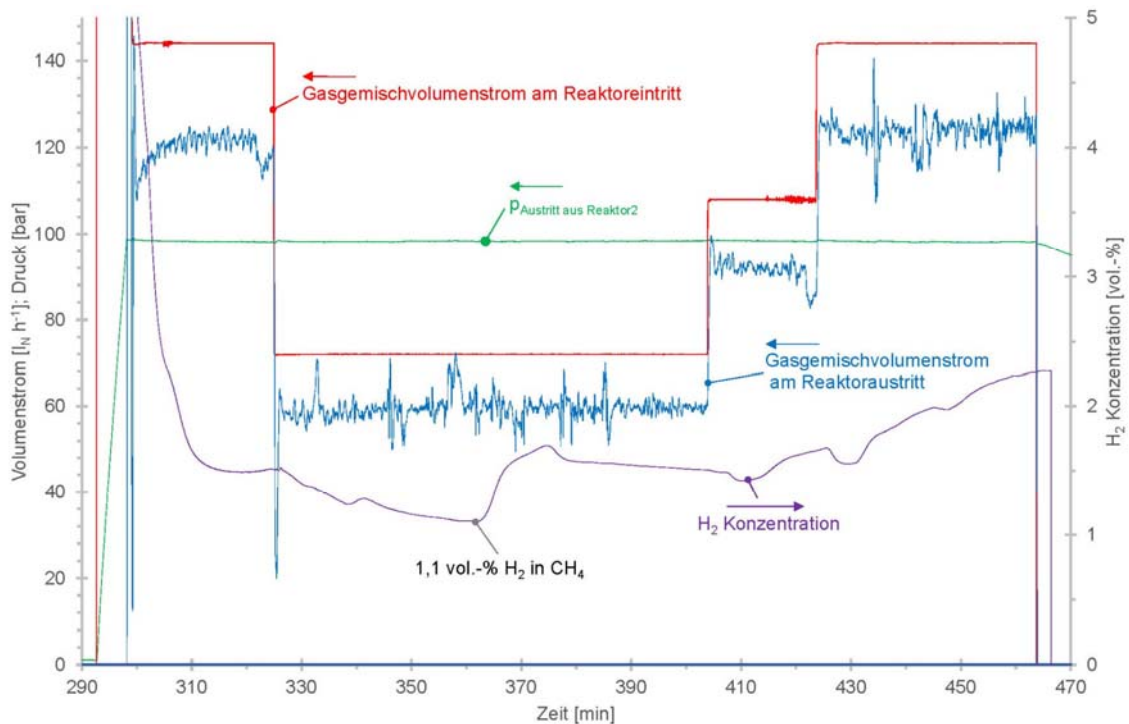


**Abbildung 9.5.1** Einbau einer direkten Verbindung zwischen dem Austritt von Reaktor 1 und dem Eintritt von Reaktor 2 mit zwei Ventilen VR1 und VR2.

Die niedrigste  $H_2$ -Konzentration, die während dieser Untersuchung erreicht wurde, betrug 1,1 vol.-%. Damit war sie im Vergleich zu den vorherigen Versuchen nicht deutlich niedriger (vgl. Tabelle 9.3.1.1 Versuch 8). Während des Versuches wurden die Temperaturen innerhalb der Reaktoren verändert bzw. einmal der Gasvolumenstrom erhöht, um mit Hilfe dieser Maßnahmen eine weitere Einflussnahme auf die  $H_2$ -Konzentration zu untersuchen. Eine Erhöhung der Temperaturen führte generell zu Erhöhung der  $H_2$ -Konzentration. Eine Erhöhung des Gasvolumenstromes führte zunächst zur leichten Absenkung der  $H_2$ -Konzentration, dann aber erhöhte sich die  $H_2$ -Konzentration wieder. Der Verlauf der Gasvolumenströme im Eintritt von Reaktor 1 und im Austritt von Reaktor 2, sowie der Gasdruck im Austritt von Reaktor 2 und die  $H_2$ -Konzentration sind in Abbildung 9.5.3 zu sehen.

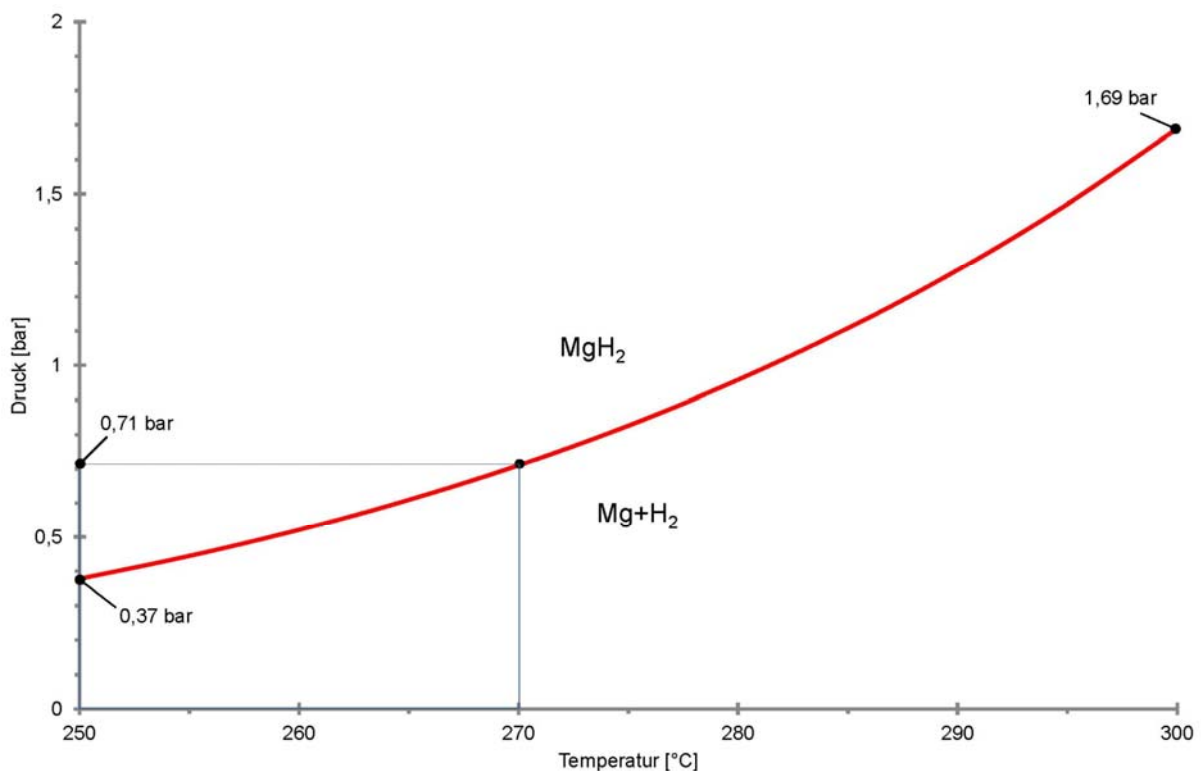


**Abbildung 9.5.2** Verlauf ausgewählter Temperaturen in der Mitte der drei Messebenen von Reaktor 1 R1 und Reaktor 2 R2, sowie die H<sub>2</sub>-Konzentration im ersten Experiment der Verschaltung beider Reaktoren in Reihe. Eingezeichnet sind auch die Temperaturerhöhungen T↑, Temperaturabsenkungen T↓ und der Zeitpunkt der Erhöhung des Volumenstroms  $\dot{V}$ .



**Abbildung 9.5.3** Gasvolumenströme am Eintritt von Reaktor 1 und am Austritt von Reaktor 2, sowie Gasdruck hinter Reaktor 2 und die H<sub>2</sub>-Konzentration.

Abbildung 9.5.3 zeigt deutlich, dass in diesem Versuch der Verlauf des Gasvolumenstroms im Austritt von Reaktor 2 relativ stark schwankte, obwohl der Verlauf des Druckes einen stabilen Verlauf aufwies. Auch der Volumenstrom im Eintritt verlief stabil. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Druckunterschied zwischen dem Druck im Reaktoraustritt und dem eingestellten Druck des Vordruckreglers zu gering war und der Vordruckregler permanent öffnen und schließen musste. Es zeigte sich zudem, dass die Druckdifferenzen zwischen dem Eintritt von Reaktor 1, dem Eintritt von Reaktor 2 und dem Austritt von Reaktor 2 relativ niedrig wären (ca. 0,8 bar). Bei diesem Versuch lag die  $H_2$ -Konzentration über einen Zeitraum von ca. eine Stunde bei einem niedrigen Wert. Der Gas-Volumenstrom betrug jedoch über einen längeren Zeitraum 72 bzw. bei  $108 \text{ l h}^{-1}$  (im Vergleich zu  $144 \text{ l h}^{-1}$  bei vorherigen Versuchen). Die erreichte gravimetrische  $H_2$ -Speicherdichte lag im Fall der  $H_2$ -Abtrennung bei 2,53 mass.-% (4,94 g  $H_2$ ). Diese vergleichsweise niedrige, gravimetrische  $H_2$ -Speicherdichte war der Tatsache geschuldet, dass die aufgenommene  $H_2$ -Masse auf die Mg-Masse von 190,3 g beider Reaktoren aufgeteilt wird. Bei der anschließenden Dehydrierung war eine gravimetrische  $H_2$ -Speicherdichte mit 2,77 mass.-% ermittelt worden. Die dehydrierte  $H_2$ -Masse von 5,41 g  $H_2$  war mit 4,98 g aus dem ersten Reaktor und 0,43 g aus dem zweiten Reaktor freigesetzt worden (das Verhältnis der beiden Massen beträgt 11,5). Der Versuch hätte also noch länger fortgesetzt werden können, da das Magnesium im zweiten Reaktor noch längst nicht gesättigt war. Der Trennfaktor TF lag bei 0,92 und der  $H_2$ -Rückgewinnungsgrad RG betrug 0.89.

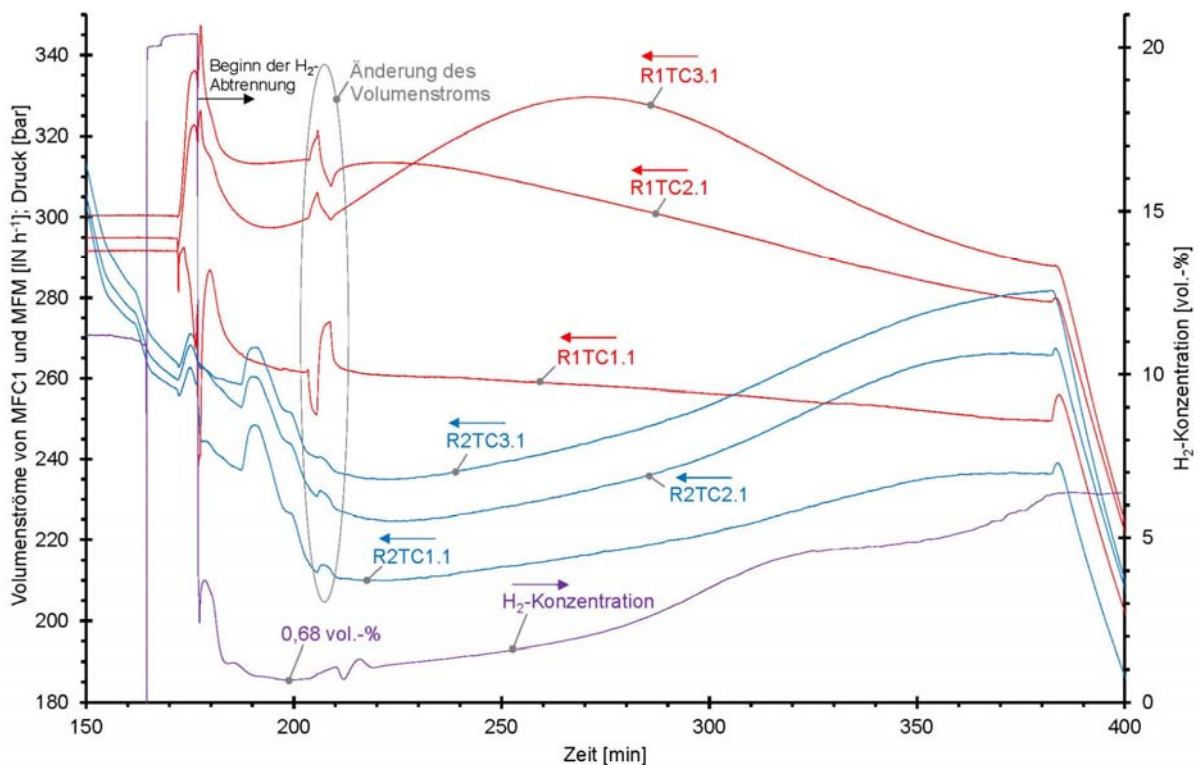


**Abbildung 9.5.4** Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für niedrige Temperaturwerte des Systems Mg/MgH<sub>2</sub>.

Für die Fortführung der Experimente mit den in Reihe geschalteten Reaktoren wurden folgende Überlegungen angestellt: Unter der Annahme, dass sich die Gase  $H_2$  und  $CH_4$  im Gasgemisch 1 wie ideale Gase verhalten, verhält sich die Volumenkonzentration  $r_i$ , wie das Mol-Verhältnis (Molkonzentration)  $x_i$  [BAE16].

$$r_i = \frac{v_i^{iGM}}{v^{iGM}} = n_i \cdot \frac{R_m \cdot T}{p \cdot V} = \frac{p_i}{p} = x_i \quad \dots\dots\dots \text{Gleichung 9.5.1}$$

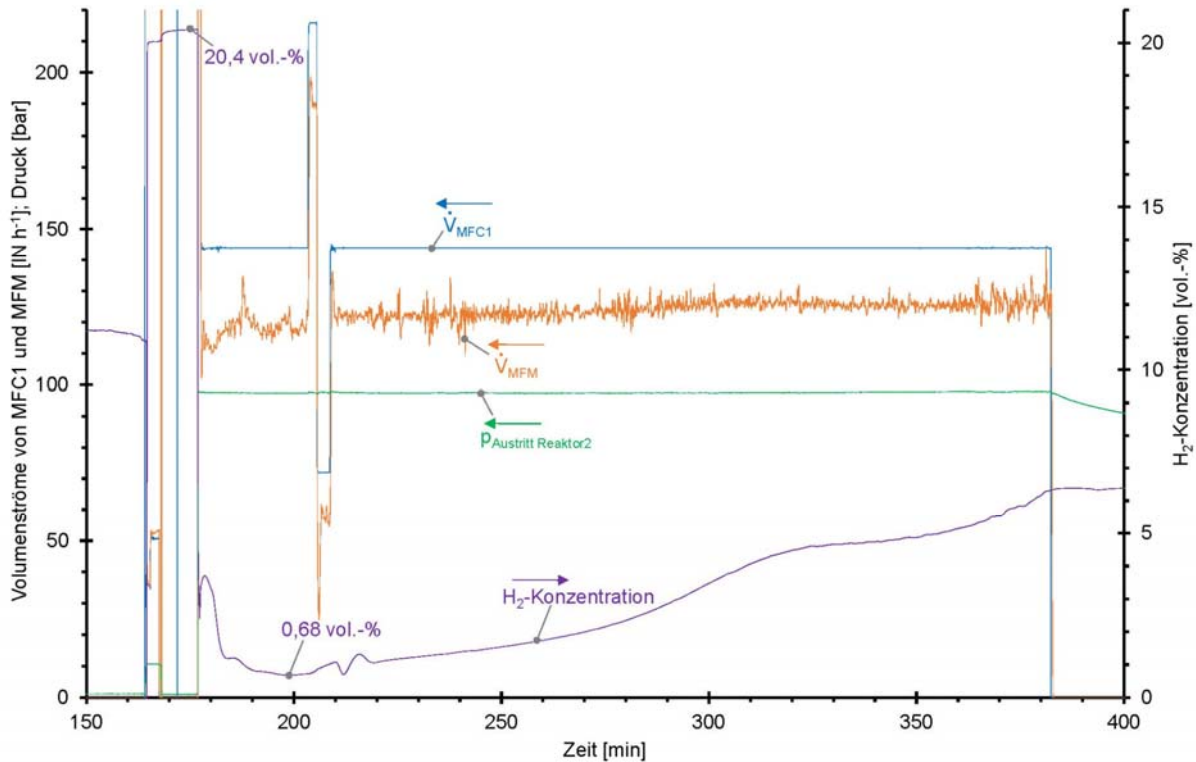
Außerdem ist nach dem Gesetz von Dalton das Verhältnis des Partialdrucks  $p_i$  zum Gesamtdruck gleich der Volumenkonzentration  $r_i$  bzw. der Molkonzentration  $x_i$  und die Summe aller Partialdrücke beträgt 1 [BAE16]. Der erreichte Partialdruck von Wasserstoff im Reaktor hängt jedoch von der Temperatur ab, bei der die H<sub>2</sub>-Abtrennung stattfindet (siehe Abbildung 9.5.4). Bei einer Temperatur von 300°C, bei der die H<sub>2</sub>-Abtrennung in Abbildung 9.5.2 stattgefunden hat, ist mit einem Partialdruck von 1,69 bar zu rechnen. Das entspricht bei einem Gesamtdruck von 100 bar einer minimalen H<sub>2</sub>-Konzentration von 1,69 vol.-%. Unterhalb dieses Drucks ist nach den Gleichgewichtsprinzipien eigentlich keine weitere Abtrennung von H<sub>2</sub> aus dem Gasstrom zu erwarten. In einer Strömung kann jedoch nicht von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen werden und daher wurden auch niedrigere H<sub>2</sub>-Konzentrationen kleiner 1,69 vol.-% bei 300°C gemessen.



**Abbildung 9.5.5** Verschaltung beider Reaktoren in Reihe bei einer Starttemperatur von ca. 300°C im ersten Reaktor und ca. 270°C im zweiten Reaktor.

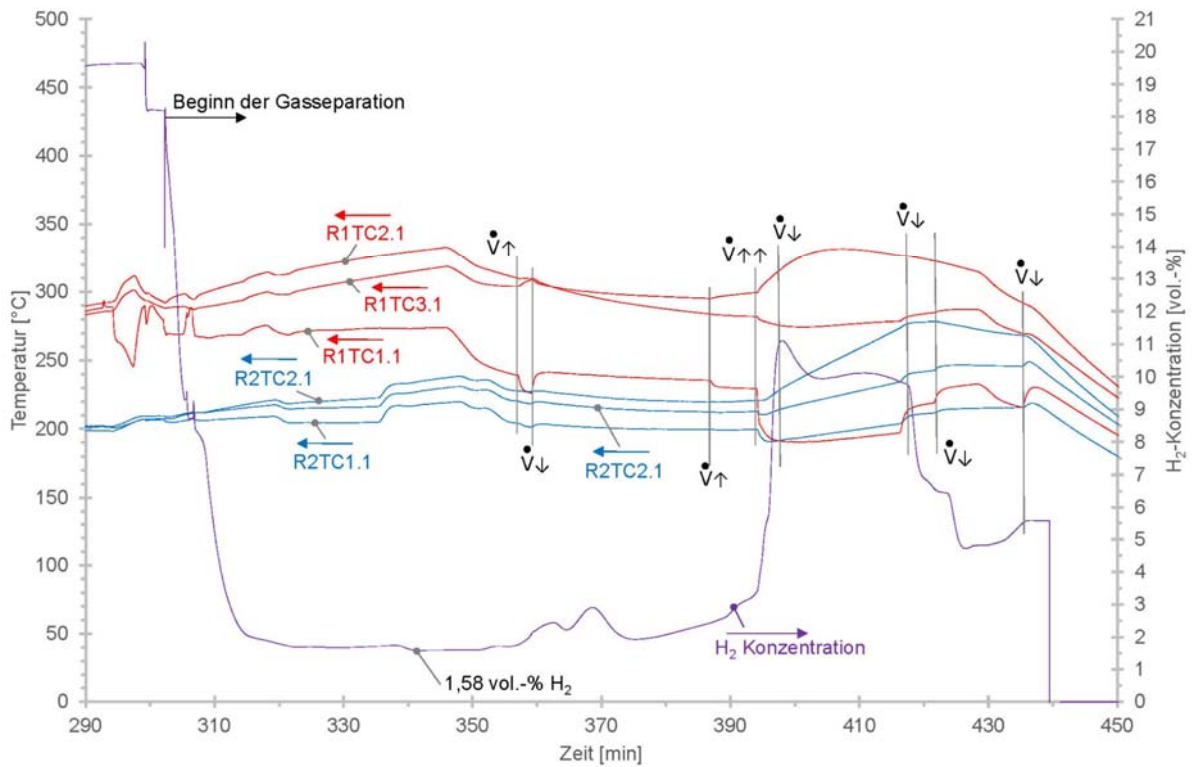
In Abbildung 9.5.5. ist zu sehen, dass beim Beginn der H<sub>2</sub>-Abtrennung im nachfolgenden Experiment die drei Temperaturen im Kern des ersten Reaktors R1 (Temperaturen in den Mitten der drei Messebenen; rote Kurven) bei ca. 300°C, lagen, während im zweiten Reaktor R2 die drei Kerntemperaturen (blaue Kurven) bei ca. 270°C lagen. Die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration lag in diesem Versuch bei 0,68 vol.-%. Das war auch die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration, die bei den Abtrennversuchen gemessen wurde. Weitere Werte, wie die Gasvolumenströme im Eintritt des ersten

Reaktors und im Austritt des zweiten Reaktors, sowie die H<sub>2</sub>-Konzentration und der Druck im Austritt vom zweiten Reaktor sind in Abbildung 9.5.6 dargestellt.

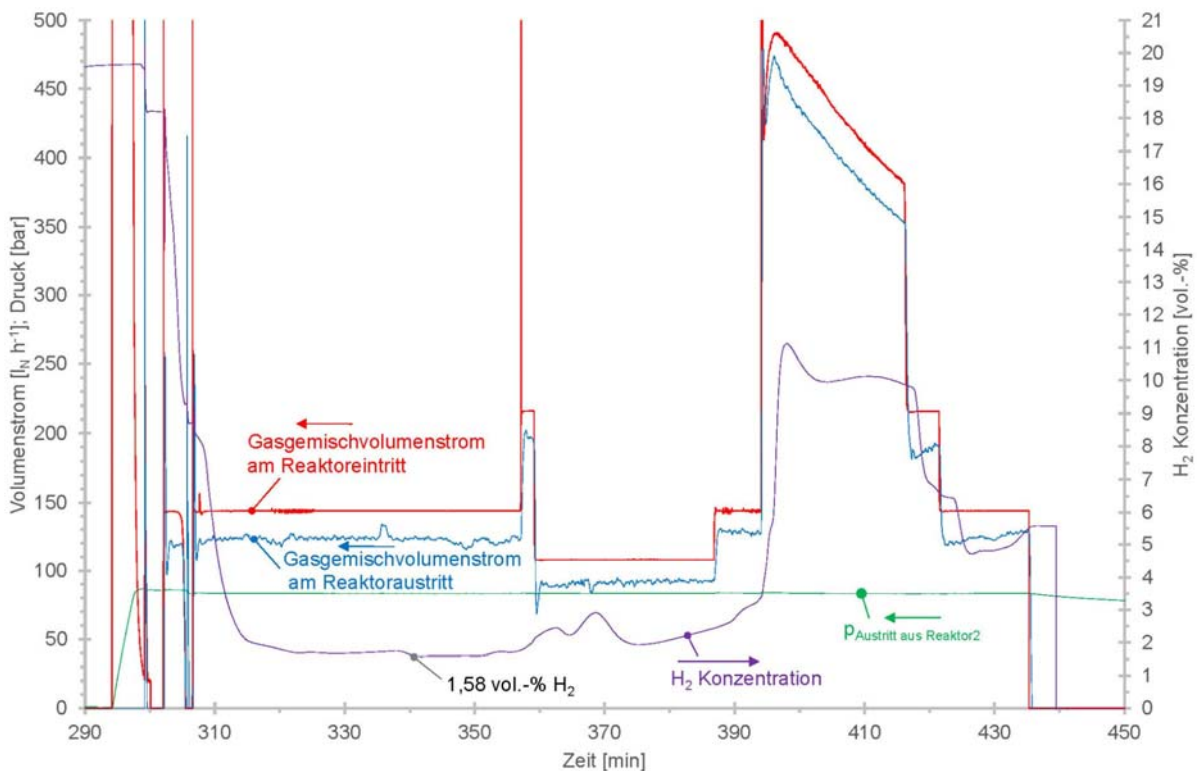


**Abbildung 9.5.6** Volumenströme im Eintritt von Reaktor 1 und im Austritt vom Reaktor 2, sowie die erfasste H<sub>2</sub>-Konzentration und der Gasdruck im Austritt vom Reaktor 2.

Wie in Abbildung 9.5.6 dargestellt, erfolgt eine schnelle Abnahme der Anfangskonzentration von Wasserstoff im Gas von 20 vol.-% auf niedrigere Werte. Der niedrigste Wert von 0,68 vol.-% wurde dann nach ca. 20 Minuten erreicht. Hier lag der Volumenstrom des Gases im Eintritt höher als im letzten Versuch bei 144 l h<sup>-1</sup>. Der Volumenstrom wurde hier nach dem Erreichen des niedrigsten Wertes, in der 205. Minute, zunächst erhöht, dann wieder abgesenkt. Die H<sub>2</sub>-Konzentration ist dadurch entsprechend gestiegen und wieder gefallen. Eine Aufrechterhaltung der H<sub>2</sub>-Konzentration bei einem niedrigen Wert oder eine weitere Absenkung und Verbesserung der H<sub>2</sub>-Abtrennung war nicht möglich. In diesem Experiment wurden 7,93 g H<sub>2</sub> abgetrennt, was einer gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherichte von 4 mass.-% entspricht (bezogen auf Masse Magnesium in beiden Reaktoren). Anschließend wurden 8,42 g H<sub>2</sub> dehydriert, was einer gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherichte von 4,24 mass.-% entspricht. Der Trenngrad betrug 0,88 und der H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrad RG 0,86.



**Abbildung 9.5.7** Temperaturverlauf von jeweils drei Kerntemperaturen in jedem der Reaktoren bei niedrigen Startwerten der Temperaturen, sowie der Verlauf der H<sub>2</sub>-Konzentration im Austritt des zweiten Reaktors. Eingezeichnet sind auch die Zeiten der vorgenommenen Volumenstrom-Änderungen.



**Abbildung 9.5.8** Volumenströme im Eintritt von Reaktor 1 und im Austritt von Reaktor 2, sowie Druck und H<sub>2</sub>-Konzentration im Austritt von Reaktor 2.

Im dritten Versuch der Verschaltung der beiden Reaktoren in Reihe mit Durchströmung durch das Gasgemisch 1 wurden die Anfangstemperaturen der beiden Reaktoren relativ niedrig gewählt. Die Temperaturverläufe sind in Abbildung 9.5.7 zu sehen, wo auch die H<sub>2</sub>-Konzentration dargestellt ist. Während die Temperaturen in den Mitten der Messebenen im Reaktor 1 bei ca. 290°C lagen, wurden Temperaturen im Kern des Reaktors 2 von ca. 210°C gemessen. Die H<sub>2</sub>-Konzentration betrug 1,58 vol.-% und jegliche Änderungen des Gasvolumenstromes am Eintritt vom Reaktor 1 hatten praktisch keinen Einfluss auf diesen Konzentrationswert. In Abbildung 9.5.8 sind die Volumenströme, der Druck am Austritt vom Reaktor 2 sowie ebenfalls die H<sub>2</sub>-Konzentration zu sehen. Das System konnte auf Grund des schon niedrigen Flaschendruckes nur bei einem Gasdruck von 83 bar betrieben werden. Die gemessene H<sub>2</sub>-Konzentration lag bei 1,58 vol.-%. Es wurde zwar auf Grund der reduzierten Temperaturen eine noch niedrigere Konzentration erwartet, aber vermutlich war auf Grund des niedrigen Gasdrucks (damit auch des niedrigen Partialdrucks von Wasserstoff) und einer niedrigeren Kinetik bei den tieferen Temperaturen die Aufnahmefähigkeit des Magnesiums für H<sub>2</sub> und damit auch die H<sub>2</sub>-Separationsfähigkeit der beiden Reaktoren gemindert. In diesem Versuch wurde eine abgetrennte H<sub>2</sub>-Masse von 6,79 g ermittelt, was 3,45 mass.-% an gravimetrischer H<sub>2</sub>-Speicherichte entspricht (wieder bezogen auf die gesamte Mg-Masse beider Reaktoren). Während der Dehydrierung wurden 6,15 g Wasserstoff freigesetzt, was 3,13 mass.-% gravimetrischer H<sub>2</sub>-Speicherichte entspricht.

Der ermittelte Trennfaktor in diesem Experiment lag bei TF=0,78 und der Rückgewinnungsgrad RG bei 0,66. Die Aufteilung der dehydrierten H<sub>2</sub>-Massen bei beiden Reaktoren lag bei 5,11 g im Reaktor 1 und 1,03 g Wasserstoff im Reaktor 2.

## **9.6 Versuche mit Gasgemisch 2**

Die letzten Untersuchungen in dem Vorhaben wurden wie geplant mit einem H<sub>2</sub>-Erdgasgemisch durchgeführt. Dafür wurde ein Erdgas H des Unternehmens Air Liquide beschafft. Dieses Erdgas sollte laut Flaschenetikett eine CH<sub>4</sub>-Konzentration zwischen 83 und 99 vol.-% aufweisen (Abbildung 9.6.1). Nach Rückfrage bei Air Liquide stellte es sich heraus, dass das gelieferte Gas einen Methangehalt von 99,5% aufweist und somit auch als CH<sub>4</sub> N2.5 deklariert werden könnte. Das Gas war nicht odorisiert und eine genauere Analyse der Nebenbestandteile war nicht gegeben (Tab 9.6.1).

Auf dem Markt waren keine Druckgasflaschen mit anderen Erdgasqualitäten verfügbar.

Gasgemisch 2 wurde vom Projektpartner MPI aus Erdgas H und Wasserstoff 5.0 gemischt. Die Konzentration von H<sub>2</sub> im Gasgemisch sollte ca. 20 vol.-% betragen. Die Herstellung erfolgte über die Messung der entsprechenden Drücke, wobei zuerst in eine leere Gasflasche Erdgas H eingefüllt wurde und anschließend Wasserstoff 5.0. Der Gesamtdruck in der Gasflasche lag nach der Mischung bei ca. 105 bar. Die anschließende Messung des ergab eine H<sub>2</sub>-Konzentration von 15,5%.

Mit diesem Gasgemisch wurden dann zwei Experimente durchgeführt, die als hintereinander geschaltete Reaktoren (wie in Kapitel 9.5) konzipiert wurden. Das Gasgemisch strömte zuerst durch den ersten Reaktor (in Abbildung 9.5.1 der linke Reaktor) und danach über das eingebaute Zwischenrohr durch den zweiten Reaktor (in Abbildung 9.5.1 der rechte Reaktor). Im zweiten Reaktor erfolgte soweit dann die weitere H<sub>2</sub>-Abtrennung statt. In diesem Experiment wurde ein Fokus darauf gelegt zu untersuchen, wie sich die H<sub>2</sub> Konzentration ändert, wenn der zweite Reaktor geschlossen wird und das Gasgemisch nur durch den ersten Reaktor strömt. Die



Umschaltung vom Gasfluss durch zwei Reaktoren auf Strömung nur durch den ersten Reaktor wurde zwei Mal durchgeführt. Zum Schluss wurde dann die Gasströmung nur durch den zweiten Reaktor geführt. Zu Beginn lagen die Temperaturen im ersten Reaktor bei durchschnittlich 300°C und im zweiten Reaktor bei ca. 230°C.

Der Verlauf des ersten Experiments ist zunächst in Abbildung 9.6.2 dargestellt. Darin ist der Verlauf des Versuches anhand der gemessenen H<sub>2</sub> Konzentrationen beschrieben.



Abbildung 9.6.1 Erdgas H bzw. Methan (CH<sub>4</sub>) 2.5 von Air Liquide.

Tabelle 9.6.1 Produktspezifikationen für Erdgas H von Air Liquide.

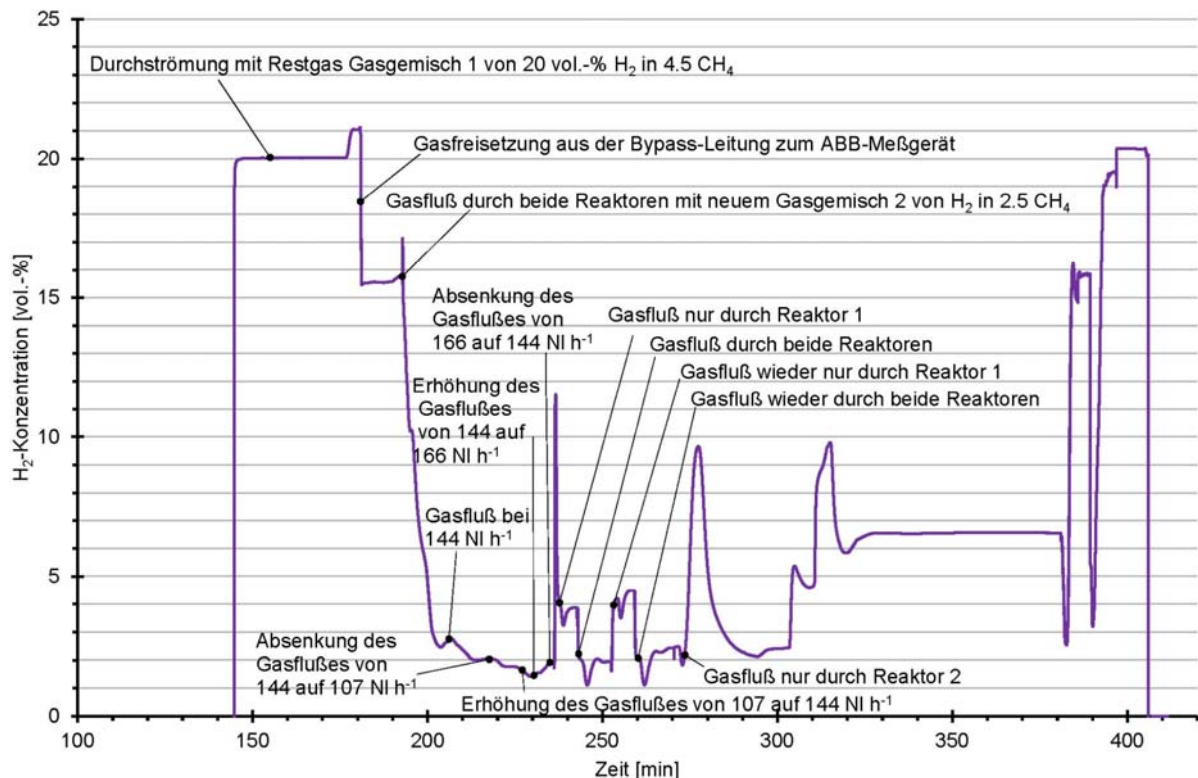
Reinheit	Fremdgase		Lieferform	Behälter	Druck	Inhalt	Materialnummer
CH <sub>4</sub>							
> 83 Vol-%	N <sub>2</sub>	≤ 3,0 Vol.-%	Zylinder	50L	200 bar	12,4 m <sup>3</sup>	P6893L50R0A001
	CO <sub>2</sub>	≤ 1,5 Vol.-%	Bündel	V12*50L	200 bar	148,8 m <sup>3</sup>	P6893V12R0A001
	sonstige KW	Rest					

den Rohrleitungen verbliebene Gasmischung<sup>1</sup> mit dem neuen Gasgemisch<sup>2</sup> herausgespült werden. Deswegen liegt die H<sub>2</sub>-Konzentration anfänglich noch bei ca. 20 vol.-% H<sub>2</sub>, um dann auf 15,5 vol.-% des neuen Gasgemischs<sup>2</sup> zu fallen.

Im Laufe des Versuches sank die gemessene H<sub>2</sub> Konzentration im Austritt des zweiten Reaktors permanent, bis sie den niedrigsten Wert von 1,42 vol.-% H<sub>2</sub> (230. Minute) erreichte. Die Gasflüsse wurden mit Hilfe des MFCs am Reaktoreintritt variiert, um festzustellen, ob dadurch die H<sub>2</sub> Konzentration am Reaktorausritt noch weiter gesenkt werden könnte. Weiterhin wurde eine Temperaturänderung über die beiden Reaktorheizungen vorgenommen (im Diagramm 9.6.2 nicht dargestellt), um auch diesen Einfluss auf Trennleistung zu untersuchen. Es konnte jedoch keine weitere Verbesserung der H<sub>2</sub>-Abtrennung erzielt werden.

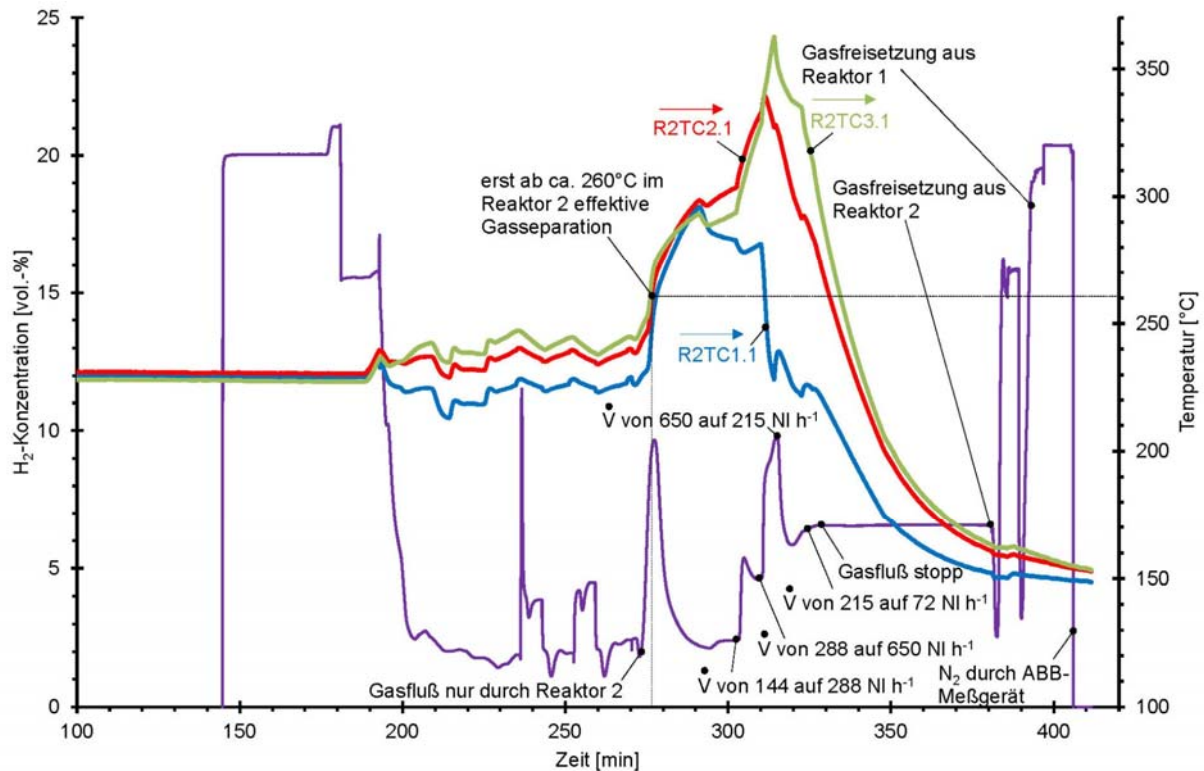
Als Nächstes wurde in der 235. Minute die Strömung des Gases durch den zweiten Reaktor abgestellt und das Gasgemisch strömte nur durch den ersten Reaktor. Wie oben bereits beschrieben wurde die Strömung durch die Reaktoren zwei Mal so umgestellt, dass das Gas nur noch durch den ersten Reaktor strömte. Es ist deutlich

zu sehen, dass bei den in Abbildung 9.6.2 markierten Umschaltungen die Konzentration von  $H_2$  bei der Strömung nur durch einen Reaktor bei 4 bzw. 4,5 vol.-% lag, während bei der Verwendung von zwei Reaktoren eine Konzentration von ca. 2 vol.-% erreicht wurde.



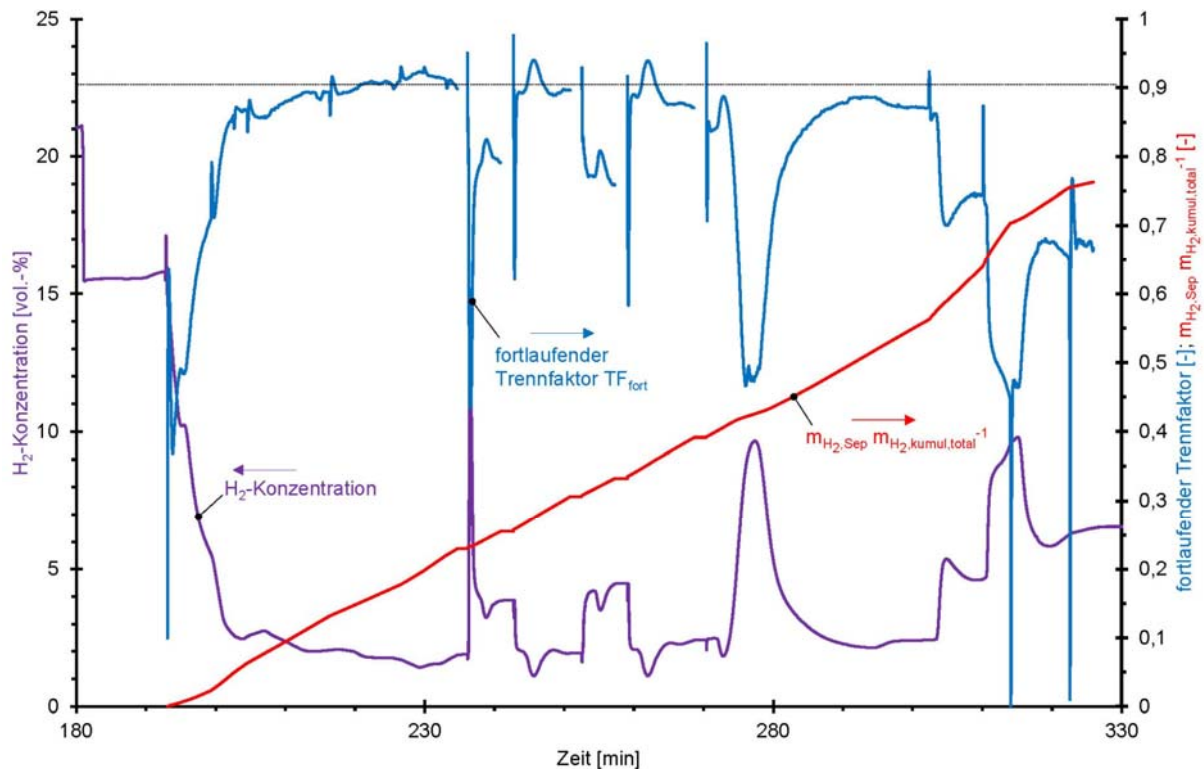
**Abbildung 9.6.2** Verlauf der gemessenen  $H_2$  Konzentrationen während der ersten Durchströmung der beiden Reaktoren in Reihe mit dem Gasgemisch 2 15,2 vol.-%  $H_2$  in Erdgas H.

Im weiteren Verlauf der Messung, ab der 275. Minute, wurde das Gasgemisch nur durch den zweiten Reaktor geführt. Der zweite Reaktor sollte zu diesem Zeitpunkt eigentlich eine bessere  $H_2$  Abtrennkapazität aufweisen als der Reaktor 1, da der erste Reaktor bereits die höchste  $H_2$ -Menge aufgenommen hatte. Nach Umstellung der Gasströmung zeigte es sich jedoch, dass die  $H_2$  Konzentration zunächst auf einen höchsten Wert von 9,5 vol.-% in der 277. Minute anstieg. Dieser Anstieg der  $H_2$  Konzentration war durch die relativ niedrige Temperatur im zweiten Reaktor (wie in Abbildung 9.6.3 erkennbar) verursacht. Erst nach Erhöhung der Temperatur auf fast  $300^\circ C$  sank die  $H_2$  Konzentration wieder und erreichte 2,13 vol.-% in der 295. Minute. Danach wurden die Volumenströme variiert. Bei den höheren Volumenströmen stiegen die  $H_2$ -Konzentrationen auf bis zu 9,8 vol.-% in der 315. Minute. Eine Absenkung des Volumenstroms auf  $215\ l\ h^{-1}$  führte zur Reduktion der  $H_2$  Konzentration auf 5,8 vol.-%.



**Abbildung 9.6.3** Verlauf der  $H_2$ -Konzentration und der ausgewählten drei Temperaturen im Reaktor 2 bei einer Durchströmung mit Gasgemisch 2 zuerst durch beide Reaktoren und dann einzeln durch den ersten und dann durch den zweiten Reaktor.

Es wurde der fortlaufende Trennfaktor  $TF_{\text{fort}}$  berechnet, also das Verhältnis des von Magnesium aktuell pro Zeiteinheit aufgenommenem  $H_2$  zum aktuell pro Zeiteinheit eingeströmten  $H_2$ . Diese berechneten Werte sind in Abbildung 9.6.4 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der fortlaufende Trennfaktor mit steigender  $H_2$  Konzentration im Austritt der Reaktoren abnimmt und mit sinkender Konzentration sich die Abtrennung verbessert. Dieser Trennfaktor erreichte teilweise Werte von über 90%. Außerdem ist im Diagramm der Abbildung 9.6.4 das Verhältnis aufgetragen der  $H_2$ -Masse, die durch das Magnesium aktuell aufgenommen wird ( $m_{H_2, \text{Sep}}$ ) zur gesamten  $H_2$  Masse, die während des Versuches den Reaktoren zugeführt wurde ( $m_{H_2, \text{kumul, total}}$ ). Die gesamte zugeführte  $H_2$  Masse lag bei 4,95 g und das Verhältnis der gesamten zurückgehaltenen  $H_2$  Masse zur gesamten zugeführten  $H_2$  Masse lag zum Ende des Versuchs bei 76%.

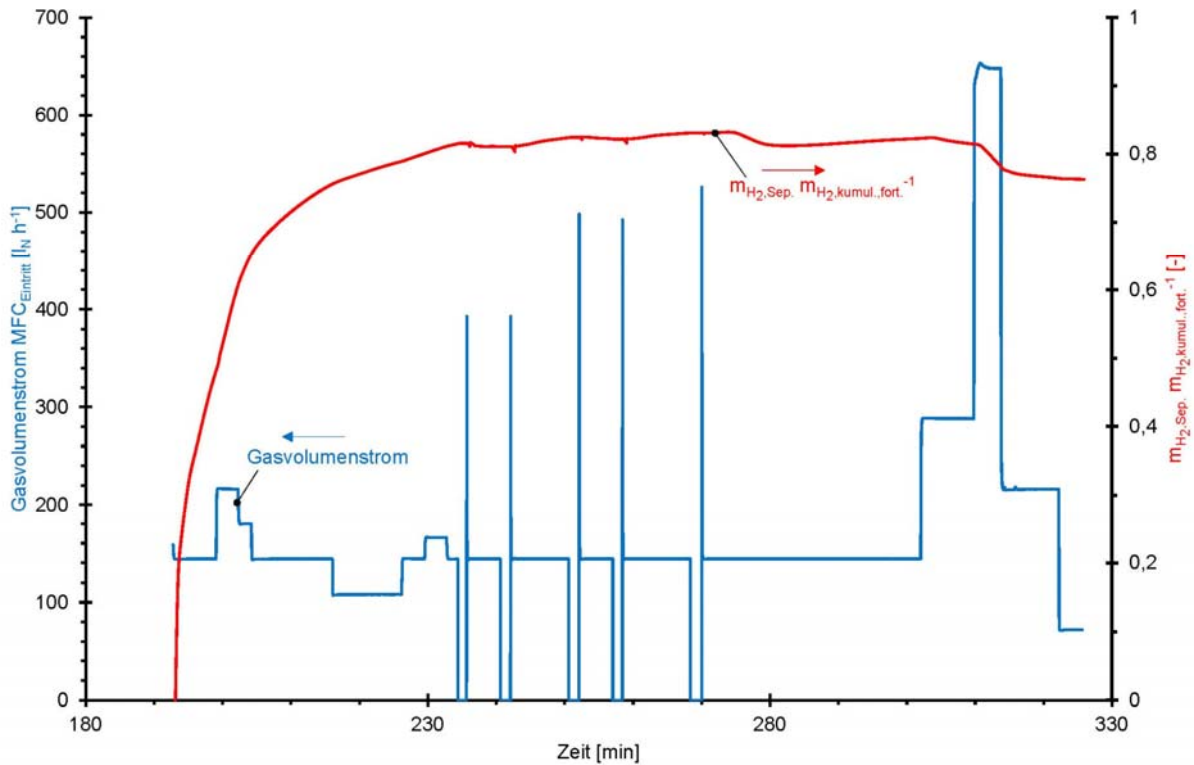


**Abbildung 9.6.4** H<sub>2</sub>-Konzentration, Trennfaktor sowie das Verhältnis der aktuellen abgetrennten H<sub>2</sub> Masse zur insgesamt zugeführten H<sub>2</sub> Masse im Gasmisch 2.

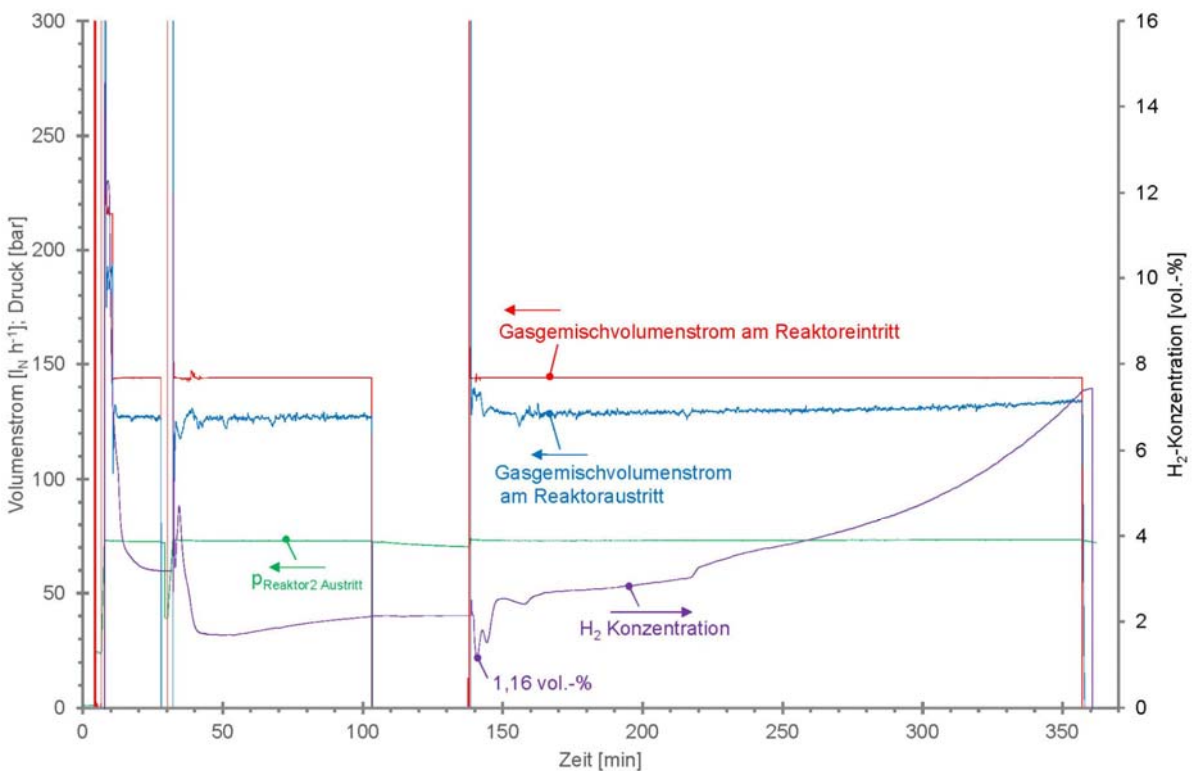
In Abbildung 9.6.5 ist der Verlauf des Verhältnisses der aktuellen abgetrennten H<sub>2</sub> Masse  $m_{\text{H}_2, \text{Sep.}}$  zur fortlaufenden, kumulierten H<sub>2</sub> Masse  $m_{\text{H}_2, \text{kumul. fort.}}$  dargestellt. Außerdem ist der Gasvolumenstrom am Eintritt eingetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass bei höheren Gasvolumenströmen das beschriebene Verhältnis sinkt. Bei höheren Volumenströmen, und insbesondere dann, wenn das H<sub>2</sub>-aufnehmende Magnesium mit H<sub>2</sub> bereits gesättigt ist, erhöht sich die H<sub>2</sub>-Konzentration im Anlagenaustritt. Sinkt dieses Verhältnis und die Konzentration von H<sub>2</sub> im Abgasstrom kann nicht durch Maßnahmen wie Temperaturänderung<sup>18</sup> oder Druckerhöhung gesenkt werden, ist es günstiger die H<sub>2</sub> Abtrennung zu beenden und den H<sub>2</sub>-Separationsvorgang z. B. durch weitere Reaktoren fortzusetzen.

Die niedrigste H<sub>2</sub>-Konzentration von 1,11 vol.-% wurde in der 245. Minute erreicht (vgl. Abbildung 9.6.4). Nach dieser H<sub>2</sub>-Separation wurde die Dehydrierung durchgeführt, in der aus beiden Reaktoren gleichzeitig Wasserstoff entnommen wurde. Dabei wurden hohe H<sub>2</sub>-Volumenströme von bis zu 180 l h<sup>-1</sup> eingestellt.

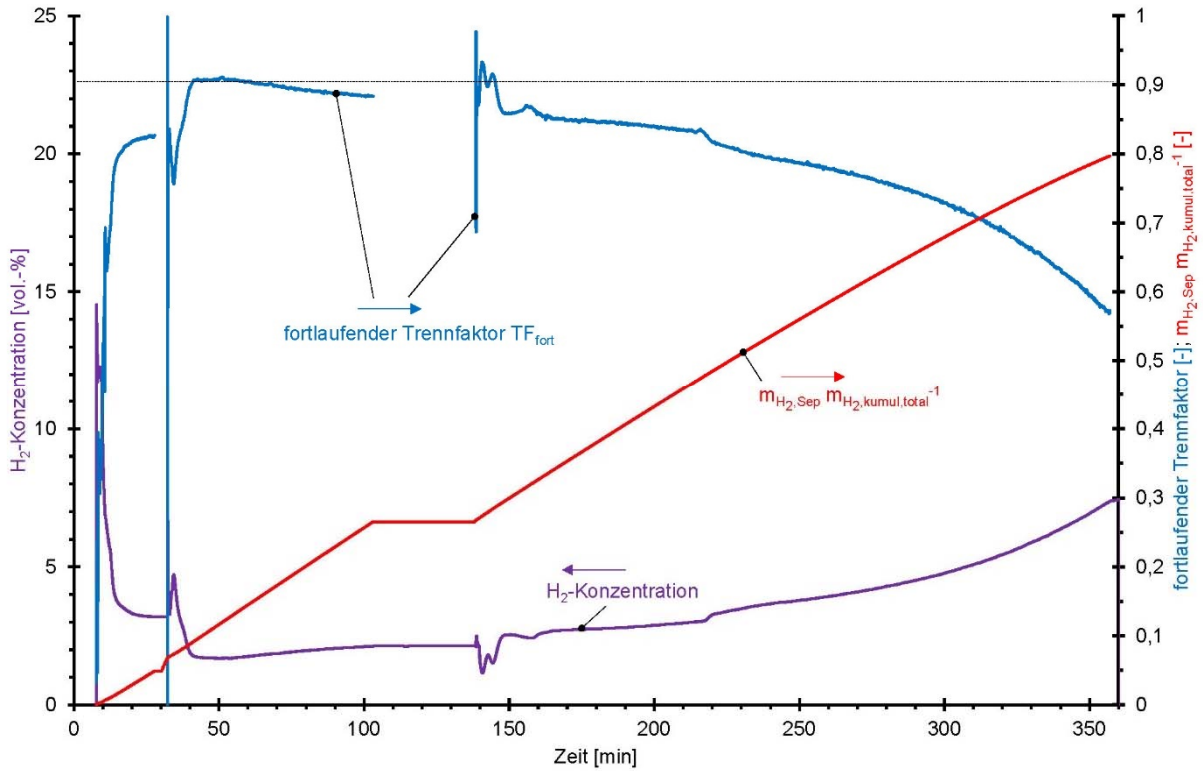
<sup>18</sup> Bei zu niedriger Temperatur kann die Reaktionskinetik zu schwach sein und bei zu hohen Temperaturen ist der Gleichgewichtsdruck hoch und damit der Abstand zum vorliegenden H<sub>2</sub>-Partialdruck niedrig.



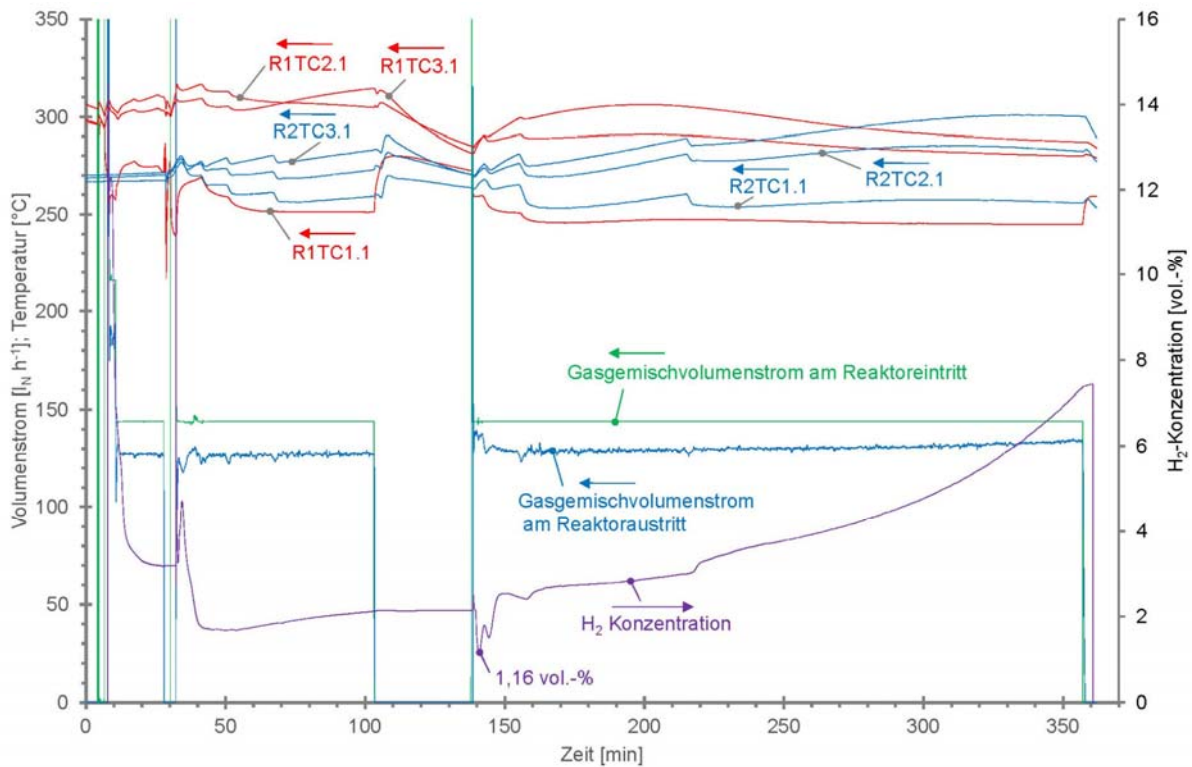
**Abbildung 9.6.5** Verlauf des Verhältnisses der kumulierten abgetrennten H<sub>2</sub> Masse  $m_{H_2, Sep.}$  zur kumulierten zugeführten H<sub>2</sub> Masse  $m_{H_2, kumul., fort.}$  und des Gasvolumenstroms am Eintritt.



**Abbildung 9.6.6** Volumenströme im Eintritt vom Reaktor 1 und in den Austritten der Reaktoren, sowie der Druck im Reaktoraustritt und die H<sub>2</sub>-Konzentration bei der letzten H<sub>2</sub>-Separation mit Gasgemisch 2.



**Abbildung 9.6.7** H<sub>2</sub>-Konzentration, fortlaufender Trennfaktor und das Verhältnis der fortlaufenden separierten H<sub>2</sub>-Masse zur insgesamt eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse.



**Abbildung 9.6.8** Temperaturverläufe in den Mitten der drei Messebenen in beiden Reaktoren. Rote Kurven im Reaktor 1 und blaue Kurven im Reaktor 2. Zusätzlich sind die Volumenströme im Eintritt von

Reaktor 1 und in den Austritten der beiden Reaktoren sowie die H<sub>2</sub>-Konzentration dargestellt.

In den Abbildungen 9.6.6 bis 9.6.8 ist der zweite Versuch mit Gasgemisch 2 dargestellt. Am Anfang des Versuches wurde das Gasgemisch 2 bei ca. 580 l h<sup>-1</sup> in den Reaktor 1 geleitet. In der 30. Minute wurde die Strömung gestoppt und es wurde der zweite Reaktor zugeschaltet. Danach ist eine starke Absenkung der H<sub>2</sub>-Konzentration bis auf 1,7 vol.-% zu sehen. Zwischen der 100. und der 140. Minute wurde der Versuch unterbrochen. Nach der Wiederaufnahme des Versuchsbetriebes sank die H<sub>2</sub>-Konzentration bis auf 1,16 vol.-% und verlief dann bis zur 220. Minute auf einem relativ niedrigen Niveau bis maximal 3 vol.-%. Erst danach stieg die Konzentration von H<sub>2</sub> schneller an. In Abbildung 9.6.7 ist der fortlaufende Trennfaktor und das Verhältnis der fortlaufend kumulierten separierten H<sub>2</sub>-Masse zur insgesamt in die Reaktoren eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse zu sehen. Der Endwert dieses Quotienten von 0,80 entspricht dem totalen Trennfaktor TF. Es ist deutlich zu sehen, dass der fortlaufende Trennfaktor mit der Zunahme der H<sub>2</sub>-Konzentration sinkt. Im Vergleich zum vorherigen Experiment (Abbildung 9.6.4) zeigt Abbildung 9.6.7 eine stärkere Abnahme des fortlaufenden Trennfaktors, jedoch war auch die Versuchszeit fast doppelt so lang und während der Volumenstromerhöhungen im Eintritt vom Reaktor 1 oder beim Betrieb nur eines Reaktors war die Abnahme der H<sub>2</sub>-Abtrennleistung ebenfalls deutlich zu beobachten.

In Abbildung 9.6.8 sind neben den Volumenströmen und der H<sub>2</sub>-Konzentration auch die Kerntemperaturen in den drei Messebenen beider Reaktoren zu sehen. Der Reaktor 1 hatte am Anfang eine Temperatur von ca. 300°C, während der Reaktor 2 eine Temperatur von ca. 270°C aufwies. Die Temperaturen R1TC2.1 und R1TC3.1 im Reaktor 1 sanken ab der 250. Minute und zum gleichen Zeitpunkt erhöhten sich die Temperaturen R2TC2.1 und R2TC3.1 des zweiten Reaktors. Die Temperaturen R1TC1.1 des ersten Reaktors und R2TC1.1 des zweiten Reaktors (also in den Mitten der obersten Messebenen) wiesen die niedrigsten Werte auf. Auch andere Temperaturen in diesen Messebenen, also R1TC1.2 und R1TC1.3 im Reaktor 1 und R2TC1.2 und R2TC1.3 im Reaktor 2 lagen relativ niedrig. Es ist davon auszugehen, dass im Gemisch 2 mit weniger Wasserstoff (ca. 15 vol.-%) im Vergleich zum Gemisch 1 (20 vol.-%) und bei relativ niedrigem Gesamtdruck von ca. 73 bar das Potenzial zur H<sub>2</sub>-Separation der ersten Pulverschicht vergleichsweise gering ist. Hinzu kommt, dass der Volumenstrom am Anfang des Versuches von 580 l h<sup>-1</sup> hoch war und die Kühlung der Schüttung durch nicht umgesetztes Methan, sowie die axiale Dispersion der Reaktionswärme bei der Durchströmung der Reaktoren ebenfalls eine Rolle spielten. In diesem Versuch wurden 8,5 g H<sub>2</sub> abgetrennt, was einer gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von 4,27 mass.-% entspricht (hier wiederum bezogen auf beide Magnesium-Massen). Die insgesamt eingeströmte H<sub>2</sub>-Masse lag bei 10,65 g.

In dem verwendeten Erdgas H befinden sich nach Untersuchungen des Projektpartners MPI neben CH<sub>4</sub> noch andere Gase wie: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Schwefelkomponenten. Während der nur zwei Versuche konnte keine Veränderung der H<sub>2</sub>-Abtrennleistung, bzw. keine Änderung der gravimetrischen H<sub>2</sub>-Speicherkapazität festgestellt werden. Um eine genauere Aussage machen zu können, ob das Material durch weitere Gasbestandteile degradierte, sollte zukünftig ein Langzeitbetrieb mit dem Gasgemisch durchgeführt und anschließend eine Analyse der Schüttungen vorgenommen werden.

Es wurden zwei Versuche mit dem Gasgemisch 2 durchgeführt. Im zweiten Experiment wurden zum Schluss beide Reaktoren mit dem Gasgemisch 2 möglichst vollständig hydriert, da die Schüttung im hydrierten Zustand weniger reaktiv ist als im dehydrierten Zustand. Der Versuchsstand wurde so auf einen eventuellen längeren Stillstand vorbereitet. Auch für eine Untersuchung der Schüttung und der dazu notwendigen Öffnung der Reaktoren ist die hydrierte Form auf Grund der niedrigeren Reaktivität am besten geeignet.

## 10 Zusammenfassung

Das Ziel des Vorhabens, die Abtrennung von Wasserstoff aus H<sub>2</sub>/Methan bzw. Erdgas-Gemischen durch geeignete Metallhydride in Durchströmreaktoren zu untersuchen und die Umsetzbarkeit in einer Versuchsanlage mit zwei Reaktoren im Parallelbetrieb zu demonstrieren, wurde experimentell konsequent verfolgt.

Zunächst wurde eine kleine Versuchsanlage mit einem einfachen Durchströmreaktor-Design entwickelt und aufgebaut und damit die prinzipielle Eignung eines von der Forschungseinrichtung MPI bereit gestellten Metall/Metallhydrids (25 g Mg-Pulver mit 5 mass-% Nickel) zur Wasserstoffabtrennung aufgezeigt. Dabei wurden erste Parameter für einen größeren Reaktor, sowie erste Betriebsparameter für den Abtrennungsprozess ermittelt.

Auf Basis dieser Daten wurde in Zusammenarbeit mit der Haage Anagramm Technologien GmbH ein Durchströmreaktor sowie ein Versuchsstand entwickelt, in welchem sowohl der Betrieb einzelner Reaktoren, als auch der Betrieb von zwei Reaktoren in Reihenschaltung und der gleichzeitige Betrieb von zwei Reaktoren in Parallelschaltung untersucht werden konnte. Befüllt wurden die beiden Reaktoren mit jeweils 100 g Mg-Pulver mit 5 mass-% Eisen.

Prinzipiell müssen neu befüllte Reaktoren zunächst mit Wasserstoff aktiviert werden. Dabei wurden jeweils auch die H<sub>2</sub>-Speicherdichten der Metall/Metallhydrid-Schüttungen ermittelt. Sie betragen 6,67 mass-% (Reaktor 1) und 6,60 mass-% (Reaktor 2), was sehr gute experimentelle Werte sind (theoretische H<sub>2</sub>-Speicherdichte 7,6 mass-%).

Im weiteren Verlauf wurden die Untersuchungen mit zwei unterschiedlichen Gasgemischen durchgeführt:

Gasgemisch 1 war ein von Air Liquide beschafftes Gemisch mit 20 vol.-% H<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub> Reinheit 5.0 und CH<sub>4</sub> Reinheit 4.5). Gasgemisch 2 war ein von der Forschungseinrichtung MPI hergestelltes Gasgemisch mit 15,2 vol.-% H<sub>2</sub> in „Erdgas H“ (H<sub>2</sub> Reinheit 5.0 und „Erdgas H“).

Die wesentlichen Ergebnisse der zumeist mit Gasgemisch 1 durchgeführten Untersuchungen sind:

- Es wurden Trennfaktoren von 0,91 und Rückgewinnungsgrade von 0,92<sup>19</sup> erreicht (Gasgemisch 1).

---

<sup>19</sup> Der **Trennfaktor TF** ist das Verhältnis der im Reaktor abgetrennten H<sub>2</sub>-Masse (von der Metall/Metallhydrid-Schüttung aufgenommene H<sub>2</sub>-Masse) zu der in den Reaktor eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse. Der **Rückgewinnungsgrad RG** von Wasserstoff ist das Verhältnis der nach der Abtrennung nachfolgend wieder freigesetzten H<sub>2</sub> Masse zur bei der Abtrennung eingeströmten H<sub>2</sub>-Masse.

Anzumerken ist, dass die Bilanzierung der H<sub>2</sub>-Massen zwischen der Abtrennung und der Wiederfreisetzung nicht fehlerfrei durchgeführt werden konnte, da es bei der Prozessführung Betriebsphasen gibt, in denen eine



- Bei allen Untersuchungen zeigte sich der Einfluss des in den Reaktor geführten Gasvolumenstroms und der Temperatur der Schüttung im Reaktor auf die am Reaktoraustritt gemessene H<sub>2</sub>-Konzentration: Prinzipiell wurden die besten Trennleistungen bei einem Volumenstrom von ca. 150 l h<sup>-1</sup> und Temperaturen der Schüttung von ca. 300°C erzielt (100 bar Gasgemisch 1). Niedrigere Partialdrücke von Wasserstoff führten zu einer schlechteren Trennleistung.

Neben den Untersuchungen mit jeweils einem Reaktor wurde der Parallelbetrieb mit zwei Reaktoren untersucht: Während in Reaktor 1 die H<sub>2</sub>-Abtrennung erfolgte, wurde aus dem bereits zuvor hydrierten Reaktor 2 Wasserstoff freigesetzt.

Bei diesen Untersuchungen lag der Fokus auf der zeitlichen Synchronisation zwischen den beiden Reaktoren und der Erfassung der Zeiten der notwendigen Umschaltphasen. Hierbei wurden Daten gewonnen, wie ein zukünftiger automatisierter Betrieb durchzuführen ist und welche Verbesserungen an dem System vorgenommen werden sollte. Zu nennen ist hierbei insbesondere die Installation einer aktiven Kühlung der Reaktoren, da notwendige Abkühlungsprozesse einen erheblichen Zeitfaktor darstellen.

Zudem wurde bei dem Parallelbetrieb untersucht, inwieweit eine Wärmeübertragung zwischen dem H<sub>2</sub>-abtrennenden Reaktor (exotherme Reaktion) und dem H<sub>2</sub>-freisetzenden Reaktor (endotherme Reaktion) möglich ist. Als Ergebnis bleibt festzustellen, dass dies zwar prinzipiell machbar ist, die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Reaktoren im optimalen Betrieb allerdings nur minimal sind. Eine Wärmeübertragung ist daher – zumindest für den hier betrachteten Versuchsstand – eine technische Herausforderung.

In weiteren Versuchsreihen wurde außerdem untersucht, ob eine Hintereinanderschaltung beider Reaktoren zu einer Steigerung der H<sub>2</sub>-Abtrennleistung führen kann. Die Untersuchungen zeigten, dass die Trennleistung erhöht wird, wenn im zweiten Reaktor die Temperatur gegenüber dem ersten Reaktor moderat abgesenkt wird (Reaktor 1: 260°C bis 320°C, Reaktor 2: 240°C). Dabei wurden am Ausgang des zweiten Reaktors die niedrigsten H<sub>2</sub>-Konzentrationen aller Versuche gemessen (0,68 vol.-%).

Bei den letzten Untersuchungen wurde das Gasgemisch 2 (H<sub>2</sub> in „Erdgas H“) genutzt. Hierbei waren nur Versuche mit niedrigeren Gasdrücken (ca. 83 bar und 73 bar) möglich, da das selbst gemischte Gas nicht auf einem höheren Druck bereit gestellt werden konnte. Prinzipiell wurden bei diesen Untersuchungen keine neuen Erkenntnisse gewonnen. Es zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede im Verhalten der beiden Gasmischungen 1 und 2.

Es gab nach diesen letzten durchgeführten Versuchen keinen Hinweis darauf, dass andere Gaskomponenten (außer H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) im Gasgemisch 2 zur Degradation des Metall/Metallhydrids geführt haben. Eine solche Degradation wäre allerdings auch erst bei längerem Versuchsbetrieb zu erwarten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass fast alle Ziele des Projektes erreicht wurden. Mit dem vom Projektpartner MPI bereitgestellten Metall/Metallhydrid kann eine effiziente H<sub>2</sub>-Abtrennung aus methanhaltigen Gasgemischen realisiert und in Folge der anschließenden Dehydrierung ein reiner Wasserstoff bereitgestellt werden. Zur genaueren Untersuchung der H<sub>2</sub>-Reinheit sollten alternativ zu der hier

---

Erfassung von (nicht beabsichtigter) H<sub>2</sub>-Absorption durch das Metall/Metallhydrid mit der vorhandenen Messtechnik nicht möglich war. Dadurch kam es zu scheinbaren Abweichungen zwischen den aufgenommenen und den abgegebenen H<sub>2</sub>-Massen von bis ca. 10%.

verwendeten Messtechnik andere Messmethoden, wie z. B. die IR-Spektroskopie, Massenspektroskopie oder die Gaschromatographie eingesetzt werden.

## 11 Literaturangaben

- [ADE13] M. Adelt et al., Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz, Abschlussbericht, 19. Februar 2013, DVGW-Projekt G1-07-10
- [ALB19] R. Albert, R. Urbanczyk, M. Felderhoff, Thermal conductivity measurements of magnesium hydride powder beds under operating conditions for heat storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44(55), 2019, 29273-29281, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.218>
- [BAE16] H.D. Baehr, S. Kabelac, Thermodynamik- Grundlagen und technische Anwendungen, 16. Auflage, 2016, Springer-Verlag GmbH Deutschland
- [BAR04] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *J. Alloys Compd.*, 2004, 364(1–2), 242-246, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00530-9)
- [BAT01] D. Bathen, M. Breitbach, Adsorptionstechnik, 2001, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [BOG93] B. Bogdanović, T.H. Hartwig, B. Spliethoff, The development, testing and optimization of energy storage materials based on the MgH<sub>2</sub>-Mg system, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, 18(7), 575-589, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90178-D](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90178-D)
- [BRO23] Bronkhorst Deutschland Nord GmbH <https://fluidat.com/default.asp>
- [BUC80] H. Buchner, Perspectives for metal hydride technology, *Prog. Energ. Combust.*, 1980, Volume 6, Issue 4, 331-346
- [CAR23] R.M. Carson, B.L. Ellis, F. Long, S.Y. Persaud, Structural evolution of a Mg–C composite over 1000 H<sub>2</sub> storage cycles, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.109>
- [CHE23] V. Cheng, W. Zhang, J. Chen, J. Wang, P. Pei, F. Li, Superior hydrogen performance of in situ formed carbon modified MgH<sub>2</sub> composites, *RSC Adv.*, 2023, 13(13), 9091-9098, <http://dx.doi.org/10.1039/D3RA00232B>
- [DUN20] D. Dunikov, D. Blinov, Extraction of hydrogen from a lean mixture with methane by metal hydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, 45(16), 9914-9926, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.201>
- [DUN24] D.O. Dunikov, D.V. Blinov, A.M. Bozieva, A.N. Kazakov, A.A. Krapivina, I.A. Romanov, E.V. Zadneprovskaya, S.I. Allakhverdiev, Permeability of a deformable metal hydride bed during hydrogen absorption, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, 51, Part D, 375-387, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.224>
- [ESK18] M.S. El-Eskandarany, A. Alkandary, F. Aldakheel, M. Al-Saidi, M. Banyan, Performance and fuel cell applications of reacted ball-milled MgH<sub>2</sub>/5.3 wt% TiH<sub>2</sub> nanocomposite powders, *RSC Adv.*, 2018, 8(67), 38175-38185, <http://dx.doi.org/10.1039/C8RA06570E>
- [EXP11] Burning of natural gas/hydrogen mixtures in DLE gas turbines,

12. Oktober 2011, Notes on an Expert Workshop, GERG
- [GWI17] Gas- und Wärmeinstitut Essen e. V.,  
Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischung ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen, Abschlussbericht IGF-Vorhaben 18518N, 2017
- [KUM23] A. Kumar, P. Muthukumar, Experimental studies on poisoning of  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$  based hydrogen purification system with  $\text{CO}_2$  as impurity, Int. J. Hydrogen Energy, 2023, 48(96), 37774-37783, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.137>
- [LAZ23] M. Lázár, L. Tóth, N. Jasminská, T. Brestovič, R. Dobáková, I. Mihálik, F. Duda, L. Kmeťová, New Design of a Separator Unit with Metal Hydride and an Analysis of Its Potential Application in the Process of Hydrogen Separation from a Binary Mixture of Gases, Sustainability, 2023; 15(15), 11516. <https://doi.org/10.3390/su151511516>
- [LIE17] W. Liemberger, M. Groß, M. Miltner, M. Harasek, Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas, J. Clean. Prod., 2017, 167, 896-907, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.012>
- [MAT13] F. P. Matthes, Power to Gas: Welche Herausforderungen bestehen für die Wasserstoff-Einspeisung ins Erdgasnetz, energie/wasser-praxis-DVGW-Jahresrevue, 12/2013
- [MEL07] T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3. Auflage, 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [MHP18] Mitsubishi Hitachi Power Systems (MHPS), MHPS Successfully Tests Large-scale High-efficiency Gas Turbine Fueled by 30% Hydrogen Mix - Will Contribute to Reducing  $\text{CO}_2$  Emissions during Power Generation, <https://www.mhps.com/news/20180119.html> (Abgerufen am 14.3.2024)
- [MRU] S. Mrusek, M. Blasius, F. Morgenroth, S. Thiele, P. Wasserscheid, Hydrogen extraction from methane-hydrogen mixtures from the natural gas grid by means of electrochemical hydrogen separation and compression, Int. J. Hydrogen Energy, 2024, 50, (Part A), 526-538, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.195>
- [MÜL12] K. Müller, J. Geng, J. Völkl, W. Arlt, Energetische Betrachtung der Wasserstoffeinspeisung ins Erdgasnetz, Chem. Ing. Tech, 2012, Volume 84, Issue 9, 1513-1519
- [ONO86] S. Ono, Y. Ishido, E. Akiba, K. Jindo, Y. Sawada, I. Kitagawa, T. Kakutani, The effect of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  on Mg-Ni alloys as hydrogen transporting media, Int. J. Hydrogen Energy, 1986, 11(6), 381-387, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90027-3)
- [PED87] A.S. Pedersen, Bj. Vigeholm, J. Kjøller, B. Larsen, The effect of cycling in impure hydrogen on the hydrogen capacity of magnesium powder, Int. J. Hydrogen Energy, 1987, 12(11), 765-771, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90092-9)
- [REI00] A Reiser, B Bogdanović, K Schlichte, The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems, Int. J. Hydrogen Energy, 2000, 25(5), 425-430, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9)

- [SHE19] Drew A. Sheppard, Craig E. Buckley, The potential of metal hydrides paired with compressed hydrogen as thermal energy storage for concentrating solar power plants, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, 44(18), 9143-9163, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.271>
- [VIK12] 37. Sitzung des VIK-Arbeitskreises „Energietechnische Zukunftskonzepte“, 20.-21. März 2012, Enertrag AG, Gut Dauerthal
- [WER81] D. Werner, Gasreinigungsverfahren für große Wasserstoff-Mengen. *Chem. Ing. Tech.*, 1981, 53: 73-81. <https://doi.org/10.1002/cite.330530202>
- [WOE21] A. Woeste, M. Balcerzak, R. Urbanczyk, M. Felderhoff, Mg-Based System for H<sub>2</sub> Sorption from CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixture, *Energy Technol.*, 2021, 9, 2001079. <https://doi.org/10.1002/ente.202001079>
- [YAN20] M. Yáñez, F. Relvas, A. Ortiz, D. Gorri, A. Mendes, I. Ortiz, PSA purification of waste hydrogen from ammonia plants to fuel cell grade, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 240, 116334, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116334>
- [ZHA23] Jingxi Zhang, Huang Liu, Pei Sun, Chengshang Zhou, Xueyi Guo, Zhigang Zak Fang, The role of oxide in hydrogen absorption and desorption kinetics of MgH<sub>2</sub>-based material, *J. Alloys Compd.*, 2023, 934, 167757, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167757>

## Arbeiten der Forschungseinrichtung 2 (MPI)

### 12 Einleitung

Die Arbeiten der Forschungseinrichtung 2 hatten das Ziel die Eigenschaften und die Eignung von TM-dotierten Magnesium (TM = transition metal, Ni, Fe) zur Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff-Erdgas (Methan)-Gemischen zu bestimmen. Dazu sollten unterschiedlich dotierte Magnesiummaterialien in Hydrier-Dehydrier-Experimenten mit reinem Wasserstoff, mit Methan-Wasserstoffgemisch und mit Erdgas-Wasserstoff-Gemisch untersucht werden. Ebenso sollte das Verhalten gegenüber Verunreinigungen wie CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O (Feuchtigkeit im Erdgas) getestet und mögliche Degradierungsprodukte identifiziert werden. Ziel war es außerdem eine Methode zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung größerer Mengen an Speichermaterial in einem einfachen Prozess erlaubt, wie es für mögliche industrielle Anwendungen notwendig ist.

### 13 Entwicklung und Aufbau Messstand mit Kopplung GC (AP1)

Zu den Hauptkomponenten des Messstandes gehören die Gasquellen, in diesem Fall eine direkt angeschlossene Wasserstoffleitung (in Abbildung 13.1 vereinfacht als Gasflasche dargestellt) und eine Gasflasche, welche die Gasmischung beinhaltet. Hinter der Wasserstoffleitung befindet sich ein Druckminderer und ein Nadelventil, hinter der Gasmischung befindet sich nur ein Nadelventil. Die beiden Gasquellen werden durch das Ventil V-1 vom restlichen System getrennt. Als Reaktor wird ein Autoklav mit einem Volumen von ungefähr 0,1 l genutzt. Dieser besteht aus Stahl der Sorte 1.4980, Deckel und Körper des Autoklavs werden mit sechs Sechskantschrauben bei jeweils 18 Nm verschlossen. Als Dichtung wird ein Golddraht verwendet. Außerdem wird zur Volumensteigerung und als Gasspeicher ein Reservoir mit einem Volumen von ca. 0,5 l genutzt. V-AC und V-RES ermöglichen es den Autoklav oder das Reservoir vom restlichen System zu trennen. Um die Temperaturen im System aufzuzeichnen sind beide Behälter mit einem Thermoelement des Typs K ausgestattet. Der Autoklav verfügt über einen Drucksensor der Firma JUMO vom Typen dTRANS p30, vor dem Reservoir befindet sich ein Drucksensor der Firma Keller. Das System ist an einen Abzug angeschlossen, dieser wird durch das Ventil V-V bei Bedarf geöffnet. Des Weiteren trennt das Ventil V-2 die Vakuumpumpe hinter V-VP und den Gasbeuteladapter hinter V-S vom restlichen System. Der Autoklav befindet sich mit der unteren Hälfte in einer Heizung und ist oberhalb mit Glaswolle gedämmt. Durch die Heizung wird die Temperatur im Autoklaven reguliert und somit die Reaktion gesteuert. Eine weitere Heizung heizt das Reservoir dauerhaft auf 30 °C. Die Teilsysteme hinter V-V und V-2 sind dazu da, um das nach abgelaufener Reaktion verbliebene Gas aus dem System zu entfernen, oder eine Gasprobe zu entnehmen. Zur Auswertung dienen die Thermoelemente und Drucksensoren, welche mit einem Temperaturbegrenzer und über ein JUMO-2000 Steuergerät mit einem Netzwerk verbunden sind.

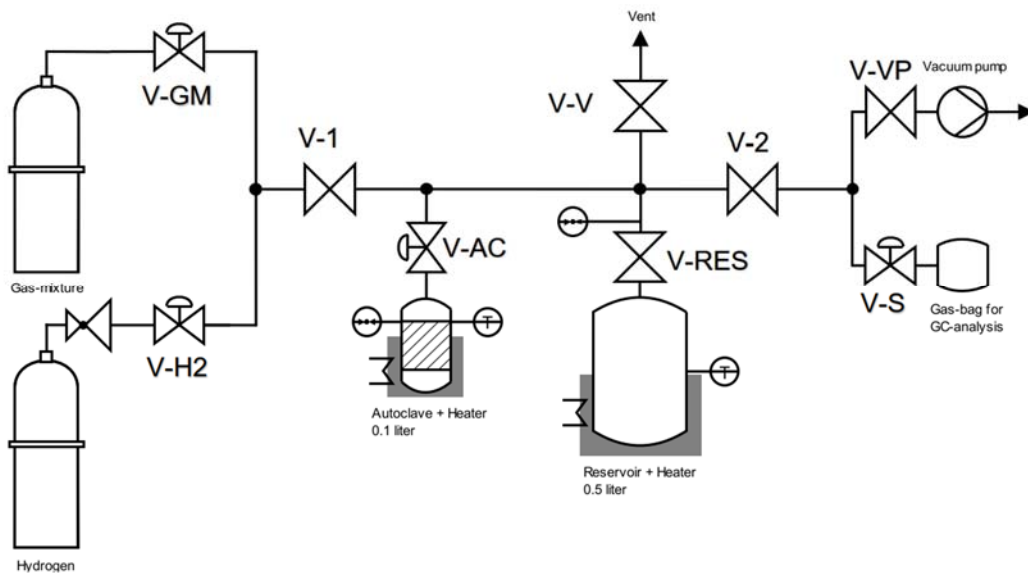


Abbildung 13.1 Diagramm des Messstandes.

#### Sicherstellung der Dichtigkeit des Gesamtsystems:

Verschiedene Bestandteile der Luft, vor allem Sauerstoff können das Material beeinflussen und die Ergebnisse verfälschen, daher ist es wichtig, dass das System luftdicht ist. Außerdem muss das System dicht genug sein, um den Wasserstoff bei bis zu 20 bar und Erdgas bei bis zu 80 bar, also einem Gesamtdruck von 100 bar über einen Zeitraum von bis zu 72 h auf einem möglichst konstanten Druck zu halten.

Um die Dichtigkeit des Systems zu überprüfen, wird dieses mit über 50 bar Wasserstoff befüllt, in Teilsysteme unterteilt und für 24 h in diesem Zustand belassen. Unterteilt wird das System mittels der Ventile V-1, V-2, V-AC und V-RES. Falls nach dem Öffnen der Ventile in der Reihenfolge V-1, V-2 und V-RES in einem bestimmten Teilsystem ein Druckabfall beobachtbar ist, wird dieses mittels eines H<sub>2</sub>-Sensors an den Verbindungsstellen genauer geprüft. Sobald eine undichte Stelle gefunden ist, wird diese neu verschlossen, gereinigt, oder ausgetauscht bis die Stelle keine weitere Leckage aufweist. Während das System an einer Stelle offen ist, ist sicherzustellen, dass V-AC geschlossen ist. Die Dichtigkeit des Autoklavs wird vor dem Einbau in das System sichergestellt. Wenn das System geöffnet wird, ist die Prüfung nach Verschließen erneut durchzuführen.

Zur Überprüfung der Luftdichtigkeit der Vakuumpumpenverbindung und des Gasbeuteladapters, wird im Teilsystem zwischen V-S, V-VP und V-1 ein Vakuum erzeugt. Anschließend wird dieses mit bis zu 2 bar Wasserstoff befüllt, um daraufhin eine Gas Chromatographie mittels eines Gasbeutels an V-S durchzuführen. Als luftdicht gilt das System, wenn im Chromatogramm nur Wasserstoff sichtbar ist und im restlichen System kein Druckabfall nach der Öffnung des Ventils V-2 beobachtbar ist.

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der einzelnen Gaskomponenten wurde ein Gaschromatograph eingesetzt, wobei eine qualitative Analyse über die Retentionszeiten und die quantitative Analyse über die Bestimmung der Fläche unterhalb des jeweiligen Signals erfolgte. Der Gaschromatograph war mit einer 27 m langen Quarzglas Kapillarsäule, mit einem inneren Durchmesser von 0,53 mm, ausgestattet. Als Säule wurde eine PLOT Kapillarsäule (Porous Layer Open Tubular)

verwendet, bei der der Trennungsprozess an einer festen stationären Phase stattfindet.

Die Injektion der Gasproben geschah über ein 6-Wegeventil, welches besonders geeignet für die Aufgabe von gasförmigen Proben ist (siehe Abbildung 13.2). Die Funktionsweise dieses Ventils ist folgende:

Zustand A der Probenschleife ist links in Abbildung 1 dargestellt. Bei dieser Stellung des Ventils wird die Probe über Kanal 1 in eine Probenschleife zwischen Kanal 6 und 3 in die Abluft durch Kanal 2 entlassen und gleichzeitig Trägergas über Kanal 4 in die Säule bei Kanal 5 geleitet. Somit wird die Probenschleife mit der Probe gespült und gefüllt.

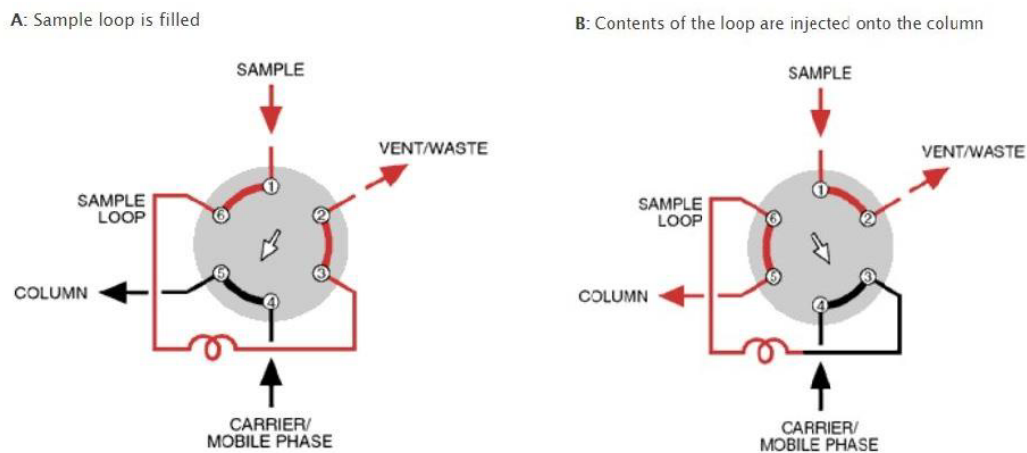


Abbildung 13.2 Funktionsweise des 6-Wege-Ventils zur Probenaufgabe.

Der rechte dargestellte Zustand B erfolgt nach einer 60° Drehung des Ventils und ist dazu da die Probe, welche sich nach Zustand A in der Probenschleife befindet auf die Säule zu injizieren. Dazu wird das Ventil so gedreht, dass das Trägergas bei Kanal 4 über die Probenschleife zwischen Kanal 3 und 6 in die Säule bei Kanal 5 gelangt und somit die Probe in die Säule transportiert. Gleichzeitig wird der Anschluss des Probenbehälters bei Kanal 2 in die Abluft bei Kanal 2 geleitet.

Als Detektor zur Analyse der Proben wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD der Firma Gerstel) verwendet. Dieser ist konzentrationsabhängig und wandelt die gemessene Wärmeleitfähigkeit in ein elektrisches Signal um. Ein Vorteil des WLDs ist, dass die Probe nicht zerstört wird und somit weitere Messgeräte nachgeschaltet werden könnten.

#### Kalibrierung des Gaschromatographen zur quantitativen Bestimmung der Gaszusammensetzungen:

Die Kalibrierung erfolgt mittels mehrerer Gasmischungen aus Wasserstoff und Methan bekannter Zusammensetzungen. Es wurden sechs Gasmischungen mit den folgenden Mischverhältnissen bei einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  vol.-% verwendet. Dabei orientierte sich die Zusammensetzung der Gasmische an der maximalen

Konzentration von Wasserstoff in Erdgas (20 vol.-%) und an der erwarteten Reinheit des Wasserstoffs nach erfolgter Aufreinigung.

Tabelle 13.1 Verwendete Gasgemische zur Kalibrierung des Gaschromatographen

Gasmischung	H <sub>2</sub> -Volumenanteil [%]	CH <sub>4</sub> -Volumenanteil [%]
1	5	95
2	15	85
3	25	75
4	85	15
5	90	10
6	95	5

Die Abbildung 13.3 zeigt exemplarisch Gaschromatogramme für die Kalibrierung von Gasgemischen mit einem hohen Anteil an H<sub>2</sub> (85 bis 95 vol.-%)



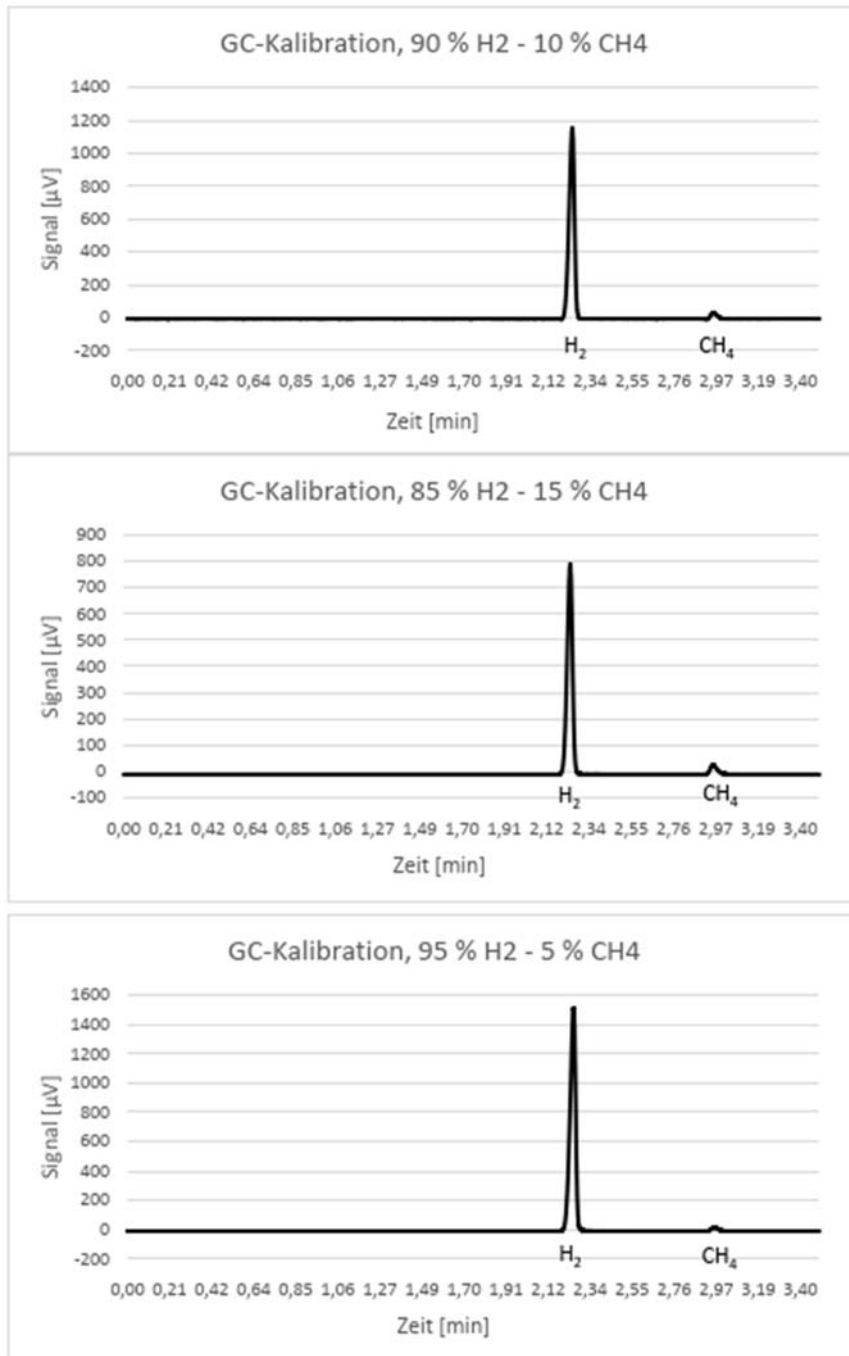
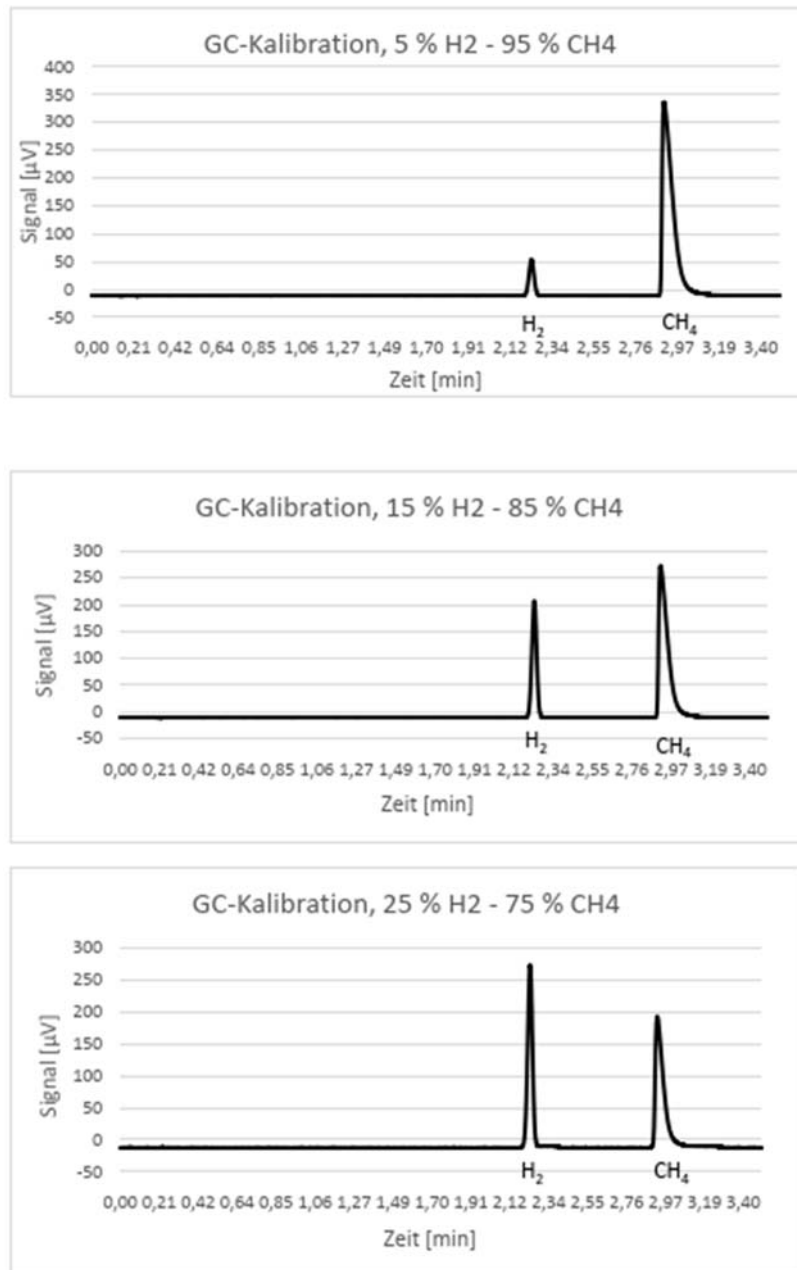


Abbildung 13.3 Gasgemische zur Kalibrierung des Gaschromatographen, (85 – 95 vol.-% H<sub>2</sub>).

Die Abbildung 13.4 zeigt entsprechende Messungen für Gasgemische mit einem hohen Anteil an CH<sub>4</sub> (75 bis 95 vol.-% CH<sub>4</sub>).



**Abbildung 13.4** Gasgemische zur Kalibrierung des Gaschromatographen, (5 – 25 vol.-% H<sub>2</sub>).

Wie in den gezeigten Abbildungen zu sehen ist, kann aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Gase von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> nicht direkt von der Fläche unterhalb der Signale der einzelnen Gase auf die Konzentration geschlossen werden. Allerdings kann anhand der Verhältnisse der absoluten Peakflächen von Methan gegen der des Wasserstoffs eine Kalibrierungsgerade erstellt werden. Dazu wurde jede Gasmischung mindestens drei Mal im GC analysiert und daraufhin anhand des Mittelwerts der Flächen geplottet.

In Abbildung 13.5 sind in Blau die gemittelten Flächen der Wasserstoffintegrale zur jeweiligen Wasserstoffkonzentration im Gasgemisch abgebildet. In Orange die Mittelwerte der Integralfächen des Methans. Die graue Kurve beschreibt das

Verhältnis der Integralflächen von Methan zu Wasserstoff und bezieht sich dabei auf der X-Achse auf die Methankonzentration der jeweiligen Gasmischung. Der Wert des Verhältnisses der Integralflächen wird auf der rechten Y-Achse dargestellt. Mittels der gestrichelten Regressionsgeraden wird anschließend der Wasserstoffanteil im Gasgemisch ermittelt.

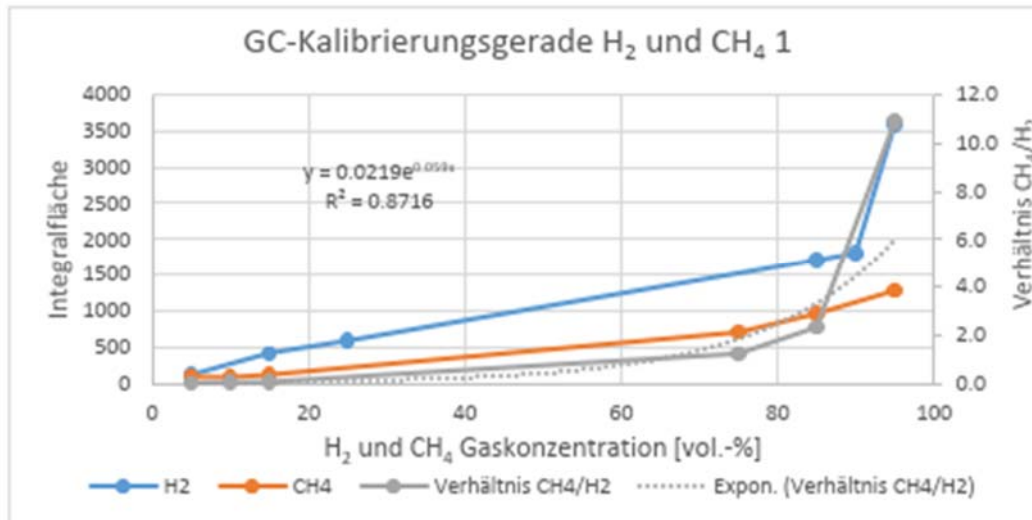


Abbildung 13.5 GC-Kalibrierungsgerade.

Der Detektor des GC ist ein WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Die Signale entstehen durch einen temperaturinduzierten Spannungsunterschied zu einem Referenzgas, der Spannungsunterschied ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des zu analysierenden Gases. Da die Flächenzunahme der Integrale des Wasserstoffs, bei einem Wasserstoffanteil über 90 % nicht linear verläuft, kommt es in dem angezielten Bereich um 80 vol.-% Methan zu relativ großen Abweichungen. Daher wurde die Kalibrierungsgerade ein weiteres Mal ermittelt. Jedoch werden dazu die Messpunkte der Messungen mit einer Wasserstoffkonzentration von 95 vol.-% und 5 vol.-% ausgelassen. Wie in Abbildung 13.6 zu sehen ist, fällt somit der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden größer aus. Die Annäherung ist für den gegebenen Bereich deutlich passender.

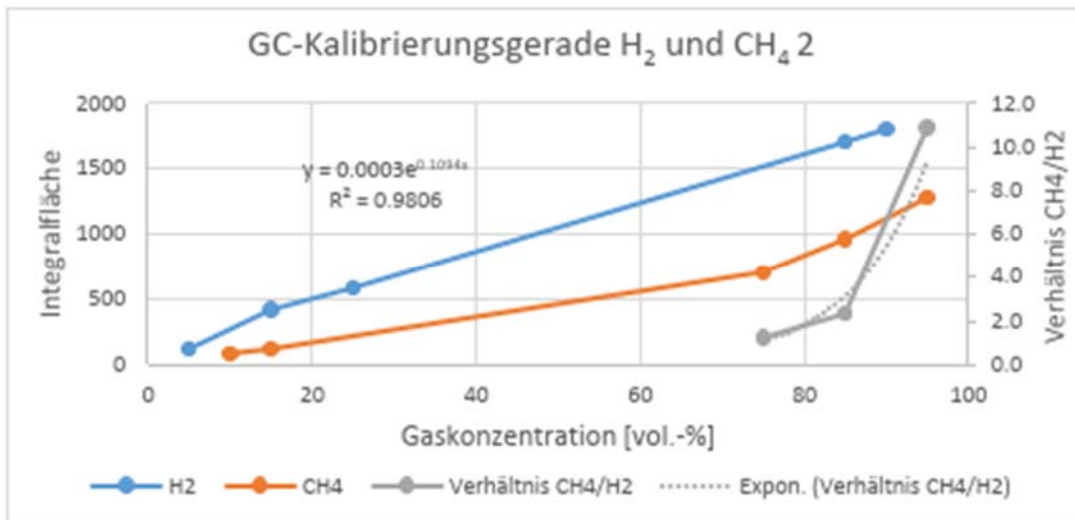


Abbildung 13.6 Optimierte GC-Kalibrierungsgerade.

Mittels der exponentiellen Regressionsgeraden in Abbildung 13.6 kann nun der Methananteil und somit der Wasserstoffanteil einer Gasmischung berechnet werden. Dazu wird die Regressionsfunktion wie folgt umgestellt. Da das Verhältnis der beiden Integrale im Diagramm über die jeweilige Methankonzentration der Gasmischung angegeben wird, muss, um die Wasserstoffkonzentration zu ermitteln, der X-Wert der Regressionsfunktion von 100 % subtrahiert werden, entsprechend der folgenden Formel:

$$c_{H_2} = 100 \% - \frac{\ln\left(\frac{y}{0,0003}\right)}{0,1094}$$

mit  $c_{H_2}$  (Wasserstoffkonzentration in vol.-%)

## 14 Untersuchungen zum Einfluss der Erdgasbestandteile auf das Metallhydrid (AP A2)

### H<sub>2</sub>-Speicherkapazität in 100 % Wasserstoff:

Die Ergebnisse der ersten 10 Zyklen unter Wasserstoff stellen die Ausgangslage zur Bewertung der potenziell folgenden Degradation dar. Wie in Abbildung 14.1 zu sehen ist, befindet sich die Wasserstoffspeicherkapazität des Magnesium/Magnesiumhydrid-Systems zwischen 5 und 6 mass.-%. Der höchste Wert ist mit 6,14 mass.-% nach dem dritten Zyklus erreicht. Am Ende der 10 Zyklen liegt die Kapazität bei 5,22 mass.-%, dies stellt auch das festgestellte Minimum der Messungen dar. Im Schnitt liegt die Wasserstoffspeicherkapazität bei 5,51 mass.-%.

Die Entwicklung der Wasserstoffspeicherkapazität über die durchgeführten Zyklen verläuft, abgesehen vom dritten Zyklus, linear und bleibt dabei größtenteils stabil.

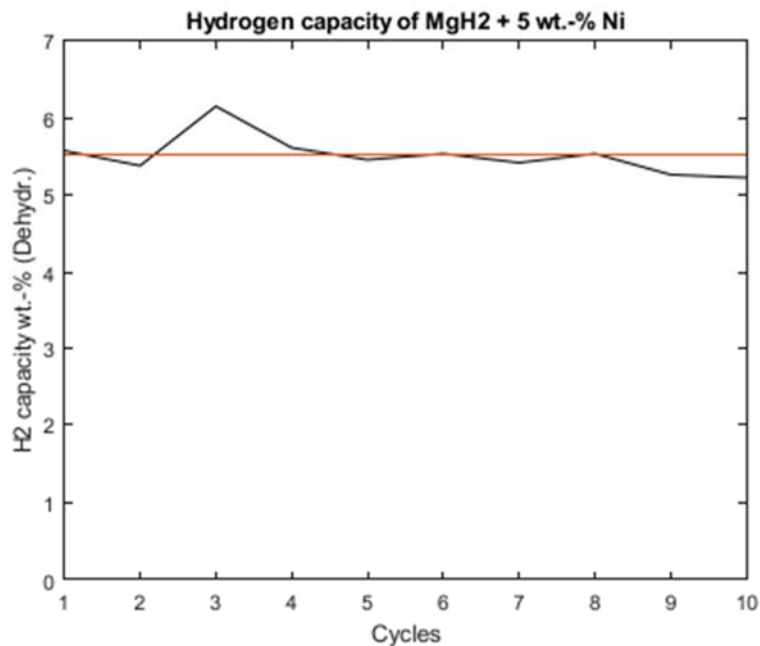


Abbildung 14.1 Wasserstoffspeicherkapazität über 10 Zyklen in 100 % Wasserstoff, orange: Durchschnitt Wasserstoffspeicherkapazität, schwarz: Wasserstoffspeicherkapazität.

#### H<sub>2</sub>-Speicherkapazität in 20 % Wasserstoff / 80 % Methan:

Nach Abschluss der Versuche unter Wasserstoff über 10 Zyklen wurde das Verhalten über weitere 10 Zyklen in einem Methan/Wasserstoff-Gemisch (80 / 20 vol.-%) betrachtet. Wie in Abbildung 14.2 zu sehen ist, wird mit 5,76 mass.-% H<sub>2</sub> der höchste Wert erreicht. Der Durchschnittswert über 10 Zyklen liegt bei 5,51 mass.-%.

Der Verlauf der Messwerte ist bis auf kleine Schwankungen zwischen Minimum und Maximum größtenteils stabil. Es lässt sich über die Zyklen nur eine leichte Absenkung der Kapazität erkennen, diese ist jedoch nicht als signifikant zu betrachten, da sie im Rahmen, der bereits unter Wasserstoff aufgefallenen Schwankungen liegt. Außerdem bildet der letzte Wert in Zyklus 20 nicht das Minimum und ist somit ebenfalls als eine normale Schwankung einzuordnen. Generell ist auffällig, dass das Verhalten im Methan-Wasserstoff-Gemisch, dem unter Wasserstoff nahezu gleich, sowohl die Schwankungen als auch die durchschnittliche Wasserstoffspeicherkapazität ähneln sich in beiden Abschnitten des Versuchs stark.

Abschließend bleibt festzustellen, dass anhand der Messdaten, das Methan über den Verlauf von 10 Hydrierungs-/Dehydrierungs-Zyklen keinen signifikanten Effekt gegenüber dem Material aufweist (siehe Abbildung 14.2).

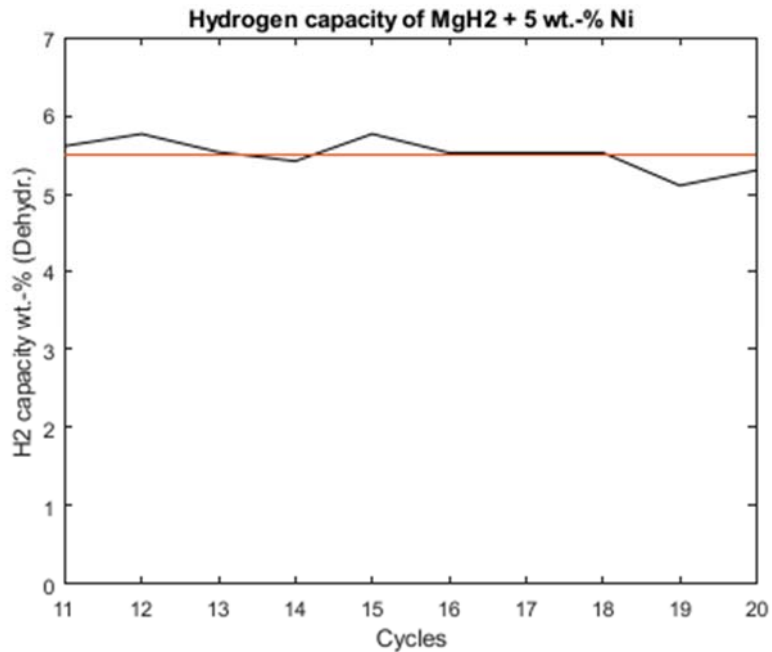


Abbildung 14.2 Wasserstoffspeicherkapazität über 10 Zyklen in Methan-Wasserstoff (80 / 20 vol.%), orange: Durchschnitt Wasserstoffspeicherkapazität, schwarz: Wasserstoffspeicherkapazität.

H<sub>2</sub>-Speicherkapazität in 20 % Wasserstoff, 80 % Erdgas:

Das verwendete Erdgas H der Firma Air liquide setzt sich nach Herstellerangaben wie folgt zusammen.

Molekül	Summenformel	Anteil-[%]
Methan	CH <sub>4</sub>	83-99
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<12
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0,5-3
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	<1,5
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,1-1
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1-1

Die Konzentrationsangaben des Herstellers sind ziemlich unspezifisch und konnten nicht in jedem Punkt verifiziert werden.

Die Ergebnisse des Hauptteils der Versuche sind in Abbildung 14.3 dargestellt. Die Wasserstoffspeicherkapazität wurde über insgesamt 45 Zyklen untersucht. Die maximale Wasserstoffspeicherkapazität erreicht das Material nach dem Zyklus 21 mit 5,61 mass.-%.

Der Durchschnitt der Wasserstoffspeicherkapazität liegt bei 4,90 mass.-%. Es ist eine geringere Speicherkapazität im Vergleich zu den vorherigen Versuchen zu beobachten. Allerdings steigt diese in den letzten Experimenten wieder bis auf 5,4 mass.-% an, so dass man hier nicht von einem beobachtbaren Degradationsprozess sprechen kann. Die beobachteten Schwankungen sind eher auf Fluktuationen in der experimentellen Durchführung zurückzuführen.

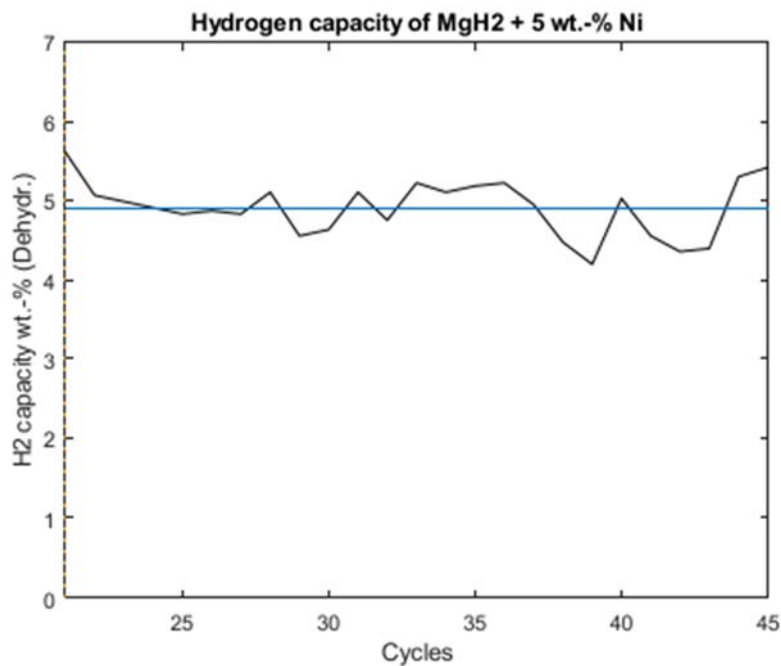
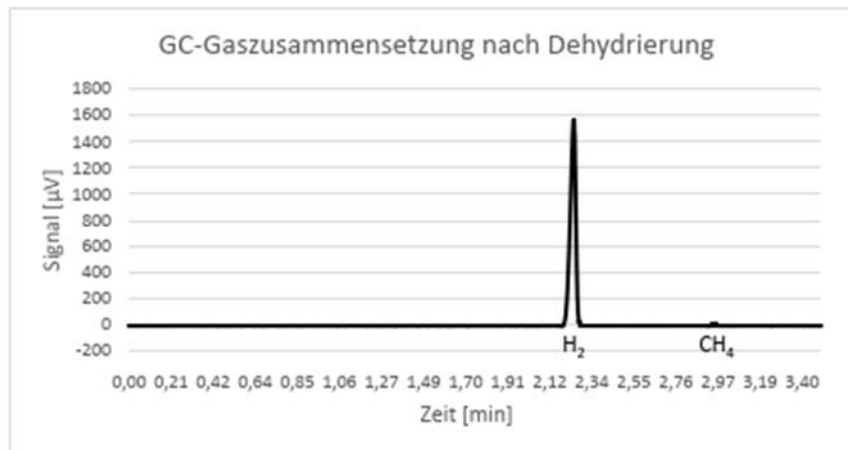


Abbildung 14.3 Wasserstoffspeicherkapazität über 45 Zyklen in Erdgas-Wasserstoff (80 / 20 vol. %), orange: Durchschnitt Wasserstoffspeicherkapazität, schwarz: Wasserstoffspeicherkapazität.

#### Analyse der Gaszusammensetzung nach der Dehydrierung:

Obwohl das Metallhydrid keine Reaktion mit Methan eingehen sollte (Hydrierung erfolgte mit dem Methan-Wasserstoff-Gemisch), sind in dem desorbierten Wasserstoff geringe Spuren an Methan detektierbar, wie in Abbildung 14.4 zu sehen ist.



**Abbildung 14.4** Gaschromatogramm von desorbiertem Gas nach der Hydrierung in einem Methan-Wasserstoffgemisch.

Um Verunreinigungen der Wasserstoffquelle auszuschließen, wurden GC-Analysen vom Wasserstoff durchgeführt. Dazu werden die Ventile des Versuchsaufbaus so eingestellt, dass der Autoklav sowie das Reservoir verschlossen sind und ein direkter Weg zwischen der Wasserstoffleitung und dem Gasprobenbeutel besteht. Bevor die Probe entnommen wird, wird das Teilsystem mehrmals mit Wasserstoff gespült und mittels der Vakuumpumpe evakuiert. Die anschließende Probe weist keine detektierbaren Spuren von Methan auf.

Des Weiteren könnte der Reinigungsprozess zwischen der Hydrierung und Dehydrierung nicht ausreichen, um das verbliebene Methan vollständig aus dem System zu entfernen. Um dies zu überprüfen, wird zwischen dem Reinigungsvorgang und der Dehydrierung, das System mit ca. 2 bar Wasserstoff befüllt. Von dem sich im System befindlichen Gas wird nun eine GC-Analyse durchgeführt. Diese weist ebenfalls keine detektierbaren Spuren von Methan auf.

Durch den Ausschluss dieser potenziellen Quellen des Methans, kann angenommen, dass das Methan während der Dehydrierung mit dem Wasserstoff aus dem Material entweicht und somit während der Hydrierung im oder am Material eingelagert/angelagert wurde. Ähnliches Verhalten wurde auch in der Literatur beschrieben [1].

Da sich das Verhältnis der Integrale der beiden in der Abbildung dargestellten Signale außerhalb der Kalibrier Grenzen befindet, ist es nicht möglich die Methankonzentration auf diesem Wege zu bestimmen. Allerdings kann als maximale Obergrenze ein Wert  $>5$  vol.-%  $\text{CH}_4$  im desorbierten  $\text{H}_2$ -angegeben werden. Bei einem linearen Verhalten der Kalibriergeraden zwischen den Messpunkten mit 15 und 5 vol.-% Methan (siehe Abbildung 17.5) kann die Methankonzentration bei einer linearen Fortführung der Kalibriergeraden auf  $>1$  vol.-% bestimmt werden.

Die Herkunft kleiner Methananteile, auch bei Wasserstoff / Methangas-Gemischen, kann nicht abschließend geklärt werden. Es wird allerdings vermutet, dass diese in die Kristallstruktur des bei der Hydrierung gebildeten  $\text{MgH}_2$  eingelagert werden, ohne dass es zu einer chemischen Reaktion kommt. Beim Aufbrechen dieser Struktur während der Zersetzung werden diese dann mit dem entstehenden Wasserstoff freigesetzt.

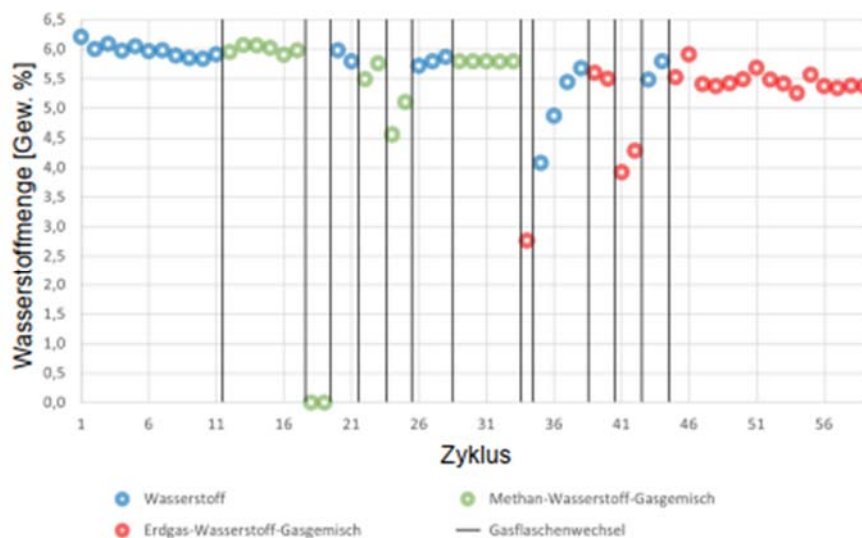


## 15 Optimierung des Metallhydrides (Fe als Katalysator) (AP A3)

Zur weiteren Optimierung des Metallhydrides wurde insbesondere der Katalysator variiert. Während Ni aus zahlreichen Publikationen und aus den hier vorgestellten Ergebnissen als sehr effizienter Hydrier- und Dehydrierkatalysator bekannt ist, gibt es nur sehr wenige Informationen zum Verhalten von Fe als Katalysator für die Hydrierung und Dehydrierung von Magnesium. Dabei besitzt Fe den Vorteil eines extremen niedrigen Preises gegenüber Ni. Auch können Ni-Stäube allergische Reaktionen auslösen und eine krebserzeugende Wirkung wird vermutet. Daher wurden von uns, insbesondere hinsichtlich einer möglichen kommerziellen Anwendung, einhergehend mit dem Vermischen großer Mengen an Metallpulvern, nach Alternativen gesucht. Hier hat sich Fe-Pulver als die billigste Alternative angeboten.

Die Herstellung des Mg-Fe-Gemisches erfolgte durch einfaches Vermischen von Mg-Pulver mit 5 mass.% Fe-Pulver (350 mesh, 99,8 %). Das so hergestellte Gemisch wurde entsprechend den Experimenten von Ni-dotiertem Mg untersucht.

Die Abbildung 15.1 fasst die Ergebnisse der Hydrier- und Dehydrierexperimente mit Wasserstoff, Wasserstoff / Methan (20 / 80 vol.-%) und Wasserstoff / Erdgas (20 / 80 vol.-%) zusammen. Dabei ist zu beachten, dass bei der Hydrierung mit reinem Wasserstoff ein Druck von 20 bar und bei den Gasgemischen ein Gesamtdruck von 100 bar verwendet wurde. Bei einer Konzentration von 20 vol.-% H<sub>2</sub> im Gasgemisch kann von einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 20 bar ausgegangen werden, so dass gleiche Hydrierbedingungen vorlagen.



**Abbildung 15.1** Ergebnisse der Hydrierungen von Fe-dotiertem Mg mit unterschiedlichen Gasgemischen.

Die ersten Experimente (blaue Kreise) wurden mit reinem Wasserstoff durchgeführt und dienten zur Aktivierung des Mg/MgH<sub>2</sub>-Systems. Hier wurde eine Kapazität von ca. 6 mass.% erreicht, vergleichbar mit den Ergebnissen der Ni-dotierten Proben. Grüne Kreise zeigen die erzielten Kapazitäten bei der Verwendung des Wasserstoff-Methan-Gemisches. Hier konnten keine signifikanten Unterschiede zu den Hydrierungen mit reinem Wasserstoff festgestellt werden. Nach den Fehlmessungen im Zyklus 18 und

19 wurde erneut mit reinem Wasserstoff das Material aktiviert und erreichte die vorherigen Speicherkapazitäten von ca. 6 mass.-%. Diese wurde dann auch in mehreren Zyklen mit einem Wasserstoff / Methan Gemisch erreicht. Abschließend wurden Messungen mit Wasserstoff / Erdgasgemischen durchgeführt (rote Kreis). Die hier erzielten Kapazitäten lagen etwas niedriger und pendelten sich auf einen konstanten Wert von 5,5 mass.-% ein.

Bei der Verwendung von Fe als Katalysator konnte kein signifikanter Unterschied zu den Ni-dotierten Materialien festgestellt werden.

Zum Vergleich sind in der folgenden Abbildung 15.2 noch einmal die Ergebnisse des oben beschriebenen Versuches mit Ni-dotierten Proben zusammengefasst

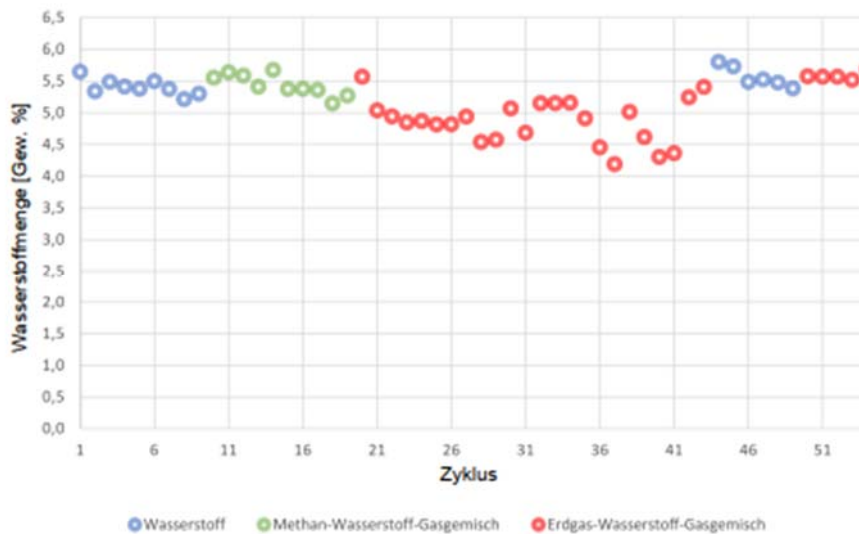


Abbildung 15.2 Ergebnisse der Hydrierungen von Fe-dotiertem Mg mit unterschiedlichen Gasgemischen.

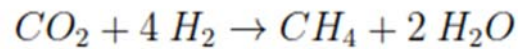
In beiden Fällen wurde jeweils eine Speicherkapazität zwischen 5,5 und 6 mass.-% beobachtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei den hier durchgeführten Untersuchungen zu Hydrier-Dehydriereigenschaften von Ni- oder Fe-dotiertem Magnesium und auch mit unterschiedlichen Gasgemischen keine signifikanten Unterschiede zu beobachten waren.

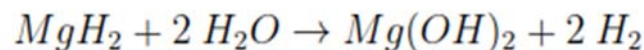
#### Verhalten des Metallhydrides gegenüber Verunreinigungen im Erdgas:

Ein häufig vorkommender Bestandteil im Erdgas ist  $\text{CO}_2$ , das in einem Konzentrationsbereich von ca 1 vol.-% vorkommen kann. Daher wurde das Augenmerk auf die Reaktivität des Speichermaterials gegenüber  $\text{CO}_2$  gelegt.

Als mögliche Reaktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in Anwesenheit eines Katalysators muss die Methanisierung in Betracht gezogen werden. Insbesondere Ni-Verbindungen sind als gute Katalysatoren für diese Reaktion bekannt.



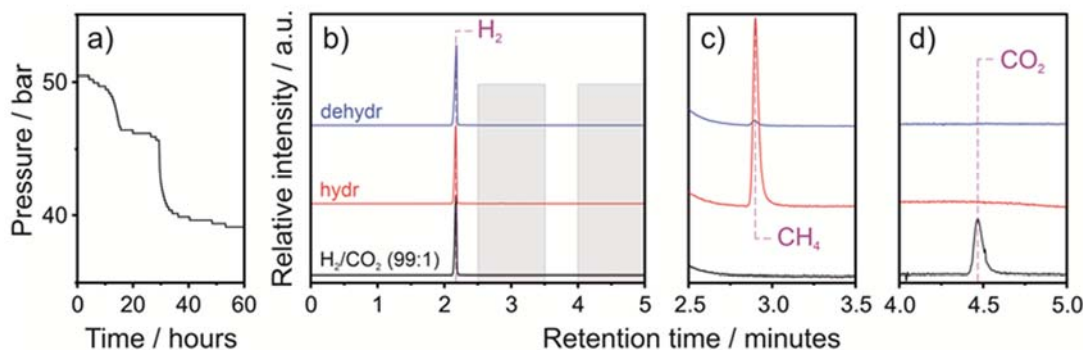
Dabei ist zu beachten, dass bei der Methanisierung entstehendes Wasser in einem folgenden Reaktionsschritt mit Mg oder  $\text{MgH}_2$  weiterreagieren kann, bei dem  $\text{Mg(OH)}_2$  und  $\text{H}_2$  entsteht.



Da bei Temperaturen um  $350^\circ\text{C}$  gearbeitet wird, kann dann in einem weiteren Schritt, unter Abspaltung von Wasser,  $\text{MgO}$  als stabiles Endprodukt gebildet werden.

Die Versuche wurden mit einem Gasmisch, bestehend aus 1 vol.-%  $\text{CO}_2$  und 99 vol.-%  $\text{H}_2$ , bei einem Druck von 50 bar (0,5 bar Partialdruck  $\text{CO}_2$ ) durchgeführt.

Die Ergebnisse für die Reaktion mit Ni-dotiertem Magnesium sind in der Abbildung 15.3 zusammengefasst.



**Abbildung 15.3** Verhalten von Ni-dotiertem Mg gegenüber einem  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gasmisch.

Die Abbildung 15.3a zeigt die Druckabnahme während der Hydrierung von aktiviertem Ni-Mg-Material (nicht hydriert). Die Druckabnahme geht einher mit der Bildung von  $\text{MgH}_2$ . Die Abbildungen b, c, d beschreiben gaschromatographische Analysen des Gasmisches im Reaktor. Die graue Linie beschreibt das GC der eingesetzten Gasmischung  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (99 / 1 vol.-%). Der größte Peak ist wie erwartet Wasserstoff mit einer Retentionszeit von etwas mehr als 2 min.  $\text{CO}_2$  wird bei einer Retentionszeit von ca. 4,5 min (vergrößertes Signal!) beobachtet. Methan kann in der Gasmischung nicht nachgewiesen werden. Nach erfolgter Hydrierung (hydr, rote Linie) wird das Restgas untersucht. Neben Wasserstoff wird hier Methan bei einer Retentionszeit von ca. 3 min beobachtet,  $\text{CO}_2$  ist in der Gasmischung nicht mehr vorhanden. Die blaue Linie beschreibt das freigesetzte Gas während der Dehydrierung von  $\text{MgH}_2$ . Neben

dem erwarteten Wasserstoff können noch minimale Spuren an  $\text{CH}_4$  nachgewiesen werden. Das Auftreten von  $\text{CH}_4$  bei der Dehydrierung wurde bereits auch bei den Zyklenversuchen beobachtet und eine mögliche Erklärung auch dort gegeben.

Die Versuche zeigen eindeutig, dass während der Hydrierung von Mg anwesendes  $\text{CO}_2$  komplett in  $\text{CH}_4$  (Methanisierung) umgewandelt wird. Wie oben angegeben, muss dabei auch zwangsläufig Wasser entstehen, das dann ggf. mit den anwesenden Mg weiterreagiert.

Die oben beschriebenen Versuche wurden mehrmals wiederholt und anschließend das Speichermaterial mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Abbildung 15.4 zeigt das erhaltene Diffraktogramm.

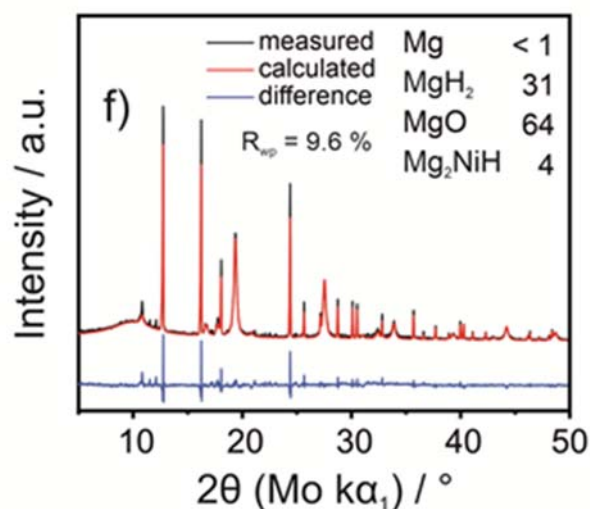
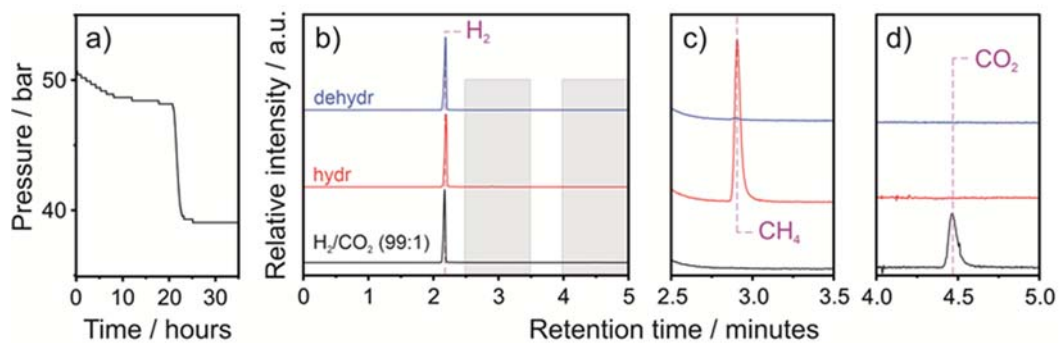


Abbildung 15.4 Diffraktogramm des Speichermaterials nach mehrmaliger Hydrierung in einem  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$ -Gasgemisch.

Als Hauptbestandteil wurde neben  $\text{MgH}_2$  eindeutig  $\text{MgO}$  identifiziert (die Zahlen geben die prozentualen Anteile wieder, bestimmt aus Rietveld-Verfeinerungen). Damit ist die oben beschriebene Vermutung bestätigt, dass während der Methanisierung entstehendes Wasser in einer Folgereaktion zu einer Deaktivierung des Speichermaterials führen kann. Die Degradation des Materials zeigt sich auch in einer reduzierten Speicherkapazität, die innerhalb weniger Versuche von ca. 5 mass.-% auf ca. 2,5 mass.-% absinkt.

Als Fazit muss festgehalten werden, dass  $\text{CO}_2$ -Bestandteile im Erdgas ein grundsätzliches Problem darstellen und zu einer Degradierung des Speichermaterials führen werden. Diese sollten daher so weit als möglich abgetrennt werden.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Fe-dotierten Mg-Speichermaterial durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 15.5 zusammengefasst.



**Abbildung 15.5** Verhalten von Fe-dotiertem Mg gegenüber einem  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gasgemisch.

Die erzielten Ergebnisse sind in jedem Punkt mit den Ergebnissen des Ni-dotierten Materials vergleichbar. Auch im Falle des Fe-dotierten Materials wird eine vollständige Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in Methan beobachtet (hydr, rote Linie). Im Restgas ist kein  $\text{CO}_2$  nach erfolgter Hydrierung zu beobachten. Ebenso werden auch in diesem Fall bei der Dehydrierung noch minimale Spuren von Methan im entstandenen Wasserstoff nachgewiesen (dehydr, blaue Linie). Die fortschreitende Degradation ist auch hier mit einer Abnahme der Speicherkapazität auf ca. 2,5 mass.-% verbunden.

## 16 Analyse des Metallhydrides (AP C2)

*Mg/MgH<sub>2</sub> dotiert mit 5 wt-% Ni:*

Nach Abschluss der Hydrier- und Dehydrierungsversuche, wurde das Material aus dem Autoklaven entnommen und zu Beginn optisch betrachtet. Anschließend wurde mittels thermogravimetrischer Analyse und dynamischer Differenzkalorimetrie, sowie Massenspektrometrie des desorbierten Gases das Material genauer analysiert.

*Visuelle Beschreibung des Materials:*

Nach dem Öffnen des Autoklaven und vorsichtigem Ausschütten des Materials, zeigt sich zuerst eine Schicht von hell gräulichem Pulver mit einer Tendenz zur Bildung kleiner Klumpen, welche nach leichter mechanischer Einwirkung zerfallen. Auf der Oberfläche dieser Klumpen sind kleine, braun-rötliche Partikel zusehen. Die gräuliche Schicht wird von der braun-rötlichen abgetrennt und als Probe 05 gekennzeichnet. Der braun-rötliche Teil wird als Probe 06 gekennzeichnet. Durch weiteres Schütten zeigt sich eine weitere Schicht, farblich ist diese etwas dunkler und weist nahezu keine rötlichen Partikel auf. Außerdem sind dort keine Klumpen zu sehen. Diese Schicht wird als Probe 07 gekennzeichnet. Die dritte Schicht ist pulverförmig und weist keine Klumpen auf, erneut sind vereinzelt braun-rötliche Partikel sichtbar, diese wird als Probe 08 gekennzeichnet. Die nächste Schüttung weist ebenfalls keine Klumpen auf und besteht zum Großteil aus braun-rötlichen Partikeln, diese wird als Probe 09 gekennzeichnet. Die letzte Schicht, als Probe 10 gekennzeichnet, befindet sich im untersten Bereich und hat direkten Kontakt zum Autoklaven. In dieser Schicht sind

keine Klumpen zusehen, die Farbe des Pulvers ist dunkelrot. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit zunehmender Tiefe des Pulvers in dem Autoklaven die Menge der braun-rötlichen Partikel zunimmt. Außerdem sind in der oberen Schicht teilweise verklumpte, aber nicht gesinterte Partikelagglomerationen vorzufinden.

#### TGA/DSC-Analyse des hydrierten Materials:

Die TGA/DSC-Analyse wird in einem Temperaturbereich von 50 bis 500°C mit einer Temperaturrampe von 10 K/min durchgeführt. Im Folgenden sind die Diagramme der Ergebnisse in Reihenfolge der Schichttiefe der Probe aufgeführt, beginnend mit Probe 05 (oben), abschließend mit Probe 10 (unten). Aufgrund einer, für die Analyse, zu geringen Menge der Probe 06, wurde diese mit einem Teil der Probe 05 aufgefüllt.

Die Diagramme zeigen mit der schwarzen Kurve die über den Gewichtsverlust berechnete Wasserstoffspeicherkapazität der jeweiligen Probe, dazu die Skala auf der linken Y-Achse. Die blaue Kurve zeigt den Wärmestrom relativ zur Leerprobe des DSC, auf der rechten Y-Achse ist die Skala im mW-Bereich aufgeteilt. Die Werte werden über die Temperatur der Probe auf der X-Achse in einer Celsius-Skala aufgezeichnet.

Die oberste Schicht (Probe 05) weist, wie in Abbildung 16.1 zu sehen ist, laut der TGA-Analyse einen Wasserstoffanteil von knapp über 6 mass.-% auf. Aufgrund der endothermen Dehydrierungsreaktion des Metallhydrids, lässt sich anhand des Wärmestroms feststellen, dass der Wasserstoff in zwei Reaktionen desorbiert wird. Die erste Dehydrierung beginnt bei ca. 330°C, daraufhin folgt eine weitere Dehydrierungsreaktion bei ca. 390°C.

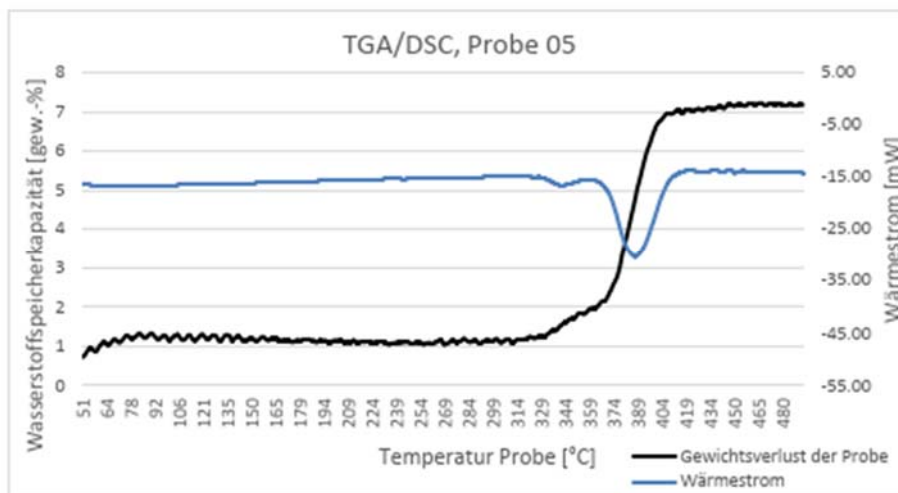


Abbildung 16.1 TGA-DSC Probe 05.

In Abbildung 16.2 ist ersichtlich, dass die Mischung aus Probe 05 und 06, eine Wasserstoffspeicherkapazität von ca. 6 mass.-% aufweist. Die Dehydrierung findet wie bei der Probe 05 in zwei Schritten statt, jedoch sind beide Dehydrierungen bei niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Zu Beginn wird ca. 1 mass.-% Wasserstoff bei 250°C desorbiert, daraufhin die restlichen 5 mass.-% bei ca. 350°C freigesetzt werden. Des Weiteren ist der zweite Wärmestrom-Peak breiter und weist ein doppeltes lokales Minimum auf, dies könnte durch unterschiedliche Partikelgrößen erklärbar

sein. Außerdem ist der erste Wärmestrompeak breiter und die in der ersten Reaktion desorbierte Menge an Wasserstoff größer als in Probe 05.

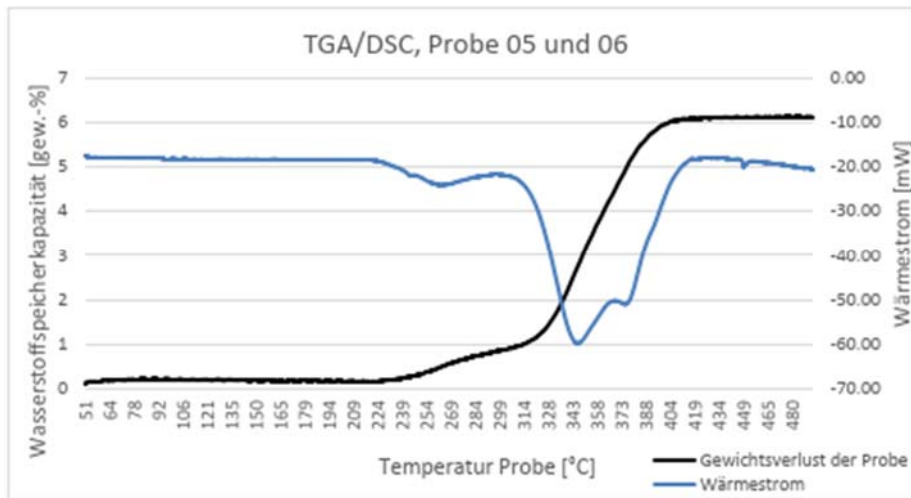


Abbildung 16.2 TGA-DSC Probe 05 / 06.

Die Menge an desorbierten Wasserstoff in Probe 07 (Abbildung 16.3) beträgt etwas weniger als 6 mass.-%. Die Dehydrierung des Materials findet wie in den vorherigen Proben in zwei Reaktionen statt. Die Dehydrierungen finden bei ähnlichen Temperaturen wie die der Probe 05/06. Der zweite Peak des Wärmestroms setzt sich aus zwei lokalen Minima zusammen, diese bilden jedoch im Vergleich zur Probe 05/06 fast einen Peak.

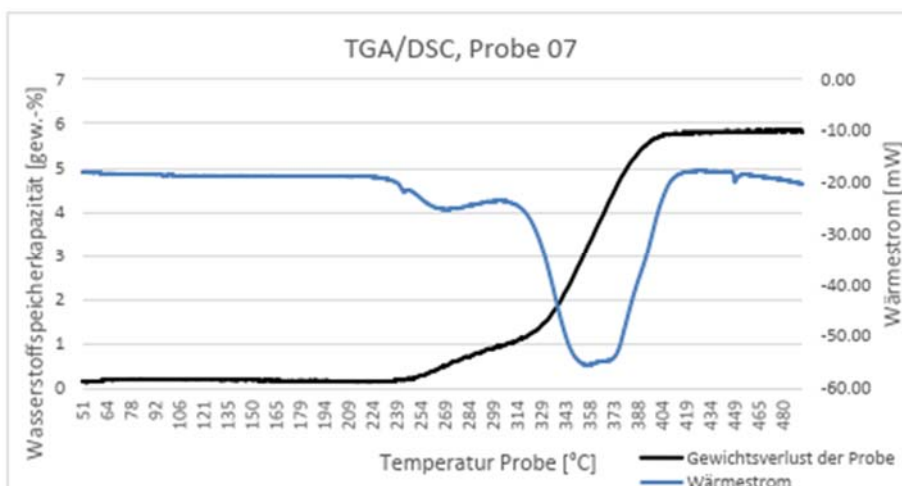


Abbildung 16.3 TG-DSC-Probe 7.

Die TGA-Analyse der Probe 08 (Abbildung 16.4) weist einen Wasserstoffanteil von ca. 4,6 mass.-% auf. Auch dieser ist, wie anhand des Wärmestroms zu sehen ist, in zwei

Reaktionen aufgeteilt. Die Reaktionen finden erneut bei ca. 250°C und 350°C statt. Bei der ersten Dehydrierungsreaktion werden ca. 2 gew.-% Wasserstoff desorbiert und anschließend die weiteren 2,6 mass.-% in der zweiten Dehydrierungsreaktion. Sowohl durch den Verlauf des Gewichtsverlusts als auch anhand des Wärmestroms ist ersichtlich, dass der Anteil der ersten Dehydrierungsreaktion im Vergleich zu den vorherigen Proben zunimmt. Der Peak der zweiten Reaktion ist ebenfalls in zwei lokale Minima aufgeteilt.

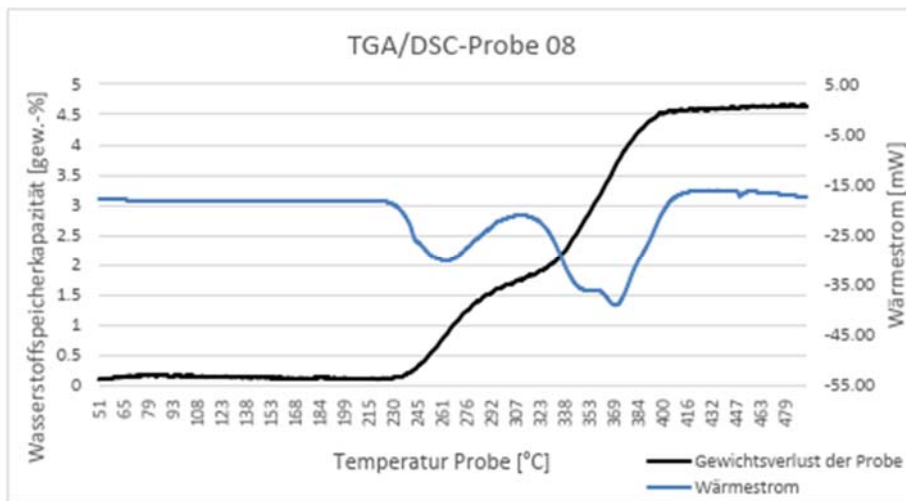


Abbildung 16.4 TGA-DSC Probe 8.

Die Probe 09 besitzt (Abbildung 16.5) laut TGA-Analyse eine Wasserstoffspeicherkapazität von ca. 5,1 mass.-% auf, ebenfalls in zwei Reaktionen aufgeteilt. Der Anteil der ersten Dehydrierung ist, mit etwas über 1,5 mass.-% desorbierten Gas, geringer als der der zweiten Dehydrierung.

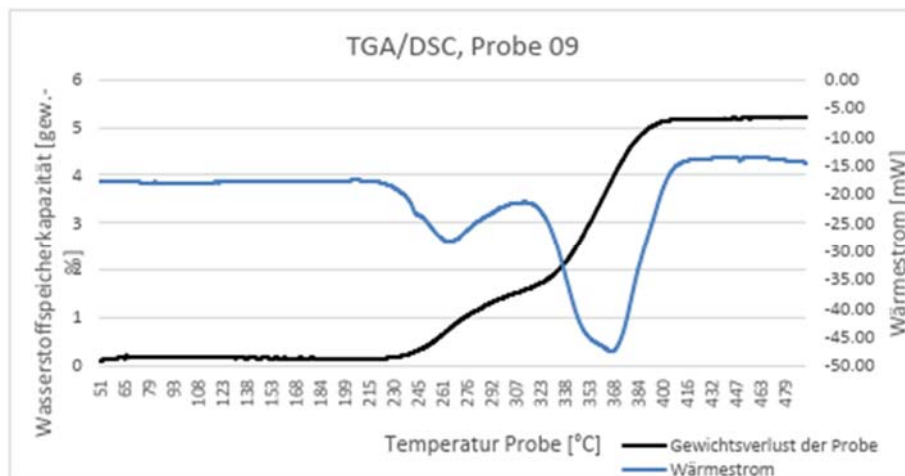


Abbildung 16.5 TGA-DSC Probe 9.



Die TGA/DSC-Analyse der Probe 10 ist in Abbildung 16.6 dargestellt. Diese unterscheidet sich stark von den vorherigen. Die Wasserstoffspeicherkapazität beträgt laut der TGA-Messung ca. 3,1 mass.-% und ist somit niedriger als in den anderen Proben. Der Anteil an  $Mg_2NiH_4$  hat weiter zugenommen und macht in dieser Probe den Großteil aus. Auffällig ist der Wärmestrompeak der ersten Dehydrierung, der aufgenommene Wärmestrom startet mit dem Maximum und flacht daraufhin schnell wieder ab. Außerdem finden beide Dehydrierungen bei erhöhten Temperaturen statt, wie es auch in den TGA/DSC-Analysen der Probe 05 zu sehen ist.

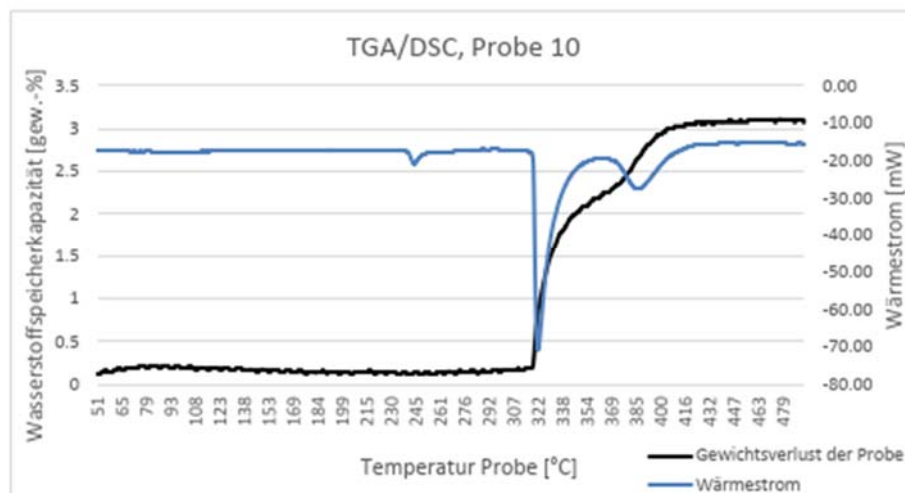


Abbildung 16.6 TGA-DSC Probe 10.

Zusammenfassend lässt sich in allen Proben beobachten, dass zwei unterschiedliche Dehydrierungsreaktionen stattfinden. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem Magnesiumhydrid ( $MgH_2$ ) ein weiteres Metallhydrid vorliegt. Die Verwendung von Ni-Metall als Katalysator ermöglicht auch die Bildung von  $Mg_2NiH_4$  als weiteres Hydrid. Der Temperaturbereich von ca. 250°C für die Zersetzung deckt sich mit den Werten aus der Literatur [2]. Die Temperaturverschiebung der Dehydrierung von Probe 05 und 10 könnte durch eine andere Struktur der Partikel begründet werden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Menge des in der ersten Dehydrierungsreaktion desorbierten Gases mit zunehmender Tiefe im Autoklaven ansteigt, während die Wasserstoffspeicherkapazität der gesamten Probe abnimmt. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass durch das ständige Einströmen von Gasen die Pulvermischung mehrmals aufgewirbelt wird und es dabei zu einer partiellen Separation der beiden Metallhydride kommt.  $Mg_2NiH_4$  weist ein höheres spezifisches Gewicht als das  $MgH_2$  auf. Da der Widerstand zwischen der Gasphase und den Partikeln einen geringeren Einfluss auf die schweren Partikel hat, würden diese schneller absinken und sich somit in der unteren Schicht der Pulverschüttung ansammeln. Da die theoretische Wasserstoffspeicherkapazität von  $Mg_2NiH_4$  nur 3,6 mass.-% beträgt, sinkt mit zunehmendem Anteil an  $Mg_2NiH_4$  die gesamte Wasserstoffspeicherkapazität der Probe.

## 17 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, ob katalytisch aktiviertes Magnesium zur Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff/Methan und Wasserstoff/Erdgas-Mischungen geeignet ist. Während des Trennverfahrens wird Mg durch den vorhandenen Wasserstoff hydriert und in einem anschließenden Desorptionsprozess wird der Wasserstoff wieder freigesetzt.

Die Reinheit des freigesetzten Wasserstoffs erreicht Werte  $> 99$  vol.-%, es konnten aber immer noch kleine Reste an Methangas im Wasserstoff nachgewiesen werden. Allerdings konnte die Herkunft dieses Methans nicht abschließend geklärt werden. Da eine Reaktion des Methans mit dem Speichermaterial Mg ausgeschlossen werden kann, wird vermutet, dass sich kleine Menge von Methangas bei der Hydrierung in die Kristallstruktur von  $MgH_2$  eingeschlossen werden. Diese werden dann bei der Desorption auch wieder freigesetzt. Als Katalysatoren wurden insbesondere Ni und Fe ausgetestet, insbesondere hinsichtlich einer technischen Umsetzung in großem Maßstab. Während in der grundsätzlichen Reaktivität keine Unterschiede zwischen beiden Katalysatoren festgestellt wurden, sollte Fe den Vorzug bei Herstellung großer Mengen an Speichermaterial erhalten. Dies ist einerseits im deutlich niedrigeren Preis bedingt und andererseits gibt es bei der Verarbeitung von Nickelpulvern zumindest gesundheitliche Bedenken. Als bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von aktivem Material zur Abtrennung von Wasserstoff wird ein einfaches Vermischen von Mg-Pulver mit Fe-Pulver bevorzugt. Dieser Prozess kann ohne größeren Aufwand oder Investitionskosten umgesetzt werden. Die aktive Spezies des Fe-Katalysators wird während der ersten Hydrierungen des Materials gebildet.

Wichtig für den Einsatz von Metallhydriden bei der Abtrennung von Wasserstoff aus Erdgas ist die Beständigkeit gegenüber Verunreinigungen, die im Erdgas zusätzlich vorhanden sind. Hier sind insbesondere  $CO_2$  und Feuchtigkeit zu erwähnen. Bei Anwesenheit von  $CO_2$  konnte nachgewiesen werden, dass dies vollständig in einem Methanisierungsprozess in  $CH_4$  umgewandelt wird. Dies gilt sowohl mit Ni und auch mit Fe als Katalysator. Allerdings reagiert das bei diesem Prozess entstehende Wasser mit Mg oder  $MgH_2$  zu  $Mg(OH)_2$  und wird dann bei den Temperaturen  $< 300^\circ C$  in  $MgO$  umgesetzt.  $MgO$  wurde eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Einhergehend damit konnte ein Kapazitätsverlust für die Speicherung von Wasserstoff beobachtet werden. Dies bedeutet, dass bei dem Einsatz von Fe/Ni-dotiertem Mg zur Wasserstoffabtrennung aus Erdgas-Wasserstoffgemischen sowohl  $CO_2$  und auch Wasser/Feuchtigkeit aus dem Erdgas entfernt werden sollten, um eine Abnahme der Speicherkapazität bei zunehmender Zyklenzahl zu verhindern.

## 18 Literaturangaben

A. Kumar, P. Muthukumar, Experimental investigation on the poisoning characteristics of methane as impurity in  $La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$  based hydrogen storage and purification system, Energy, 2022, 124888.

A. Reiser, B. Bogdanović, K. Schlichte, Application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems, International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25, 425-430.

## 19 Bewertung der Ergebnisse

### 19.1 Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung der erzielten Ergebnisse

In diesem Vorhaben wurde die H<sub>2</sub>-Abtrennung aus CH<sub>4</sub>-reichen Gasgemischen durch magnesiumbasierte Metall/Metallhydrid-Schüttungen untersucht und in einer Versuchsanlage im Labormaßstab mit parallelem Betrieb von zwei Durchströmreaktoren umgesetzt.

Aus wissenschaftlicher Sicht sind dabei die folgenden gewonnenen Ergebnisse hervorzuheben:

- Es wurde gezeigt, dass CO<sub>2</sub> als ein Bestandteil von Erdgas zur Oxidation von Magnesium (der Metall/Metallhydrid-Schüttung) und zur gleichzeitigen Umwandlung in Methan durch Reaktion mit dem vorliegenden Wasserstoff führt. Das dabei zusätzlich entstehende Wasser kann durch Oxid- und Hydroxidbildung dauerhaft zu einer Abnahme der Speicherkapazität und muss daher verhindert werden. Die einzige Möglichkeit stellt eine vorherige Abtrennung von CO<sub>2</sub> und auch von H<sub>2</sub>O aus dem Gasgemisch dar. Eventuell vorhandene Schwefelverbindungen müssen ebenfalls abgetrennt werden, da auch diese Bestandteile zur Degradation des H<sub>2</sub>-Separationsmaterials führen.
- Als Katalysatoren wurden insbesondere Ni- und Fe-Metallpulver untersucht. Während Ni aus zahlreichen Publikationen als sehr effizienter Hydrier- und Dehydrierkatalysator bekannt ist, gibt es nur sehr wenige Informationen zum Verhalten von Fe als Katalysator für die Hydrierung und Dehydrierung von Magnesium. Dabei besitzt Fe den Vorteil eines extrem niedrigen Preises gegenüber Ni. Ebenso können Ni-Stäube allergische Reaktionen auslösen und eine krebserzeugende Wirkung wird vermutet. Daher wurde, insbesondere hinsichtlich einer möglichen kommerziellen Anwendung, die mit dem Vermischen großer Mengen an Metallpulvern einhergeht, nach Alternativen gesucht. Hier hat sich Fe-Pulver als die günstigste Alternative angeboten. Die erzielten Ergebnisse zur Hydrierung- und Dehydrierung sind in jedem Fall vergleichbar zu Ni-dotierten Proben und erzielten auch in Langzeitversuchen stabile Ergebnisse.
- Es wurden die Einflüsse des H<sub>2</sub>-Partialdrucks, des Volumenstroms und der Temperatur der H<sub>2</sub>-abtrennenden Metall/Metallhydrid-Schüttung auf die H<sub>2</sub>-Trennleistung (quantitativ berechnet als Trennfaktor TF) und der Temperatur der Metall/Metallhydrid-Schüttung bei der Wiederfreisetzung des Wasserstoffs auf den Rückgewinnungsgrad RG systematisch untersucht. Der abgetrennte Wasserstoff besaß eine Reinheit von >99 %.

Mit diesen Ergebnissen wurden einerseits die Betriebsparameter für den parallelen Betrieb zweier Durchströmreaktoren festgelegt. Andererseits dienen diese Ergebnisse als Basis für weitere Optimierungen für zukünftige anwendungsnahe Systeme.

Aus technischer Sicht zeigen die Ergebnisse des Vorhabens, dass der gewählte Ansatz zur metallhydrid-basierten H<sub>2</sub>-Abtrennung prinzipiell richtig und erfolgversprechend ist.

Aus Tabelle 23.1 ist zu erkennen, dass die in diesem Vorhaben untersuchte und demonstrierte H<sub>2</sub>-Abtrennung im Vergleich zu anderen H<sub>2</sub>-Separationsverfahren sehr gute H<sub>2</sub>-Rückgewinnungswerte und Reinheiten des abgetrennten Wasserstoffs aufweist.

**Tabelle 19.1** Vergleich verschiedener H<sub>2</sub>-Abtrenntechniken mit erzielten H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgraden und H<sub>2</sub>-Reinheiten in Abhängigkeit vom eingesetzten Gasgemisch und der darin vorliegenden H<sub>2</sub>-Konzentration.

Methoden	Gasgemisch	H <sub>2</sub> -Konzentration [vol.-%]	H <sub>2</sub> -Rückgewinnung [%]	H <sub>2</sub> -Reinheit [%]
<b>PSA</b> [YAN20]	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : Ar 58 : 25 : 15 : 2	58	55,5-75,3	99,25-99,97
<b>Membran</b> [WER81]	H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	60	86	<99
<b>Membran+PSA</b> [LIE17]	H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	4	<60	99,97
<b>Elektrochemisch</b> [MRU24]	H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	5	87	<300ppm CH <sub>4</sub>
<b>Metallhydride:</b>				
<b>LaNi<sub>4,8</sub>Mn<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,1</sub></b> [DUN20]	H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	10	74	>99
<b>MgH<sub>2</sub></b> [diese Arbeit]	<b>H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub></b>	<b>20</b>	<b>92</b>	<b>&gt;99</b>

Für eine praktische Umsetzung dieses Konzepts in ein technisches, anwendungsnahe System müssen jedoch noch weitere F&E-Arbeiten vorgenommen werden:

- Gasbestandteile, die zu einer Degradation des Metall/Metallhydrids führen, müssen durch ein vorgeschaltetes System abgetrennt werden. Der nach dieser Abtrennung noch tolerierbare Restgehalt an Gasbestandteilen muss im Zusammenhang mit der vorgesehenen Standzeit der Reaktorfüllung für alle Gasbestandteile ermittelt werden.
- Zur Reduktion von notwendigen Abkühlphasen bei der Umschaltung zwischen den Reaktoren ist zudem eine aktive Kühlung, realisiert z. B. über eine zu integrierende fluidbasierte Wärmeübertragung, notwendig.
- Da die im H<sub>2</sub>-abtrennenden Reaktor durch die exotherme Reaktion freigesetzte Wärmemenge theoretisch prinzipiell einen Großteil des Wärmebedarfs des H<sub>2</sub>-freisetzenden Reaktors decken kann, ist eine Wärmeübertragung zwischen den Reaktoren sinnvoll. Beide Reaktoren werden jedoch zur Erzielung eines maximalen H<sub>2</sub>-Trennfaktors und H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrads auf einem ähnlichen Temperaturniveau betrieben. Es ist daher eine Wärmetransformation notwendig, da eine Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Reaktoren zu einer Verschlechterung der H<sub>2</sub>-Abtrennung führt.
- Potenziell können noch weitere Verbesserungen durch Optimierungen der katalytischen Phase im Metall/Metallhydrid sowie einen längs der Schüttung im Reaktor differenziert einstellbaren Temperaturverlauf erfolgen.
- Das H<sub>2</sub>-Abtrennsystem muss automatisiert werden. Hierzu ist eine Optimierung des Zusammenspiels der verschiedenen Prozessschritte der H<sub>2</sub>-Abtrennung und H<sub>2</sub>-Freisetzung notwendig.

Aus **wirtschaftlicher Sicht** kann eine Bewertung der H<sub>2</sub>-Abtrennung durch Metallhydride zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgenommen werden.

Bei der Versuchsanlage des Vorhabens handelt es sich um eine Anlage im Labormaßstab. Für eine Hochskalierung dieser Anlagentechnik sind weitere F&E-Arbeiten, die bereits oben beschrieben wurden, notwendig.

Unter wirtschaftlichen Aspekten vorteilhaft sind auf jeden Fall die praktisch unbegrenzte Verfügbarkeit des H<sub>2</sub>-Separationsmaterials Magnesium, dessen niedriger Preis (ca. 30 €/kg) und die Langzeitstabilität dieses Materials (nach vorheriger Abtrennung schädigender Gasbestandteile). Die zu Grunde liegende Einfachheit des H<sub>2</sub>-Abtrennungs-Prinzips sollte eine Umsetzung in die praktische Anwendung erleichtern.

Als weitere wirtschaftlich relevante Vorteile sind außerdem aufzuführen:

Die H<sub>2</sub>-Abtrennung mit einem geeigneten Metall/Metallhydrid bietet den Vorteil, dass das von H<sub>2</sub> abgetrennte Gas praktisch auf dem gleich hohen Druckniveau bleibt, auf dem es sich vor der H<sub>2</sub>-Abtrennung befand. Bei einer H<sub>2</sub>-Separation mit kombinierter Membran/PSA-Anlage ist dies nur zum Teil der Fall, so dass dabei – je nach weiterer Verwendung des von H<sub>2</sub> abgetrennten Gases – eine nachfolgende Verdichtung notwendig sein kann. Eine Gasverdichtung ist energieintensiv und damit teuer, weshalb das in diesem Vorhaben entwickelte System wirtschaftliche Vorteile bietet.

Im Vergleich zu einer elektrochemischen Gasabtrennung und Verdichtung könnte das (thermische) Metall/Metallhydrid-System, bis auf die MSR-Technik, nahezu von elektrischer Energie unabhängig betrieben werden: In dem Vorhaben wurde gezeigt, dass die exotherm entwickelte Wärmemenge bei der H<sub>2</sub>-Abtrennung auf einem Temperaturniveau anfällt, das prinzipiell zum Betrieb des endotherm betriebenen H<sub>2</sub>-Freisetzungs-Reaktor ausreichend ist. Bei Integration einer geeigneten Wärmeübertragung kann der Bedarf zum Betrieb einer solchen Anlage daher stark reduziert werden. Vor dem Hintergrund, dass der Bedarf an elektrischer Energie zukünftig stark zunehmen wird (Stichworte: E-Mobilität, Wärmepumpen), ist die hier untersuchte H<sub>2</sub>-Separationstechnik mit nur einem geringen elektrischen Energiebedarf entsprechend von großem Vorteil gegenüber herkömmlichen Verfahren.

## **19.2 Innovativer Beitrag, Nutzen und Anwendungsmöglichkeiten für KMU**

Gegenstand des Vorhabens war die H<sub>2</sub>-Abtrennung aus H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>- bzw. H<sub>2</sub>/Erdgas-Mischungen durch Mg-basierte Metall/Metallhydrid-Schüttungen. Es wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab entwickelt und gebaut, in der der Abtrennungsprozess mit zwei Durchström-Reaktoren im wechselseitigen Parallelbetrieb untersucht und damit die prinzipielle Funktionalität demonstriert werden konnte.

Wie in Kap. 23.1 bereits erläutert, kann davon ausgegangen werden, dass für den Betrieb eines solchen H<sub>2</sub>-Abtrennungssystem - bis auf den Energiebedarf der MSR-Technik - nur geringe zusätzliche Energie aufgebracht werden muss. Konkurrenz-Techniken, wie die elektrochemische Abtrennung und Verdichtung und die Kombination von Membran-Technik mit einer PSA-Anlage, weisen dagegen einen sehr viel höheren Energiebedarf auf.

Der H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrad ist höher als der mit Konkurrenztechniken erreichbare Rückgewinnungsgrad. Die Reinheit des abgetrennten Wasserstoffs liegt mit >99% auf dem gleichen hohen Niveau wie bei den anderen Techniken. Ob die Reinheit tatsächlich noch höher ist, konnte mit der im Vorhaben genutzten Analysentechnik nicht bestimmt werden.

Als weitere Vorteile gegenüber Konkurrenztechniken ist aufzuführen, dass das als H<sub>2</sub>-Abtrennungsmaterial eingesetzte Magnesium um Größenordnungen günstiger ist als z. B. das in der Membran-Trenntechnik eingesetzte Palladium.

Zusammenfassend kann die metallhydridbasierte H<sub>2</sub>-Abtrennungstechnik als ausgesprochen innovativ angesehen werden mit vielen Vorteilen gegenüber den bisher genutzten H<sub>2</sub>-Abtrennungstechniken.

Prinzipiell wird durch die Ergebnisse des Projektes die Möglichkeit eröffnet, diese H<sub>2</sub>-Abtrennungstechnik nach einer weiteren F&E-Phase in eine praktische Anwendung zu überführen. Damit ergeben sich zukünftig folgende Perspektiven für KMUs:

- Apparatebauer können ihre Produktpalette erweitern. Diese werden auf die jeweilige Anwendung zugeschnittene Gastrenn-Module auf Basis von Metallhydriden projektieren, fertigen und liefern können. Im Speziellen ergeben sich für Hersteller der H<sub>2</sub>-Erzeugungs- und H<sub>2</sub>-Versorgungs-Technik neue Absatzmöglichkeiten.
- Im Anlagenbau tätige Unternehmen können ihr Know-How bezüglich der Einbindung der H<sub>2</sub>-Abtrennungstechnik erweitern und die neue Technik in bestehende Anlagen mit Wasserstoff-Abtrennbedarf integrieren.
- Entwicklern und Anbietern von MSR-Technik und –Software bietet sich ein neuer Aufgabenbereich.
- Geeignete KMU werden in die Lage versetzt, Metallhydridpulver als Wasserstoffseparations-Materialien herzustellen und auf dem Markt anzubieten.
- H<sub>2</sub>-Tankstellenbetreibern kann potenziell mit der metallhydridbasierten Abtrennungstechnik eine direkte Anbindung an das Erdgasnetz ermöglicht werden, wenn in diesem, wie vorgesehen, zukünftig Wasserstoff mit eingespeist wird. Durch H<sub>2</sub>-Abtrennung kann dann dort Wasserstoff im vorverdichteten Zustand zur Verfügung gestellt werden.

Die vorgestellte Entwicklung kann den Zwischenschritt bis zum endgültigen Umstieg auf eine fossilfreie, H<sub>2</sub>-basierte Energiewirtschaft unterstützen.

### **19.3 Einschätzung der Umsetzbarkeit der Ergebnisse**

Die prinzipielle Funktionalität und Nutzbarkeit des hier entwickelten Konzepts zur thermochemischen Wasserstoffabtrennung aus H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Erdgas-Gasgemischen wurde aufgezeigt.

Die durchgeführten experimentellen Arbeiten in dem Vorhaben haben einige noch notwendige Forschungsarbeiten offenbart, die für eine zuverlässige Umsetzung der hier untersuchten H<sub>2</sub>-Separationstechnik unerlässlich sind.

Eine zeitnahe industrielle Umsetzung des in diesem Vorhaben entwickelten H<sub>2</sub>-Abtrennsystems für eine kontinuierliche H<sub>2</sub>-Separation ist daher ohne weitere F&E-Arbeiten noch nicht möglich. Zu nennen sind:

- Im Rahmen weiterer Entwicklungsarbeiten müsste ein Gasreinigungssystem ausgelegt und in der praktischen Anwendung vorgeschaltet werden, welches die Erdgasbestandteile H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und Schwefelverbindungen entfernt, da diese Bestandteile zu einer Degradation der Mg-basierten Metall/Metallhydrid- Schüttung führen.
- Es besteht Entwicklungsbedarf bezüglich der Verbesserung des Wärmemanagements der Reaktoren. Dabei ist einerseits eine thermische Kopplung

von zwei sich im entgegengesetzten Betriebsmodus befindenden Reaktoren zu realisieren, was auch eine aktive Kühlung des jeweiligen H<sub>2</sub>-separierenden Reaktors beinhaltet.

- Die Abtrennungsleistung der Reaktoren könnte noch weiter erhöht werden, wenn längs der Reaktoren ein Temperaturprofil eingestellt werden kann.
- Die Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Separation erfolgten zwar im Rahmen dieses Projektes auch unter den Bedingungen eines Parallelbetriebs zweier Reaktoren, in dem ein Reaktor den Wasserstoff aus dem Gasgemisch abtrennte, während aus dem anderen Reaktor abgetrennter Wasserstoff freigesetzt wurde. Der Gesamtprozess erfolgte jedoch noch diskontinuierlich. Für die Überführung in die praktische Anwendung müsste eine ausreichende Anzahl an Reaktoren, ähnlich wie bei PSA-Anlagen, so verschaltet werden, dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich wäre.
- Der Betrieb der Anlage muss von manuellem Betrieb auf einen automatisierten Betrieb umgestellt werden.

Die beiden Forschungseinrichtungen haben inzwischen ein weiteres IGF-Vorhaben beantragt, das zum 1.3.2024 bewilligt wurde. Dieses neue Vorhaben mit dem Titel „Kombinierte H<sub>2</sub>-Abtrennung und H<sub>2</sub>-Verdichtung mit Metallhydriden im Druckbereich bis 20 bar“ (IGF-Vorhaben Nr. 01IF23184N) adressiert die gleiche Thematik wie in dem Vorhaben dieses Abschlussberichts, allerdings mit vollständig anderen Rahmenparametern. Das Grundprinzip ist jedoch das Gleiche, so dass dieses neue Vorhaben einerseits auf den Ergebnissen des hier beschriebenen Vorhabens aufbaut und andererseits die Weiterentwicklung dieser Abtrennungstechnik weiter beschleunigen wird, was letztlich auch die Umsetzbarkeit der gewonnenen Ergebnisse in die praktische Anwendung einen großen Schritt voranbringen wird.

Alle projektbezogenen Informationen zu metallhydrid-basierten Wasserstoff-Separationssystemen sind für interessierte Anwender, Forscher und Entwickler zugänglich. Damit sind Weiterentwicklungen hinsichtlich Anforderungen an neue Hydridmaterialien oder andere H<sub>2</sub>-Abtrennungskriterien (H<sub>2</sub>-Reinheiten, H<sub>2</sub>-Rückgewinnungsgrade, andere H<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasgemisch) zu jeder Zeit möglich.

Die Ergebnisse des Vorhabens lieferten eine Produktvorentwicklung, die die Potenziale, Anforderungen und notwendigen weiteren F&E-Arbeiten hin zu einem ausgereiften H<sub>2</sub>-Abtrennsystem aufzeigen.

## 20 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 20.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
PA-Sitzungen***	Beratungen über geplante und erzielte Projektergebnisse	1. PA-Sitzung (online) 2. PA-Sitzung (online) 3. PA-Sitzung (online)	31.8 2021 9.2.2023 19.6.2023
Weiterbildung	Akademische Ausbildung	Lehrveranstaltungen an der Westfälischen Hochschule im Rahmen der Vorlesung „Wasserstoffenergietechnik“ und an der Hochschule Ruhr-West im Rahmen der Vorlesung „Wasserstofftechnologie“	WS 2020/21 SS 2021 SS 2022 WS 2022/23
Weiterbildung	Betreuung projektbezogener Bachelorarbeiten von Studierenden der Hochschule Ruhr-West	Bachelorarbeit Anna Lena Woeste „Wasserstoffabsorption mit Mg/MgH <sub>2</sub> aus einem Wasserstoff-Methangemisch in einem Durchflusssystem“  Bachelorarbeit Fabian Lange „Experimente zur Separation von Wasserstoff aus einem Erdgas/Wasserstoff-Gemisch mit einem Magnesium/Magnesiumhydrid basierten System“	Mai 2021  März 2023
Information der Fachöffentlichkeit	Ergebnistransfer in die Wissenschaft	Veröffentlichung Woeste, A.-L.; Balcerzak, M.; Urbanczyk, R.; Felderhoff, M. „Mg-Based System for H <sub>2</sub> Sorption from CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> Gas Mixture“ Energy Technology 2021, 9	2021
Information der Fachöffentlichkeit	Vorträge/Poster	Vorstellung der Ergebnisse im Rahmen von mehreren IEA (International Energy Agency) Meetings Task 32 „Hydrogen-based energy storage“	2019



		Eingeladener Vortrag im Rahmen des „Weinheim Symposium on Energy Technology 2021“	17.2. 2021
		Vorstellung der Ergebnisse im Rahmen von „HydEM 2022 - Hydrides as Energy Materials“ in Louvain-la-Neuve (Belgien)	18.-20.5.2022
		Vorstellung der Ergebnisse im Rahmen von mehreren IEA (International Energy Agency) Meetings Task 40 – „Energy storage and conversion based on hydrogen“	Mai 2022
		Vorstellung der Ergebnisse im Rahmen des „17 <sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems“ in Perth (Australien)	30.10.-3.11. 2022

\*\*\*Anmerkung: Ursprünglich waren 4 PA-Sitzungen vorgesehen. Wegen Personalengpässen am Anfang des Vorhabens, Corona-bedingter Einschränkungen bei den Arbeiten und wegen experimenteller Schwierigkeiten waren im Projektjahr 2022 nicht genügend Ergebnisse erzielt worden, die eine PA-Sitzung gerechtfertigt hätten.

## **20.2 Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens**

<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Ort/Rahmen</b>	<b>Datum/Zeitraum</b>
Verteilung Abschlussbericht	Information PA-Mitglieder und interessierte Fachkreise	freier Download oder Druckform	ab März 2024
Weiterbildung	Akademische Ausbildung	Weiterführung der Lehrveranstaltungen an der Westfälischen Hochschule im „Wasserstoffenergietechnik“ und an der Hochschule Ruhr-West „Wasserstofftechnologie“	ab SS 2024

Weiterbildung	Betreuung an die Projektergebnisse anknüpfender Projekt-Bachelor- und Masterarbeiten	Weiterführung experimenteller Arbeiten an Versuchsstand des abgeschlossenen Vorhabens	ab SS 2024
Nutzung der Ergebnisse in F&E-Projekt	Integration der Projektergebnisse bei der Durchführung eines weiteren IGF-Vorhabens	Durchführung des IGF-Vorhabens „H <sub>2</sub> -Abtrennung und Verdichtung“ (IGF-Vorhaben Nr. 01IF23184N)	ab 1. März 2024
Weiterentwicklung der Forschungsergebnisse	Nutzung der erzielten Projektergebnisse für weitere Forschungsvorhaben	Identifizierung weiteren Forschungsbedarfs und Beantragung neuer Forschungsvorhaben unter Nutzung der erzielten Ergebnisse	ab März 2024
Wissenschaftliche Vorträge	Verbreitung der erzielten Ergebnisse	Vortrag auf Symposium „Wasserstoff: Schlüsselement für die Energiewende“ Halle (Saale) - angemeldet -  Vortrag auf Konferenz „18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems“ Saint-Malo (Frankreich) - angemeldet -	27-/28. Mai 2024  26.-31. Mai 2024
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	Verbreitung der erzielten Ergebnisse	„An insight into separating H <sub>2</sub> from natural gas/H <sub>2</sub> mixtures using Mg-based systems“ RSC Energy & Environmental Science“ - in Bearbeitung –  „Chemie Ingenieur Technik“ und/oder „International Journal of Hydrogen Energy“ und/oder „Applied Energy“	2. Quartal 2024

## **20.3 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes**

Nach den bisherigen Erfahrungen der Projektpartner bei der Durchführung von F&E-Vorhaben wird die Realisierbarkeit der weiterhin geplanten Transfermaßnahmen als sehr hoch eingeschätzt.

Ein IGF-Vorhaben, in welchem die Projektergebnisse genutzt werden sollen, ist befürwortet und soll zum 1. März 2024 bewilligt werden (siehe Tabelle). Dabei werden dann wiederum Transfermaßnahmen durchgeführt, die auch die Ergebnisse des in dem vorliegenden Abschlussbericht beschriebenen Vorhabens und darauf aufbauende neue Ergebnisse beinhalten

## **21 Zuwendung**

### **21.1 Verwendung der Zuwendung**

Für das Vorhaben mit der ursprünglich bewilligten Laufzeit 1.10.2019 bis 31.3.2022 wurden drei ausgabenneutrale Verlängerungen um insgesamt 17 Monate beantragt und bewilligt.

Gründe dafür waren:

#### 1. Verlängerung bis 31.12.2022

Personalengpässe an den Forschungseinrichtungen, wodurch anfangs weniger Personal als vorgesehen eingesetzt werden konnte.

Einschränkungen im Laborbetrieb durch Corona-Maßnahmen, wodurch die experimentellen Arbeiten nur in reduziertem Umfang durchgeführt werden konnten.

#### 2. Verlängerung bis 30.06.2022

Nicht vorhersehbare, lange Lieferzeiten benötigter Komponenten für den Versuchsstand, wodurch es zu einem Zeitverzug bei den experimentellen Arbeiten kam.

#### 3. Verlängerung bis 31.08.2023

Zwei für letzten experimentellen Arbeiten benötigte Reaktoren wurden mit sehr großer Verspätung vom Hersteller ausgeliefert, wodurch die abschließenden Versuche erst ab Ende Juni 2023 durchgeführt werden konnten.

Nachfolgend ist die Verwendung der Zuwendung im Einzelnen aufgeführt.

#### ***Forschungseinrichtung 1***

***Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)***

*(vorher: Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA))*

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Wissenschaftler (HPA A) 29,9 PM  
(Bewilligt waren 27,0 PM. Eine Überschreitung um 3 PM wurde rechtzeitig angezeigt.)

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)  
--- keine beantragt ---
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)  
--- keine beantragt ---

**Forschungseinrichtung 2      *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (MPI)***

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Wissenschaftler (HPA A)      15,0 PM  
(Wie beantragt.)
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)  
4 Geräte      Beschafft wie beantragt, bei der Haage Anagramm  
Technologien GmbH, Mülheim a. d. Ruhr.)
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)  
--- keine beantragt ---

**21.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

***Forschungseinrichtung 1      Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V.  
(IUTA)***

Die Ausgaben für das eingesetzte Personal waren für die Durchführung der geleisteten Arbeiten der Forschungseinrichtung IUTA notwendig und angemessen. Die durchgeführten Arbeiten stellten im Wesentlichen die Umsetzung der im Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar. Es gab zeitliche Verschiebungen bei der Bearbeitung der Arbeitspakete, die auf Personalengpässe am Anfang des Vorhabens, Corona-bedingte Einschränkungen bei den Arbeiten, Lieferschwierigkeiten und experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen sind. Aufgetretene Verzögerungen konnten in der ausgabenneutral verlängerten Projektlaufzeit wieder aufgeholt werden.

Für die Durchführung – sowohl der konstruktiven als auch der experimentellen Arbeiten - waren besondere Kenntnisse auf dem Gebiet Wärmeübertragung, der Hochtemperatur- und Hochdruck-Technik, sowie der Wasserstoff-Technologie notwendig. Der Einsatz des wissenschaftlichen Mitarbeiters ergab sich aus diesen Anforderungen und war in jedem Fall notwendig.

***Forschungseinrichtung 2      Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (MPI)***

Die Ausgaben für das eingesetzte Personal waren für die Durchführung der Arbeiten der Forschungseinrichtung MPI notwendig und angemessen. Die durchgeführten Arbeiten entsprechen im Wesentlichen den beschriebenen Forschungsaufgaben im Projektantrag. Wie auch an der Forschungseinrichtung 1 gab es Corona-bedingte Einschränkungen, so auch im Hochdrucktechnikum des MPI, wo die meisten experimentellen Arbeiten des Vorhabens durchgeführt wurden.

Im Bereich der Gerätebeschaffung gab es einige Verschiebungen. Die Beauftragung zur Herstellung des finalen Versuchsstandes konnte bedingt durch Ausfälle bei den Herstellern erst verspätet durchgeführt werden. Dadurch ergaben sich einige Verzögerungen bei der Bearbeitung der einzelnen Arbeitsschritte, die aber im Laufe der kostenneutral verlängerten Projektzeit aufgeholt wurden.

Für die Durchführung der experimentellen Arbeiten waren besondere Kenntnisse auf dem Gebiet der Hochdruckchemie und Hydridchemie notwendig. Der Einsatz des wissenschaftlichen Mitarbeiters ergab sich aus diesen Anforderungen und war in jedem Fall notwendig.

### **21.3 Förderhinweis**

Das IGF-Vorhaben 20761N der Forschungsvereinigung „Umwelttechnik“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom BMWK auf Grund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert.

