# Experimentelle Analyse und Modellierung des Stofftransportes durch Kohlenstoffmembranen bei der Hochdruckgastrennung

vorgelegt von M.Eng. Nicolas Kruse geb. in Bergisch Gladbach

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften – Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

#### Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Harald Kruggel-Emden Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke

Prof. Dr.-Ing. Gerd Braun

Prof. Dr.-Ing. Tobias Fieback

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. August 2018

### Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der TH Köln in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr.-Ing. Gerd Braun. Die kooperative Promotion wurde von Herrn Professor Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke und Herrn Professor Dr.-Ing. Gerd Braun betreut.

Ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Professor Dr.-Ing. Gerd Braun aussprechen, für die außergewöhnliche Zusammenarbeit, seinen besonderen Einsatz und die Schaffung der erforderlichen Rahmenbedingungen für diese Arbeit. Ebenso gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Professor Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke, der sich ungeachtet der räumlichen Distanz zwischen Köln und Berlin für die Betreuung der Dissertation eingesetzt und mit seinen Einschätzungen und Anmerkungen dazu beigetragen hat, meine Leidenschaft für Naturwissenschaften und technische Herausforderungen um einen Blick für wissenschaftliche Fragestellungen zu erweitern.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. Ingolf Voigt für die gute, langjährige Zusammenarbeit, die einen wichtigen Baustein dieser Arbeit darstellt. Vielen Dank auch an Frau Susanne Kämnitz, Herrn Dr.-Ing. Norman Reger-Wagner und Herrn Dr.-Ing. Hannes Richter für ihre Unterstützung dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich Herrn Professor Dr.-Ing. Tobias Fieback für seine Einschätzungen und Anregungen zu Fragen der Hochdruckadsorption danken.

Ich danke auch meiner lieben Kollegin Jolanthe Jaworski und meinen Bürokollegen und Freunden Christine Kleffner und Paul Steinle für die außergewöhnliche Arbeitsatmosphäre und die viel geschätzten, inspirierenden Diskussionen sowie meiner Schwester Sanja und meinen Eltern Elisabeth und Gerd für ihre Unterstützung und unmittelbare Einsatzbereitschaft.

Diese Publikation widme ich meiner großartigen Frau Julia und meinen wundervollen Töchtern Rosa und Jella.

## Zusammenfassung

Obwohl die Gastrennung mit Kohlenstoffmembranen mittlerweile ein etabliertes Gebiet der Membranforschung darstellt und Kohlenstoffmembranen generell geeignet für den Einsatz unter Hochdruckbedingungen sind, liegen bisher nur wenige Veröffentlichungen zur Untersuchung ihres Trennverhaltens oberhalb von 2 MPa vor. Auch die etablierten Stofftransportmodelle zur Beschreibung von porösen Membranen bilden die bisher publizierten Messergebnisse für hohe Drücke nicht zufriedenstellend ab. Die Erforschung der Hochdruckgastrennung mit Kohlenstoffmembranen zielt mittelfristig auf den industriellen Einsatz dieser Membranen ab. Hierfür muss eine fundierte wissenschaftliche Basis geschaffen werden. Die Einführung von Membranen für die Trennung von Gemischen unter extremen Prozessbedingungen würde insbesondere in der chemischen Industrie neue effiziente Prozesse ermöglichen.

Diese Arbeit betrachtet das Trennverhalten von Kohlenstoffmembranen bei hohen Drücken und Temperaturen bis zu 450 K. Mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Versuchsanlage wurden CO<sub>2</sub>-Mischungen und Einzelgasflüsse unterschiedlicher Gase und die Selektivität für verschiedene CO<sub>2</sub>-Gasgemische bei Feeddrücken bis 20 MPa und Transmembrandrücken bis 7 MPa vermessen. Das Adsorptionsgleichgewicht der untersuchten Gase auf dem Membranmaterial wurde bis zu einem Druck von 10 MPa gravimetrisch und volumetrisch ermittelt. Für die Beschreibung des Stofftransportes durch die Membran wurde ein neuer Ansatz auf Basis der Maxwell-Stefan-Diffusion entwickelt, der den Stofftransport bei Hochdruckbedingungen für die untersuchten Membranen und Gase bzw. Gasmischungen beschreiben kann. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse aus Permeations- und Adsorptionsmessungen wurden die Modellparameter ermittelt, die die vorhandenen Wechselwir-

kungen zwischen dem Fluid und der Membran sowie zwischen den Gemischkomponenten beschreiben.

Darüber hinaus wurde eine weitere Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, die Quellung des Kohlenstoffmembranmaterials bei hohen Drücken zu vermessen. Die Ergebnisse der Quellungsmessung zeigen für Sauerstoff eine Volumenzunahme von bis zu 0,2 % des Kohlenstoffmaterials. Eine Abschätzung zur Änderung der Porengröße legt nahe, dass die Quellung für die Permeanz bei hohen Drücken nicht vernachlässigt werden kann. Dieser Einfluss wird auch durch die experimentellen Ergebnisse für den Stofftransport durch die Membran bestätigt.

Generell kann gezeigt werden, dass Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung bei hohen Drücken und Temperaturen geeignet sind. Damit der Trennfaktor nicht durch das treibende Potential limitiert wird, ist es aber essentiell, den Prozess bei hohen Transmembrandrücken zu betreiben. Daher ist eine hohe mechanische Festigkeit der Membranen erforderlich. Die in dieser Arbeit untersuchten, als Kompositmembranen ausgeführten, Kohlenstoffmembranen, wie auch die meisten in Publikationen erwähnten asymmetrischen Hohlfasermembranen, weisen die aktive Schicht auf der Innenseite des Rohres bzw. der Hohlfaser auf. Der Druckbereich bei dem diese Membranen eingesetzt werden können, wird bei einer Druckbeaufschlagung auf der Innenseite durch die Festigkeit dieser Membranen erheblich limitiert. Eine außenseitige Trennschicht würde diese Problematik beseitigen, da die keramischen Werkstoffe eine vielfache Druckfestigkeit gegenüber ihrer Zugfestigkeit aufweisen.

## **Abstract**

Gas separation with carbon membranes has become well-established in the field of membrane research. Although carbon membranes are excellently suited for operation at high pressure, little research has been published on the separation characteristics at 2 MPa and above. Furthermore, the established transport models for porous membranes are inadequate to describe mass transport at high pressure in carbon membranes. In the medium term, the research aims at introducing carbon membranes for high pressure separation in industrial applications. Therefore, a profound scientific basis has to be established. The introduction of membrane separation for high pressure and high temperature application would lead to new efficient processes, especially in the chemical industry.

This work investigates the selective transport behaviour in carbon membranes at high pressure and temperature of up to 450 K. For this purpose, a membrane test plant was developed to conduct separation experiments. Different CO<sub>2</sub> containing gas mixtures at feed pressure up to 20 MPa and transmembrane pressures up to 7 MPa have been experimentally investigated. The adsorption equilibrium of the mixture components were obtained for a pressure of up to 10 MPa by gravimetric and volumetric measurement. A new approach based on the Maxwell–Stefan diffusion was developed to model high pressure mass transfer for the investigated gases and mixtures in carbon membranes. Model parameters to describe the fluid-fluid as well as the fluid-membrane interactions were obtained, based on the results from the permeation and adsorption experiments.

In order to allow measuring the swelling of the carbon membrane material at up to 20 MPa a novel apparatus was developed und used to obtain measurements. The results show for a high pressure oxygen atmosphere a swelling of up to 0.2 %. An estimation of

the pore size change indicates that the swelling is not negligible for transport properties of the membrane at high pressure. This influence of the swelling effect is supported by the results of the permeation experiments as well.

In general, it can be shown that carbon membranes are suitable for high pressure and high temperature gas separation. To avoid a limitation of the separation factor by the driving potential, it is essential to operate the separation process at a high transmembrane pressure. Therefore, a high mechanical strength of the membrane is required. The composite membranes, investigated in this work, as well as most asymmetric hollow fibre carbon membranes have the separation layer on the inside. The pressure range for these membranes is considerably reduced compared to membranes with an outside separation layer because of the material properties of carbon and ceramics.

## Inhaltsverzeichnis

1. Eir	ntührung und Zielsetzung	13
2. Th	eoretische Grundlagen und Stand der Wissenschaft	19
2.1	Membrantrennung	19
2.2	Fluide	21
2.2.1	Chemisches Potential und Fugazität	24
2.2.2	Zustandsgleichungen	25
2.2.3	Wärmeleitfähigkeit von Mischungen	27
2.3	Membrantypen	29
2.3.1	Dichte Membranen	29
2.3.2	Poröse Membranen	30
2.3.3	Kohlenstoffmembranen	31
2.4	Adsorption	35
2.5	Stofftransport in Membranen	37
2.5.1	Viskoser Fluss	38
2.5.2	Knudsen-Diffusion	39
2.5.3	Oberflächendiffusion	41
2.5.4	Aktivierte Diffusion	43
2.5.5	Lösungs-Diffusions-Modell	45
2.5.6	Maxwell-Stefan-Diffusion	48
2.5.7	Thermodynamische Betrachtung	50
2.6	Kohlenstoff Quellung	53
3. Ex	perimentelles und Methoden	56
3.1	Fluidsysteme	56
3.2	Membranen und Probenmaterial	57
3.3	Versuchsbedingungen	60
3.4	Membrantestzelle	62
3.5	Membran-Versuchsanlage	64
3.5.1	Anlagensteuerung	66
3.5.2	Mess- und Regelungstechnik	67
3.5.3	Onlineanalytik	69

70 71 71
71
73
74
78
79
81
84
84
87
91
96
103
105
115
118
128

## Formelzeichen

## Operatoren

Symbol	Beschreibung
$\nabla$	Nabla-Operator
Δ	Laplace-Operator
d	Differentialoperator

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
$a_i$	-	Aktivität
$\boldsymbol{A}$	m²	Membranfläche
$b_i$	-	Modelparameter des BET-Modells
С	mol/m³	Summenkonzentration bzw. Kehrwert des molaren Volumens
$c_i$	mol/m³	Stoffmengenkonzentration
$d_{kin}$	nm	Kinetischer Durchmesser
$d_p$	nm	Porengröße
$d_{p,0}$	nm	Ausgangsporengröße von nichtbeladenem Material
$D,D_i,\ D_j,D_{ij}$	m²/s	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient
$D_{i,M}$	$m^2/s$	Fick'scher Diffusionskoeffizient
$D_{0,i}$	$m^2/s$	Modellkonstante
e	-	Eulersche Zahl
$E_A$	J/mol	Aktivierungsenergie
$f_i$	Pa	Fugazität
$f_{s,i}$	Pa	Modelparameter des BET-Modells

h	J/mol	Molare Enthalpie
$\vec{j}, j$	mol/s/m <sup>2</sup>	Fluss (Fluidstromdichte)
$\vec{J}_i$ , $j_i$	mol/s/m <sup>2</sup>	Fluss der Komponente i in einem Gemisch
$j_0$	mol/s/m <sup>2</sup>	Koeffizient für Referenzfluss
$k_B$	J/K	Boltzmann-Konstante
$k_q$	GPa <sup>-1</sup>	Quellungskoeffizient
$k_1, k_2$	-	Modelparameter für Quellungseinfluss
l	m	Länge/Dicke
$m_k$	kg	Probenmasse
$M_i$ , $M_j$	kg/mol	Molare Masse
$\dot{n}_F$	mol/s	Feedstrom
$\dot{n}_P$	mol/s	Permeatstrom
$\dot{n}_K$	mol/s	Konzentratstrom
p	Pa	Druck
$p_i$	Pa	Partialdruck
$p_{ m F}$	Pa	Feedseitiger Druck
$p_{ m F}$	Pa	Permeatseitiger Druck
$p_{krit}$	Pa	Kritischer Druck
P	mol/s/m/Pa	Permeabilität eines Werkstoffes
$P_i$	mol/s/m/Pa	Permeabilität eine Werkstoffes für Fluid i
$q, q_i$	mol/kg	Adsorptive Beladung
$q_{s,i}$	mol/kg	Modelparameter des BET-Modells
R	J/mol/K	Allgemeine Gaskonstante
$s_i$	J/mol/K	Partielle molare Entropie

$S_{ij}$	-	Trennfaktor der Komponente i gegenüber der Komponente j
T	K	Temperatur
$T_{krit}$	K	Kritische Temperatur
${\mathcal T}$	s	Zeitkonstante
$\vec{u}$	m/s	Geschwindigkeit
$ec{u}_i$ , $ec{u}_j$	m/s	Geschwindigkeit der Komponente i bzw. j in einem Gemisch
v	m³/mol	Molares Volumen
$v_i$	m³/mol	Partielles molares Volumen
$w_t$	J/mol	Technische Arbeit
$x_i$	-	Stoffmengenanteil
$x_{i,F}$	-	Stoffmengenanteil einer Komponente im Feed
$x_{i,P}$	-	Stoffmengenanteil einer Komponente im Permeat
Z	m	Abstand zur feedseitiger Oberfläche der Trennschicht

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	-	Selektivität
$lpha_{ij}$	-	Selektivität von Komponente i gegenüber Komponente j
ε	-	Dehnung/Quellung
$\mu_i$	J/mol	Chemisches Potential
$\mu_{i,F}$	J/mol	Chemisches Potential einer Komponente im Feed
$\mu_{i,P}$	J/mol	Chemisches Potential einer Komponente im Permeat
λ	W/m/K	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_i$	W/m/K	Wärmeleitfähigkeit einer Komponente
$\lambda_m$	nm	Mittlere freie Weglänge
$\Phi_{ij}$	-	Wechselwirkungskoeffizient
Φ	-	Porosität
η	Pa s	Dynamische Viskosität
$\eta_i$ , $\eta_j$	Pa s	Dynamische Viskosität einer Gemischkomponente
τ	-	Tortuosität
$\pi$	-	Kreiszahl
ρ	kg/m³	Rohdichte der Membrantrennschicht
$ ho_g$	kg/m³	Dichte von monokristallinem Graphit
$ ho_k$	kg/m³	Rohdichte der Kohlenstoffprobe
$ ho_w$	kg/m³	Dichte von Wasser

# Abkürzungen

Symbol	Beschreibung
BET	Modell von Brunauer, Emmett und Teller zur Beschreibung mehrschichtiger Adsorption
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory - Modell zur Beschreibung der Adsorption von Gasgemischen
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle - Kombi-Prozess zur Umwandlung von Primärenergieträgern in Syntese- gas und thermische Energie
MF	Mikrofiltration
NDIR	Nondispersive infrared (sensor) - Messverfahren basierend auf wellenlängenspezifischer Absorption im Infrarotbereich
NIST	National Institute of Standards and Technology - US- Bundesbehörde mit der Zuständigkeit für Standards und Technologie
PI(D)-Regler	Proportional-, Integral- (und Differential-) Regler
PIM	Polymers of intrinsic microporosity - Polymere mit intrinsischer Mikroporosität
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung - digital programmiertes Gerät zur Steuerung/Regelung von Maschinen/Anlagen
SQL	Verbreitete, standardisiert Datenbanksprache
TCP/IP	Transmission Control Protocol/Internet Protocol – verbindungsorientiertes Netzwerkprotokoll
UF	Ultrafiltration

## 1. Einführung und Zielsetzung

Die Gastrennung mit Kohlenstoffmembranen ist mittlerweile ein etabliertes Gebiet der Membranforschung. Überall dort wo Gasgemische mit niedrigem Energieaufwand, geringem apparativem Aufwand und niedrigem Platzbedarf getrennt werden sollen, bietet sich der Einsatz von Membranverfahren an. Während Anwendungen wie z. B. die dezentrale Stickstoffgewinnung aus Luft mit Polymermembranen ein etabliertes Verfahren ist, lassen sich andere Trennaufgaben mit diesen Membranen aufgrund von zu geringer Selektivität oder mangelnder Beständigkeit nicht ohne weiteres realisieren. Daher ist ein Grund für das Interesse an Kohlenstoffmembranen und anderen anorganischen Membranen für die Gastrennung ihre herausragende Selektivität bei gleichzeitig hoher Permeanz im Vergleich zu klassischen Polymermembranen [1]. Eine der Herausforderungen für den Einsatz von Kohlenstoffmembranen stellt die Konstruktion und die Fertigung von fehlerfreien und robusten Membranelementen und Membranmodulen dar [2]. Zwar hat das Kohlenstoffmaterial eine deutlich höhere Festigkeit als das für die Herstellung verwendete Polymer, aber die hohe Steifigkeit und die geringe Bruchdehnung erschweren die Handhabung des Materials erheblich [3]. Die mit diesen Herausforderungen verbundenen deutlich höheren Kosten in Bezug auf die Membranfläche, aber auch auf die Permeatleistung, haben bisher eine Wettbewerbsfähigkeit gegenüber Polymermembranen verhindert.

Das Unternehmen Air Products and Chemicals veröffentlichte 1999 Ergebnisse zu Versuchen im Pilotmaßstab zur Alkan- und Wasserstofftrennung mit selbst entwickelten Rohrmembranen [4]. Eine Fortsetzung dieser Entwicklung ist jedoch nicht bekannt. Kohlenstoffbasierte Kapillarmembranen wurden in den 90er Jahren kommerziell vom Hersteller Carbon Membranes Ltd. angeboten. Der Vertrieb wurde 2001 eingestellt. Im Jahr 2010 wurde das Spin-off

MemfoACT der Norwegian University of Science and Technology (NTNU) mit dem Ziel gegründet, kommerzielle kohlenstoffbasierte Kapillarmembranen für die Aufbereitung von Biogas für die Einspeisung in Erdgasnetze anzubieten. Auch dieser Hersteller ist nicht mehr aktiv.

Ein wichtiges Alleinstellungsmerkmal von Kohlenstoff- und anderen anorganischen Membranen ist ihre hohe Druck- und Temperaturstabilität, die damit auch die vergleichsweise hohen Kosten rechtfertigen kann. Selbst der Einsatz bei Drücken jenseits von 10 MPa und Temperaturen von über 450 K lassen sich mit Kohlenstoffmembranen realisieren. Damit wird die Möglichkeit eröffnet, Gemischkomponenten unter extremen Prozessbedingungen direkt abtrennen zu können. Dies ist zum einen bei Anwendungen von Interesse, bei denen Komponenten aus Gasströmen bei hohem Druck und hoher Temperatur wiedergewonnen bzw. entfernt werden sollen. Bei der Erdgasgewinnung ist dies z.B. häufig der Fall, da das Methan bei etwa 7 MPa von Begleitkomponenten befreit werden muss. Zum anderen würde die Verfügbarkeit einer solchen Technologie ganz neue Prozesse überall dort ermöglichen, wo Gleichgewichtsreaktionen bei hohen Drücken und Temperaturen ablaufen. Eine geeignete Membran würde eine Abtrennung der Produkte und damit eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zur Produktseite unter Reaktionsbedingungen ermöglichen. Dies wäre z. B. bei Dehydrierungsreaktionen sowie der Dampfreformierung und der Wassergas-Shift-Reaktion von großem Interesse. Möglich ist auch die Integration von Reaktions- und Trennschritt in Membranreaktoren, bei denen die Reaktion in oder um Rohrmembranen stattfindet, die mit Katalysator beschichtet oder mit Katalysatorschüttung gefüllt bzw. umgeben sind. Beispielhaft ist hier die Arbeit von Itoh und Haraya zu nennen, die eine Dehydrierungsreaktion in einem solchen Membranreaktor experimentell untersucht haben [5]. Einen umfassenden Überblick zu dem potentiellen Einsatz von Kohlenstoffmembranen im Membranreaktoren geben Llosa und Pacheco [6]. Ein weiterer Beispielprozess für den Einsatz von Kohlenstoffmembranen für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei bis zu 30 MPa ist der IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) [7].

Zwar wurden auch bereits mit Polymermembranen erfolgreiche Permeationsversuche bei Drücken bis zu 38 MPa beschrieben [8], dennoch führt eine hohe Fugazität bei Fluiden, die sich gut im Membranmaterial lösen, zur Plastifizierung der Polymere und damit zur drastischen Verringerung der mechanischen Festigkeit [9]. Diese Festigkeit ist aber insbesondere bei der Hochdruckgastrennung eine grundlegende Voraussetzung für den Einsatz der Membran, da bei einem hohen Feeddruck auch ein hoher Transmembrandruck erforderlich ist, um das treibende Potential für die besser permeierende Komponente ohne den Einsatz eines Sweepgases aufrecht zu erhalten.

Obwohl Kohlenstoffmembranen die erforderlichen Eigenschaften für den Einsatz unter Hochdruckbedingungen aufweisen, wurden bisher nur wenige Publikationen zur Untersuchung des Trennverhaltens von Kohlenstoffmembranen bei 2 MPa und darüber hinaus veröffentlicht. Insbesondere zur Vermessung von Gemischen liegen nur sehr wenige Ergebnisse vor. Tabelle 1-1 gibt eine chronologische Übersicht zu den veröffentlichen Versuchen mit Kohlenstoffmembranen bei einem Druck von mindestens 2 MPa.

Die in Tabelle 1-1 aufgeführten Arbeiten mit Untersuchungen bei hohen Drücken gehen großteils auf die wichtigen Membraneigenschaften wie z.B. Porenverteilung und Adsorptionsgleichgewichte ein. Sie zeigen aber allenfalls qualitativ Zusammenhänge einzelner Eigenschaften zum Transportverhalten auf.

**Tabelle 1-1**Publizierte Hochdruckversuche mit Kohlenstoffmembranen

Jahr	p <sub>max</sub> / MPa	Experiment	Fluide	Arbeitsgruppe
1997	5,8	Einzelgas	CO <sub>2</sub>	Katsaros et al. [10]
2002	7,0	Mischung	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Vu et al. [11]
2007	5,5	Einzelgas	CO <sub>2</sub>	Katsaros et al. [12]
2007	2,6	Einzelgas	CO <sub>2</sub>	Wang et al. [13]
2011	2,4	Mischung	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Xu et al. [14]
2012	3,0	Mischung	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Swaidan et al. [1]
2014	5,5	Einzelgas	CO <sub>2</sub>	Favvas et al. [15]
2014	5,6	Einzelgas	CO <sub>2</sub>	Favvas et al. [16]
2014	5,5	Mischung	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Bhuwania et al. [17]
2016	20,0	Mischung	CO <sub>2</sub> /(N <sub>2</sub> ,He,O <sub>2</sub> )	Kruse et al. [18]
2017	2,0	Mischung	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Salinas et al. [19]
2017	20,0	Mischung	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Kruse et al. [20]
2018	7,0	Einzelgase	N2, CO2	Haider et al. [21]

Für die qualitative Beschreibung des Gastransportes durch Kohlenstoffmembranen wurde in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl von Transportmodellen vorgeschlagen. Die wesentlichen Ansätze werden ausführlich in Kapitel 2.5 diskutiert. Zusammenfassend sind zwei Mechanismen für den selektiven Transport in Kohlenstoffmembranen maßgeblich. Zum einen spielt der Größenausschluss (Molsieb) eine wesentliche Rolle und zum anderen tragen molekülspezifische Adsorptionseffekte zu unterschiedlicher Mobilität der Spezies und damit zur Selektivität bei.

Für niedrige Drücke liegen Veröffentlichungen mit Modellvorschlägen vor, die eine gute Abbildung der dortigen experimentellen Daten an mikroporösen Membranen ermöglichen. Hier sind insbe-

sondere die Arbeiten von Krishna et al. für Zeolithmembranen [22–24] und die Arbeiten von Rungta et al. [25,26] für Kohlenstoffmembranen hervorzuheben. Eine ausführlichere Übersicht der Publikationen anderer Arbeitsgruppen ist in Tabelle 1-2 dargestellt. Die Liste umfasst Arbeiten, die sowohl Messungen als auch Modellansätze für die Beschreibung des Stofftransportes in Kohlenstoffmembranen behandeln. Die getroffenen Annahmen und Vereinfachungen, die bei diesen Veröffentlichungen zur Anwendung kommen, beschränken die Anwendbarkeit der Modelle allerdings auf einen kleinen Druckbereich.

Ziel dieser Arbeit ist es die wesentlichen Zusammenhänge für eine Beschreibung des Stofftransports durch Kohlenstoffmembranen, die für hohe Drücke und einen großen Druckbereich relevant sind, zu ermitteln und miteinander zu verknüpfen. Wesentliche Aspekte sind z. B. der Zusammenhang von Adsorptionsdaten und Stofftransport sowie der Einfluss der Materialquellung. Die Arbeit soll dazu beitragen, das Potential der Hochdruckgastrennung technisch nutzbar zu machen. Dazu sind bessere Kenntnisse der Transportvorgänge in Kohlenstoffmembranen notwendig. Um dieses Ziel zu erreichen, ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit, den durch die wenigen bereits vorliegenden Messergebnisse abgedeckten Bereich durch neue Messungen von Gemischen deutlich und systematisch zu erweitern. Darüber hinaus steht die Entwicklung eines Modells, welches in der Lage ist die Messergebnisse über den gesamten untersuchten Druckbereich abzubilden, im Mittelpunkt der Arbeit.

**Tabelle 1-2**Publikationen mit Modellansätzen für die Beschreibung des Stofftransportes in Kohlenstoffmembranen

Jahr	Modell	Arbeitsgruppe
1993	Fick'sche Diffusion	Rao und Sircar [27]
1996	Knudsen-Diffusion	Roa und Sircar [28]
2004	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Langmuir-Isotherme	Lagorsse et al. [29]
2005	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Langmuir-Isotherme	Steel und Koros [30]
2007	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Toth-Isotherme	Wang et al. [13]
2013	Erweiterte Fick'sche Diffusion	Ma et al. [31]
2014	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Langmuir Isotherme	Ning und Koros [32]
2015	Maxwell–Stefan-Diffusion, Langmuir Isotherme	Rungta et al. [26]
2015	Dusty gas model	Al-Rabiah et al. [33]
2017	Maxwell-Stefan-Diffusion, Langmuir Isotherme	Rungta et al. [25]
2017	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Langmuir-Isotherme	Fu et al. [34]
2017	Erweiterte Fick'sche Diffusion, Langmuir-Isotherme	Salinas et al. [19]

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand der Wissenschaft

Dieses Kapitel geht auf die Grundlagen und bisher publizierten Erkenntnisse ein, auf denen diese Arbeit aufbaut und die für das Verständnis der Abläufe bei der Hochdruckgastrennung mit Kohlenstoffmembranen erforderlich sind.

## 2.1 Membrantrennung

Bei der Trennung von Gasgemischen mit Membranen werden verschiedene Größen für die Beschreibung und die Bewertung der Leistungsfähigkeit der Membranen und Membranmaterialien herangezogen. Die wichtigsten Größen für die Charakterisierung des selektiven Stofftransportes durch Membranmaterialien sind im allgemein die Permeabilität und die Selektivität. Die Permeabilität  $P_i$  beschreibt den Fluss  $\vec{J}_i$  (flächenspezifischer Stoffstrom) der Komponente i in Abhängigkeit ihres Partialdruckgradienten durch die Membran (Gl. 2-1). Sie quantifiziert damit die Durchlässigkeit der Membran für einen Stoff. Die Selektivität  $\alpha_{12}$  quantifiziert den bevorzugten Transport einer Komponente 1 gegenüber einer anderen Komponente 2. Sie kann als Quotient der Permeabilitäten der beiden Gemischkomponenten formuliert werden (Gl. 2-2).

$$\vec{J}_i = P_i \nabla p_i \tag{2-1}$$

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2}$$
 2-2

Die von Robson eingeführte Korrelation der Selektivität gegenüber der Permeanz, der besser permeierenden Komponente, ist ein gängiges Werkzeug zur Einordnung und Beurteilung neuer Membranmaterialien. Robson zeigt in seiner Arbeit, dass die Permeabilität von Polymermembranen in der Regel für die meisten Gase nahezu druckunabhängig ist [35].

Für die Bewertung einer Membran bzw. eines Membranmodules im Crossflow-Betrieb, entsprechend Abbildung 2-1, wird häufig der Trennfaktor S anstelle der Selektivität  $\alpha$  angeführt. Der Trennfaktor ergibt sich, wie Gl. 2-3 zeigt, aus den messtechnisch zugänglichen Zusammensetzungen des Feed- und Permeatstroms. Die Größen  $x_{1,P}$  und  $x_{2,P}$  geben den Stoffmengenanteil der Komponete 1 bzw. 2 im Permeat an. Mit  $x_{1,F}$  und  $x_{2,F}$  werden die Stoffmengenanteile der beiden Komponenten im Feed beschrieben.

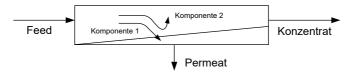


Abbildung 2-1: Ströme am Membranmodul im Crossflow-Betrieb

$$S_{12} = \frac{x_{1,P} \cdot x_{2,F}}{x_{1,F} \cdot x_{2,P}}$$
 2-3

Für den bei Polymermembranen häufig zutreffenden Fall von partialdruckunabhängigen Permeabilitäten entspricht der Trennfaktor unter bestimmten Randbedingungen der Selektivität. Diese Randbedingungen sind gegeben, wenn die Feedzusammensetzung an der Membran unabhängig vom Ort ist und die permeatseitigen Partialdrücke gegenüber der Feedseite vernachlässigbar klein sind. Da diese Bedingungen bei der Vermessung von Membranmaterialien im Labor häufig zutreffen, werden die beiden Größen Trennfaktor und Selektivität in der Literatur teilweise nicht klar unterschieden und die Begriffe nicht einheitlich verwendet.

Für den Einsatz von Membranen in technischen Anwendungen ist es wichtig zu beachten, dass sich Trennfaktor und Selektivität bei diesen Bedingungen deutlich unterscheiden. Bei anorganischen Membranen kommt hinzu, dass sich die Permeabilitäten mit Druck und Zusammensetzung des Gemisches drastisch ändern können [26]. Daraus resultiert, dass Angaben von Permeabilitäten und Selektivitäten für diese Membranmaterialien nur von begrenztem Nutzen sind. Bei der Auftragung nach Robson ist für anorganische Membranen zu beachten, dass die Positionierung im Gegensatz zu den klassischen Polymermaterialien im Wesentlichen durch die Messbedingungen bestimmt wird.

#### 2.2 Fluide

Auch wenn die vorliegende Arbeit dem Titel nach von Gasen spricht, liegen genau genommen viele der untersuchten "Gase", wie in Abbildung 2-2 zu sehen, bereits bei 10 MPa als überkritische Fluide vor. Dennoch ist die Bezeichnung "Gas" auch bei diesen Bedingungen für viele Fluide wie z. B. N2 oder O2 gängige Praxis. Das liegt insbesondere daran, dass die in Abbildung 2-2 gezeigten Fluide, mit Ausnahme von CO2, bei den üblichen technischen Einsatzbedingungen im Wesentlichen gastypische Eigenschaften aufweisen. Während formal überkritische Bedingungen vorliegen, wenn Druck und Temperatur jenseits des kritischen Punktes liegen, ist insbesondere dann von überkritischen Fluiden die Rede, wenn das Fluid sowohl gastypische Eigenschaften (geringe Viskosität, hohe Diffusionskoeffizienten) als auch flüssigkeitstypische Eigenschaften (hohe Dichte) vereint

Tabelle 2-1 zeigt eine Übersicht der kritischen Daten, der Molekularmassen, der kinetischen Durchmesser und den relativen Knudsen-Diffusionskoeffizienten gegenüber H2, dem Gas mit der kleinsten Molekularmasse. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Abmessungen der Moleküle nur gering und liegen unterhalb eines halben Nanometers. Dabei ist zu beachten, dass der kinetische Durchmesser nur ein grobes Maß für die relevanten Abmessungen des Moleküls für den Stofftransport durch Membranen ist. Neben der Molekülform merkt Krishna ausgehend von molekulardynamischen Simulationen an, dass auch die Verformbarkeit des Moleküls eine Rolle spielt [24].

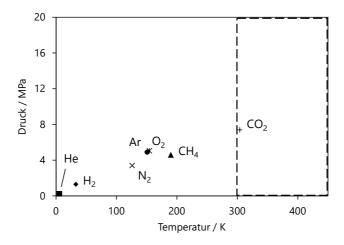


Abbildung 2-2: Kritische Temperatur und kritischer Druck der untersuchten Gase mit gekennzeichnetem Messbereich

Bei einem Druck von 20 MPa zeigen die meisten der untersuchten Gase eine gravierende Abweichung vom Idealgasverhalten. Die Abweichung betrifft sowohl das Verhalten der Einzelgase als auch das Verhalten in der Mischung mit anderen Gasen. Abbildung 2-3 zeigt die molare Dichte der untersuchten Gase sowie eines idealen Gases in Abhängigkeit des Drucks bei einer Temperatur von 300 K.

**Tabelle 2-1**Basisdaten der untersuchen Gase und der relative Knudsen-Diffusionskoeffizient gegenüber H2

Gas	p <sub>krit</sub> / MPa	T <sub>krit</sub> / K	M / g/mol	dkin / nm	$\sqrt{M_i/M_{H2}}$
H <sub>2</sub>	1,29 a	33,0 a	2	0,29 a	1,00
He	0,23 a	5,2 a	4	0,26 a	0,71
CH <sub>4</sub>	4,60 a	190,0 a	16	0,38 a	0,35
$N_2$	3,39 a	126,2 a	28	0,36 a	0,27
$O_2$	5,04 a	154,6 a	32	0,35 a	0,25
Ar	4,90 b	150,9 b	40	0,35 <sup>c</sup>	0,22
CO <sub>2</sub>	7,39 a	304,1 a	44	0,33 a	0,21

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Matteucci et al. [36], <sup>b</sup> Angus et al. [37], <sup>c</sup> Breck et al. [38]

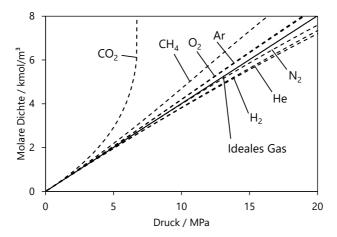


Abbildung 2-3: Abweichung der untersuchten Gase vom Idealgasverhalten bei 300 K berechnet aus Zustandsgleichungen [39–46]

#### 2.2.1 Chemisches Potential und Fugazität

Das treibende Potential für den Stofftransport von Gasen durch die Membran kann unabhängig vom Transportmechanismus durch den Gradienten des chemischen Potentials  $\nabla \mu_i$  beschrieben werden. Auch ohne weiteres Wissen über die Vorgänge in der Membran können damit direkt Aussagen über die maximal mögliche Trennleistung bzw. die minimal erforderliche Energie für den Trennvorgang getrofen werden. Generell gilt für das chemische Potential die in Gl. 2-4 gezeigte Druck- und Temperaturabhängigkeit, wobei das chemische Potential die partielle molare Gibbs-Energie beschreibt.

$$d\mu = -sdT + vdp 2-4$$

Durch den Joule-Thomson-Effekt kann es je nach Gasmischung bei hohen Druckquotienten zwischen Feed- und Konzentratseite zu einer deutlichen Temperaturabnahme an der Membran kommen. Der Temperaturgradient tritt in der Fluidphase auf der Feedseite der Membran auf. In der Membran selbst tritt aufgrund des üblichen Verhältnisses von Wärmeleitfähigkeit des Trennschichtmaterials  $\lambda$  zu Permeabilität P praktisch kein Temperaturgradient auf. Für die untersuchte Membran liegt das Verhältnis bei einem Wert von weniger als  $10^{-14}\,\mathrm{K\cdot mol/J/Pa}$ . Damit ergibt sich für CO2 selbst bei einem vollständigen Phasenübergang von flüssig zu gasförmig mit  $h_2-h_1=10^7\,\mathrm{J/mol}$  nach Gl. 2-5 eine vernachlässigbare Temperaturabnahme in der Membran von unter 0,1 K/MPa.

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = (h_2 - h_1) \frac{P}{\lambda}$$
 2-5

Daher kann der Transport durch die Membrantrennschicht als isotherm betrachtet werden, sodass der Term -sdT in Gl. 2-4 entfallen kann.

Für Mischungen idealer Gase kann das chemische Potential einer Komponente durch Einsetzen der idealen Gasgleichung mit dem Partialdruck ausgedrückt werden, sodass sich Gl. 2-6 ergibt. Das treibende Potential lässt sich also direkt durch dem Partialdruck beschreiben.

$$\mathrm{d}\mu_i = RT \cdot \mathrm{dln}(p_i) \tag{2-6}$$

Für reale Mischungen realer Gase bietet es sich an, den Druck durch die Fugazität zu ersetzen, womit das chemische Potential auch für Komponenten solcher Mischungen wieder einfach ausgedrückt werden kann:

$$\mathrm{d}\mu_i = RT \cdot \mathrm{dln}(f_i) \tag{2-7}$$

Zu beachten ist, dass die Fugazität eine abstrakte thermodynamische Größe ist, die anders als der Druck weder direkt messbar, noch auf molekularer Ebene trivial zu erklären ist. Die Fugazität entspricht dem Druck, den ein ideales Gas mit dem gleichen chemischen Potential aufweisen würde.

#### 2.2.2 Zustandsgleichungen

Wie vorab beschrieben, ist das chemische Potential bzw. die Fugazität maßgeblich für den Transport durch die Membran. Daher müssen diese Zustandsgrößen aus den messbaren Zustandsgrößen (in diesem Fall Druck und Temperatur) bestimmt werden. Die Abweichung vom Idealgasverhalten ist für einige Komponenten und ihre Gemische bei Drücken über 10 MPa gravierend, daher kann die ideale Gasgleichung nicht verwendet werden. Zur Berechnung bieten sich Zustandsgleichungen in Form der Fundamentalgleichung der freien Energie an. Dabei wird die freie Energie in einen idealen Anteil sowie einen Anteil mit zusätzlichen teilempirischen Wechselwirkungen aufgeteilt. Die Parameter für den teilempirischen Anteil werden

durch Regressionsanalyse anhand von Messdaten ermittelt [42]. Laut NIST bieten diese Zustandsgleichungen in Verbindung mit den publizierten Modellparametern die derzeit höchste verfügbare Genauigkeit [47]. Diese Zustandsgleichungen und ihre Parameter sind für einen großen Druck- und Temperaturbereich, weit über 20 MPa und 450 K gültig. Die für diese Arbeit genutzten Zustandsgleichungen umfassen die Veröffentlichungen von Wagner, Span und weiteren Autoren [39–46]. Nach Angabe der Autoren liegen die Ungenauigkeiten der Modellvorhersage für den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei deutlich unter 0,1 %.

Für die Beschreibung von binären Mischungen lassen sich Mischungsregeln nach Kunz und Wagner anwenden [48]. Laut der Autoren sind hier Ungenauigkeiten der Vorhersage bei den für die Hochdruckmembrantrennung relevanten Bedingungen von deutlich weniger als 1 % zu erwarten. Abbildung 2-4 zeigt beispielhaft die berechneten Fugazitäten für eine äquimolare N2/CO2-Mischung. Andere CO2-Mischungen zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Wie erwartet ist die Abweichung vom Idealgasverhalten für CO2 gravierend. Aber auch N2 zeigt in der Mischung eine Abweichung von 20 %. Als Einzelgas liegt die Fugazität von N2 bei diesen Bedingungen niedriger als das Produkt aus Stoffmengenanteil und Gesamtdruck.

Bei einem Druck von 20 MPa zeigen die meisten der untersuchten Gase eine gravierende Abweichung vom Idealgasverhalten. Die Abweichung betrifft sowohl das Verhalten der Einzelgase als auch das Verhalten in der Mischung mit anderen Gasen. Abbildung 2-3 zeigt die molare Dichte der untersuchten Gase sowie eines idealen Gases in Abhängigkeit des Drucks bei einer Temperatur von 300 K.

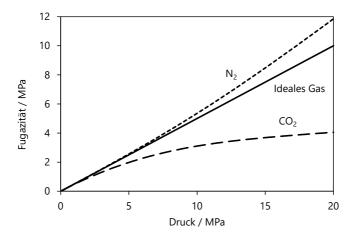


Abbildung 2-4: Berechnete Fugazitäten für eine äquimolare Mischung aus N2 und CO2 mit Zustandsgleichungen [42,45] und Mischungsregeln [48] gegenüber dem idealen Fall bei 300 K

## 2.2.3 Wärmeleitfähigkeit von Mischungen

Für die Erfassung der Zusammensetzung von unterschiedlichen binären Gemischen eignet sich die Vermessung von Mischungseigenschaften, sofern sich die Messgröße mit der Zusammensetzung stark ändert. Der Vorteil besteht darin, dass die Messung von Mischungseigenschaften im Gegensatz zu stoffspezifischer-Analytik für mehrere Komponenten in der Regel schneller, genauer und technisch deutlich einfacher ist.

Für die Erfassung der Zusammensetzung von binären Gasgemischen bietet sich z. B. die Messung der Wärmeleitfähigkeit an. Der Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Zusammensetzung kann nach Wassiljewa, Mason und Saxena hergestellt werden [49]. Für eine binäre Mischung ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Molanteilen  $x_1$  bzw.  $x_2$  und der Wärmeleitfähigkeit der

Mischung  $\lambda$  aus den Wärmeleitfähigkeiten der Reinstoffe  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  wie folgt:

$$\lambda = \frac{x_1 \lambda_1}{x_1 \phi_{11} + x_2 \phi_{12}} + \frac{x_2 \lambda_2}{x_1 \phi_{21} + x_2 \phi_{22}}$$
 2-8

Die Koeffizienten  $\Phi_{11}$ und  $\Phi_{22}$  für die beiden Reinstoffe sowie die Mischungskoeffizienten  $\Phi_{11}$ und  $\Phi_{22}$  ergeben sich nach Gl. 2-9 aus den molaren Massen M und den dynamischen Viskositäten  $\eta$  der Reinstoffe.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left[ 1 + \sqrt{\frac{\eta_i}{\eta_j}} \cdot \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2$$
 2-9

Der Zusammenhang ist für alle Gemische stetig und damit immer eindeutig. Wie in Abbildung 2-5 exemplarisch für eine Mischung aus He und CO<sub>2</sub> gezeigt, steigt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmenden Anteil der besser wärmeleitenden Komponente überproportional an. Damit hängt die Messgenauigkeit für die Zusammensetzung vom jeweiligen Messbereich ab.

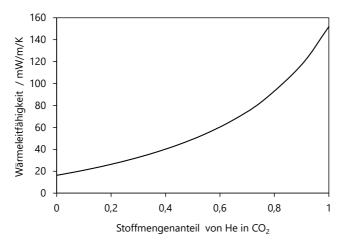


Abbildung 2-5: Aus Reinstoffdaten [50] berechnete Wärmeleitfähigkeit für ein Gemisch aus He und CO2 bei 300 K

## 2.3 Membrantypen

Technische semipermeable Membranen lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen. Die mikroskopische Struktur, die häufig für die Kategorisierung herangezogen wird, ist auch verantwortlich für die Mechanismen, die maßgeblich für den Stofftransport durch die Membran sind. Vor der Beschreibung von Kohlenstoffmembranen, die einen zentralen Aspekt der Arbeit ausmachen, wird in den folgenden zwei Kapiteln für die bessere Einordbarkeit dieser Membranen auf dichte Membranen und poröse Membranen im Allgemeinen eingegangen.

#### 2.3.1 Dichte Membranen

Abgesehen von ionen- oder protonenleitfähigen Membranen aus Metallen oder Metalloxyden, auf die aufgrund ihrer Sonderstellung hier nicht weiter eingegangen wird, werden mit dichten Membranen in aller Regel Polymermembranen bezeichnet. Der Transport lässt

sich für die meisten Membranmaterialien und Trennaufgaben mit dem Lösungs-Diffusions-Modell gut abbilden (Kapitel 2.5.5). Dabei wird die Membran und das durch die Membran permeierende Fluid als eine gemeinsame Phase angesehen. Die Membran selbst verhält sich dabei vergleichbar mit einem ruhenden Fluid. Das trifft insbesondere auf Elastomere bzw. Membranmaterialien zu, die oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur eingesetzt werden, da ihre Polymerketten eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Die Selektivität solcher Membranen ist hauptsächlich in der unterschiedlichen Löslichkeit der Komponenten begründet. Für Komponenten mit ähnlicher Löslichkeit weisen solche Membranen eine eher niedrige Selektivität auf [2]. Diese Betrachtungsweise als ruhendendes Fluids führt auch zu dem Ergebnis, dass die Trennschicht keine Schubspannungen aufnehmen kann und damit, wie in Abbildung 2-13 gezeigt, keine Druckgradienten im Membranmaterial vorliegen. Ausgenommen ist die Grenzschicht zum porösen Trägermaterial.

Polymerbasierende Membranmaterialien, die von dieser Vorstellung stark abweichen, weisen sehr steife Polymerketten und ein hohes freies Volumen auf. Darunter fallen z. B. die PIMs (polymers of intrinsic microporosity) [51] und die thermisch umgelagerten Polybenzoxazole [52]. Diese Polymermembranen weisen molekularsiebende Eigenschaften auf (Kapitel 2.5.4) und stellen damit einen fließenden Übergang zwischen dichten und mikroporösen Membranen her.

#### 2.3.2 Poröse Membranen

Poröse Membranen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine starre Struktur mit Poren aufweisen, durch die das Fluid transportiert wird. Zu den Vertretern der porösen Membranen zählen insbesondere poröse Polymermembranen für UF- und MF-Anwendungen sowie poröse anorganische Membranen. Für die Trennung von Gasen und anderen kleinen Molekülen mit mikroporösen Membranen stehen

insbesondere Kohlenstoff- und Zeolithmembranen im Mittelpunkt der Forschung.

Der Transport von kleinen Molekülen kann in porösen Membranen durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Der dabei maßgebliche Transportmechanismus hängt im Wesentlichen von der Porengröße sowie Druck und Temperatur ab. Bei hohem Druck und großen Poren, deren Durchmesser ein Vielfaches des Moleküldurchmessers ausmacht, tritt ausschließlich viskoser Fluss auf, der keine Selektivität für eine Komponente aufweist (Kapitel 2.5.1). Bei geringerem Druck, bei dem die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt, spielt auch die Knudsen-Diffusion eine Rolle. Sie weist eine moderate Selektivität für die Komponente mit der geringeren Molekularmasse auf (Kapitel 2.5.2). Bei Membranen mit sehr kleinen Poren, deren Abmessung nicht weit über der der Moleküle liegt, kommt es durch Oberflächendiffusion und aktivierter Diffusion zu einem selektiven Transport durch die Membran (Kapitel 2.5.3, 2.5.4). Diese Membranen gehören zu den mikroporösen Membranen, deren Porendurchmesser maximal wenige Nanometer beträgt, bzw. im Fall der aktivierten Diffusion in der Größenordnung der Molekülabmessung liegt.

#### 2.3.3 Kohlenstoffmembranen

Die aktive Trennschicht von Kohlenstoffmembranen besteht in erster Linie aus elementarem Kohlenstoff. Sie enthält in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses aber noch weitere Elemente, die aus dem Ausgangsmaterial oder der Gasatmosphäre während der Herstellung stammen. Die Trennschicht wird in aller Regel aus einem Polymer, in diesem Zusammenhang Precursor genannt, durch eine thermische Behandlung, der Pyrolyse, erzeugt. Vorrausetzung für die Einsetzbarkeit eines Polymers als Precursor ist, dass keine starke Erweichung vor Erreichen der Pyrolysetemperatur auftritt, die zum Fließen des Polymers führt. Daher kommen als Precursor insbeson-

dere duroplastische Polymere zum Einsatz. Eine weitere Anforderung an das Ausgangsmaterial ist, dass während der Pyrolyse keine Makroporen oder Risse entstehen. Verwendung als Precursor finden z. B. Polyacrylnitril (PAN), Polyimide, Phenolharze, Furfurylalkohol (PFA) oder Celluloseacetat (CA). Um eine mechanisch stabile Membran mit dünner Trennschicht zu erhalten, wird der Precursor vor der Pyrolyse meistens entweder auf einen porösen keramischen Träger aufgetragen oder zu einer asymmetrischen Hohlfaser versponnen. Saufi und Ismail haben in Ihrer Veröffentlichung [53] einen umfassenden Überblick zu dem Herstellungsprozess von Kohlenstoffmembranen zusammengetragen.

In Hinblick auf ihren Ursprung besteht also eine Verwandtschaft zwischen Kohlenstoffmembranen und dichten Polymermembranen. Dennoch werden Kohlenstoffmembranen in aller Regel zu den porösen Membranen gezählt. Dies liegt daran, dass bei der thermischen Umwandlung des Polymers in ein Kohlenstoffgerüst sehr steife, unbewegliche Strukturen entstehen. Gleichzeitig steigt das freie Volumen stark an, da flüchtige Pyrolyseprodukte entweichen.

Die Art der Strukturen, die sich bei dem Pyrolysevorgang ausbilden, hängen stark von der Prozessführung sowie vom Ausgangsmaterial ab. Generell lässt sich sagen, dass Graphenschichtsegmente entstehen. Diese lagern sich, anders als bei einem nicht permeablen Graphitkristall, teilweise ungeordnet aneinander. Diese Anordnung wird auch als turbostratisch bezeichnet und ist durch zufällige Strukturen und größere Zwischenräume gekennzeichnet [54]. Abbildung 2-6 vermittelt einen visuellen Eindruck des prinzipiellen Aufbaus.

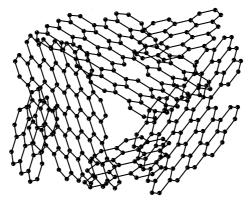


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Kohlenstoffstruktur der Membran

Eine Charakterisierung dieser Struktur ist aufgrund der geringen Abmessung vielen Einschränkungen unterworfen. Eine ortsauflösende Abbildung in dieser Größenordnung ist mittels Rastertunnelmikroskopie prinzipiell möglich. Sie liefert für planbare Graphenstrukturen, wie z. B. Schröder et al. zeigen, detaillierte Informationen über die Positionierung der einzelnen Kohlenstoffatome [55]. Publizierte Abbildungsversuche von Kohlenstoffmembranmaterial [28] hingegen lassen kaum Schlüsse auf die Struktur zu. Die Aussage solcher Abbildungen unterliegt in einem hohen Maße der Interpretation.

Eine andere Gruppe von gängigen Charakterisierungsmethoden nutzt Beugungseffekte, um Aussagen über die untersuchte Struktur zu erlangen. Hierbei hat vor allem die Röntgenbeugung eine weite Verbreitung gefunden. Die Anwendung dieses Verfahren für Kohlenstoffmaterialien wurde bereits von Kercher und Nagle ausführlich diskutiert [56]. Das Verfahren liefert, vereinfacht dargestellt, eine Verteilung der Abstände zwischen den Positionen der Kohlenstoffatome. Eine weitere Methode nutzt die Transmissionselektronenmikroskopie. Die Auflösung reicht dabei nicht aus, um die Strukturen

direkt abzubilden, aber die erfassten Beugungsmuster können durch eine Fourier-Transformation in ein Beugungsspektrum überführt werden. Diese Methode kam z. B. in Arbeiten von Wollbrink zum Einsatz [57,58]. Anders als bei kristallinen Materialien, wie z. B. Zeolithen, ist die Aussage dieser beiden Analysemethoden aufgrund der geringen, bzw. fehlenden Ortsauflösung, begrenzt. Es lassen sich lediglich statistische Größen zu den Atomabständen ermitteln, die nur bedingt Rückschlüsse auf die eigentliche Struktur des Kohlenstoffes ermöglichen.

Weitere Methoden basieren auf dem Einsatz von Testmolekülen, deren Adsorption oder Permeation im Membranmaterial erfasst wird. So lassen sich durch Permeationsexperimente mit Testmolekülen verschiedener Größe Aussagen über die Porenverteilung der für den Transport relevanten Engpässe gewinnen. Dieses Verfahren liefert weniger Informationen über den Aufbau der Kohlenstofftrennschicht, dafür aber über die resultierende Wirkung auf den Stofftransport, die in aller Regel von zentralem Interesse ist. Daher findet sie häufig Anwendung zur Membrancharakterisierung [13,29,59–61]. Abbildung 2-12 in Kapitel 2.5.4 stellt exemplarisch die Ergebnisse einer solchen Messung dar. Eine detaillierte Auseinandersetzung zu der Thematik wurde 2015 von Rungta et al. vorgelegt [26].

Durch eine gezielte Adsorption von Testmolekülen können ebenfalls Informationen über das Membranmaterial gewonnen werden. Durch Anwendung der Permporometrie einer Kombination aus Permeationsmessung und Adsorption, bzw. Kapillarkondensation, kann die Porengrößenverteilung der für die Permeation relevanten Poren im Membranmaterial ermittelt werden. Der Zusammenhang zwischen Porengröße und Einsetzen der Kapillarkondensation ist allerdings nur für größere Poren vorhersagbar und messbar. Für die hier behandelten Kohlenstoffmembranen sind die für die Selektivität verantwortlichen Poren mit einem Durchmesser von unter einem

Nanometer zu klein, damit die Methode aussagekräftigen Hinweise über die Porengeometrie geben kann [62].

## 2.4 Adsorption

Für den Transportprozess in Kohlenstoffmembranen spielt die Adsorption eine wesentliche Rolle. Adsorption zeichnet sich dadurch aus, dass es aufgrund von anziehenden Wechselwirkungen zwischen Fluid und Feststoff, z. B. der Porenwand, zu einer begrenzten Mobilität der betroffenen Moleküle kommt. Bei gasförmigen Fluiden zeichnet sich diese immobilisierte Molekularschicht in der Regel durch eine höhere Dichte gegenüber dem Bulkfluid aus.

Bei einer geringen Beladung der Oberfläche und damit großen Abständen zwischen den adsorbierten Molekülen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Beladung, vergleichbar mit dem Henry-Gesetz. Wird der Druck und damit die Beladung erhöht, tritt ein Sättigungseffekt ein, da die zur Verfügung stehende Oberfläche begrenzt ist. Eine weitere Druckerhöhung führt daher nur noch zu einer Annäherung an eine Sättigungsbeladung. Dieser Effekt kann mit der Langmuir-Isotherme beschrieben werden und ist für den Druckbereich bis etwa 1 MPa für viele Gase in Verbindung mit porösen Kohlenstoffmaterialien zutreffend [59,63].

Eine Erweiterung der Langmuir-Isotherme ist das BET-Modell. Es beschreibt die Beladung ( $q_i$ ) auch bei höheren Drücken bzw. Fugazitäten ( $f_i$ ), bei denen mehrschichtige Adsorption auftritt:

$$q_{i} = \frac{b_{i} q_{s,i} f_{i}}{(f_{s,i} - f_{i}) \cdot \left(1 + \frac{(b_{i} - 1)f_{i}}{f_{s,i}}\right)}$$
2-10

Das Modell sieht vor, dass bei hohen Beladungen weitere, weniger dichte adsorbierte Molekularschichten entstehen. Für kondensierbare Fluide ergibt sich dem Modell nach ein fließender Übergang bis hin zur Kapillarkondensation und damit zur Füllung der gesamten Pore

mit Flüssigkeit. Der Modellparameter  $f_{s,i}$  beschreibt in diesem Fall den Sättigungsdampfdruck des Fluids. Die Größe  $q_{s,i}$  gibt die Sättigungsbeladung für die erste Moleküllage an und  $b_i$  beschreibt die Proportionalität von Druck bzw. Fugazität und Beladung bei geringen Beladungen. Abbildung 2-7 zeigt den prinzipiellen Verlauf einer solchen Isotherme.

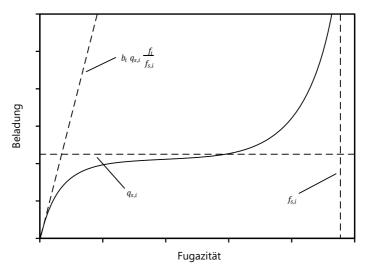


Abbildung 2-7: Qualitativer Verlauf einer BET-Adsorptionsisotherme

In Verbindung mit Kohlenstoffmembranmaterial muss allerdings bei der Interpretation der Adsorptionsisotherme beachtet werden, dass in den für den selektiven Stofftransport verantwortlichen Poren aufgrund ihrer geringen Größe eine Mehrschichtadsorption entsprechend dem BET-Modell nicht möglich ist. Die doppelte Molekülgröße liegt bereits jenseits der Abmessung dieser Poren [64].

Bei der Betrachtung der Adsorption von mehreren Komponenten kann es zu einer signifikanten gegenseitigen Beeinflussung der Spezies kommen. In Anlehnung an das Raoult'sche Gesetz haben Myers und Prausnitz die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) formuliert [65]. In einer umfangreichen Untersuchung kommen Rother und Fieback allerdings zu dem Schluss, dass bereits bei einem moderaten Druck von etwa 1 MPa nur sehr niedrige Vorhersagegenauigkeiten für Kohlenstoffmaterialien durch die Theorie erreicht werden [66]. Auch Buss führt an, dass die IAST nur bei niedrigen Beladungen eine gute Abbildung der Adsorption von Gemischen ermöglicht [67].

# 2.5 Stofftransport in Membranen

Die folgenden Kapitel erläutern eine Reihe von Stofftransportmodellen, die für den Transport von Fluiden, insbesondere im Rahmen der Gastrennung, relevant sind. Alle diese Modelle lassen sich im Grunde mehr oder weniger direkt auf die folgende, sehr allgemeine Proportionalität zurückführen:

$$Fluss = Konzentration \cdot Beweglichkeit \cdot Treibendes Potential$$
 2-11

Eine Trennung von Gemischkomponenten kann dann erzielt werden, wenn sich die Sorptionskoeffizienten (und damit die Konzentration in der Membran) oder die Beweglichkeit der Komponenten unterscheiden. Allerdings ist zusätzlich zu beachten, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Komponenten kommen kann, die diese Selektivität wieder reduzieren.

Die folgenden Kapitel beschreiben nur eine Auswahl von gängigen Modellvorstellungen, wie der Transport durch Membranen beschrieben werden kann. Darüber hinaus gibt es weitere Modelle, die sich allerdings mehr oder weniger mit den vorgestellten Modellen überschneiden. Daher wird auf diese Modelle nicht weiter eingegangen.

#### 2.5.1 Viskoser Fluss

Viskoser Fluss beschreibt die häufigste Form des Stofftransportes durch poröse Medien. Er tritt üblicherweise bei Porengrößen von >>1 nm auf. Bei sehr großen Poren geht die Fluidströmung in Abhängigkeit des Flusses und der Fluideigenschaften in turbulente Strömung über.

Im Regime des viskosen Flusses treten deutlich mehr intermolekulare Stöße als Molekül-Wand-Stöße auf. Dadurch gleichen die Moleküle der Komponenten einer Mischung ihre Nettogeschwindigkeit in Flussrichtung untereinander an und es kommt zu keinem selektiven Transport. Der viskose Fluss kann mit Gl. 2-12 beschrieben werden, sofern keine maßgeblichen Volumenkräfte auf das Fluid wirken.

$$\nabla p = \eta \cdot \Delta \vec{u}$$
 2-12

Daher kann der Zusammenhang von Druckgradient ( $\nabla p$ ) und volumetrischem Fluss (Produkt aus molarem Fluss  $\vec{j}$  und molarem Volumen v) ausschließlich durch die Fluideigenschaft dynamische Viskosität ( $\eta$ ) und der Geometrie des porösen Mediums beschrieben werden. Die Geometrie wird häufig vereinfacht mit einem Porendurchmesser ( $d_p$ ) und einer Porosität ( $\Phi$ ) spezifiziert, wobei von zylindrischen Poren mit einer in Flussrichtung ausgerichteter Symmetrieachse ausgegangen wird (Gl. 2-13). Die Abweichung zwischen dieser Modellvorstellung und tatsächlichen porösen Medien kann durch die Tortuosität  $\tau$  ausgedrückt werden. Bei dieser, auch als "Umwegfaktor" bezeichneten Größe, handelt es sich in der Regel um einen empirisch ermittelten Parameter.

$$\nabla p = \vec{j} \, v \, \eta \, \frac{\tau}{\Phi} \, \frac{32}{d_p^2} \tag{2-13}$$

In der Membrantechnik ist der viskose Fluss maßgeblich für den Fluidtransport durch Membranen für die Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF). Darüber hinaus beschreibt er den Transport durch die Stützschichten von Umkehrosmose- und meistens auch Gastrennungsmembranen. Bei der Auslegung von Membranen wird angestrebt, dass das aufzuwendende treibende Potential für den Transport durch die Stützschicht vernachlässigbar klein gegenüber dem Potential für den Transport durch die Trennschicht zu halten.

#### 2.5.2 Knudsen-Diffusion

Knudsen-Diffusion ist dadurch charakterisiert, dass es deutlich häufiger zu Wand-Molekül- als Intermolekül-Stößen kommt. Der Zustand kann durch die Knudsen-Zahl Kn charakterisiert werden, die die mittlere freie Weglänge  $\lambda_m$  in das Verhältnis zum Porendurchmesser  $d_p$  setzt:

$$Kn = \frac{\lambda_m}{d_p}$$
 2-14

Die mittlere freie Weglänge beschreibt die im Mittel zurückgelegte Strecke der Moleküle zwischen zwei Molekül-Molekül-Zusammenstößen. Sofern die Grundannahmen der kinetischen Gastheorie ausreichend erfüllt sind, lässt sich die mittlere freie Weglänge wie in Gl. 2-15 gezeigt berechnen.

$$\lambda_m = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{\nu in}^2 \cdot p}$$
 2-15

Abbildung 2-8 stellt die so berechnete mittlere freie Weglänge für verschiedene Gase bis 20 MPa dar. Das Diagramm zeigt, dass die mittlere freie Weglänge bei hohen Drücken in der Größenordnung der Molekülabmessungen liegt (Tabelle 2-1).

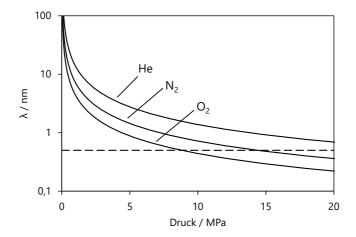


Abbildung 2-8: Berechnete mittlere freie Weglänge für He,  $N_2$  und  $O_2$  bei 300 K (-) und die ungefähre Porenabmessung der untersuchten Kohlenstoffmembranen (- -)

Beim Stofftransport durch freie Molekularströmung (Kn > 10) [68] tauschen die Moleküle fast ausschließlich Impuls mit der Porenwand, nicht aber untereinander aus. Somit findet der Transport verschiedener Gemischkomponenten unabhängig voneinander statt. Die Permeanz der einzelnen Komponente ist lediglich von der Porengeometrie und der Molekularmasse abhängig, sodass die Selektivität für eine Trennung durch Knudsen-Diffusion ausschließlich vom Verhältnis der molaren Massen abhängig ist:

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}}$$
 2-16

Da sich die Molekularmassen der Mischungskomponenten im Bereich der Gastrennung nur moderat unterschieden, sind die Knudsen-Selektivitäten (Tabelle 2-1) meistens zu gering für technische Anwendungen. Die Selektivitäten, die dichte Polymermembra-

nen oder Zeolith- und Kohlenstoffmembranen erreichen, liegen in der Regel erheblich höher. Bei Poren, die kaum größer als die Moleküle sind, treten zusätzlich Effekte auf, die gegenüber der Knudsen-Diffusion maßgeblich werden.

#### 2.5.3 Oberflächendiffusion

In dem Fall, dass die Poren so klein sind, dass die adsorbierte Stoffmenge an den Porenwänden gegenüber der Stoffmenge im Bulk überwiegt, kann der Transport in der Adsorbatphase nicht mehr vernachlässigt werden oder ist sogar maßgeblich für den Stofftransport durch die Pore. Neben der Porengröße ist hierfür das Dichteverhältnis von Adsorbat und Bulk wichtig. Für hohe Drücke ist die Oberflächendiffusion also erst für kleinere Poren relevant, da sich Bulk- und Adsorbatdichte weniger stark unterscheiden.

Der Stofftransport wird durch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen Porenwand und Fluidmolekül dominiert. Da die Wechselwirkungen spezifisch für jede Mischungskomponente sind, findet der Stofftransport selektiv statt. Abbildung 2-9 skizziert den Bindungsenergieverlauf zwischen Fluidmolekül und Wand für eine Porengröße bei der Oberflächendiffusion maßgeblich sein kann.

Neben der Beweglichkeit der Moleküle in der Adsorbatphase ist vor allem das Adsorptionsgleichgewicht für die Selektivität ein wichtiger Parameter. Dieses kann durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Es ist allerdings zu beachten, dass Reinstoffadsorptionsisothermen die Adsorption von Mischungen eventuell nicht ausreichend genau beschreiben können.

Für kleinere Poren, deren Durchmesser in der Größenordnung von ein bis zwei Moleküldurchmessern liegt, überlagern sich die Bindungsenergien zwischen Fluidmolekül und dem gesamten Porenumfang. In dem Fall lässt sich Bulk und Adsorbat nicht mehr klar voneinander trennen. Die Überlagerung der Bindungsenergien resultiert in einem stark von der Molekülgröße abhängigen Summenver-

lauf der Bindungsenergien, (Abbildung 2-10) was in der Regel zu einer erhöhten Selektivität führt.

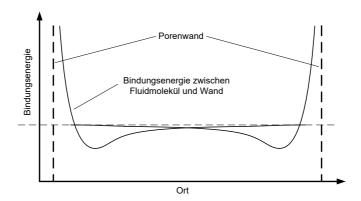


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Bindungsenergie zwischen Wand und Fluidmolekül bei klassischer Adsorption

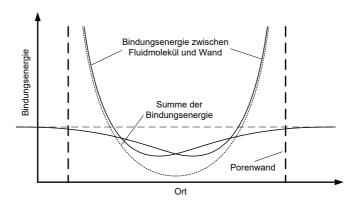


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Bindungsenergie zwischen Wand und Fluidmolekül in kleinen Poren

#### 2.5.4 Aktivierte Diffusion

Für Poren, bei denen sich die abstoßenden Kraftfelder zwischen Gasmolekül und Wand überlagern, die Poren also kaum größer als die Moleküle sind, tritt ein Effekt auf, der als aktivierte Diffusion oder konfigurelle Diffusion bezeichnet wird. In diesem Zusammenhang ist auch von Molekularsiebung die Rede, da die Abmessung der Moleküle maßgeblich für den Transport durch diese Poren ist. In Abbildung 2-11 wird gezeigt, wie sich die Fluidmolekül-Wand-Energiepotentiale überlagern, wobei die Bindungsenergie das Wegintegral der Abstoßungskräfte darstellt.

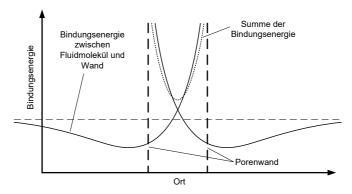


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Bindungsenergie zwischen Wand und Fluidmolekül in sehr kleinen Poren

Die Höhe der Bindungsenergie in der Pore hängt von der elektrischen Ladung und Ladungsverteilung von Fluidmolekül und Porenwand ab, wobei allerdings der Größenunterschied von Pore zu Molekül den gravierendsten Einfluss hat, da sein Kehrwert in etwa mit der 12. Potenz eingeht [69]. Der räumliche Bindungsenergieverlauf lässt sich auch quantitativ für modellierte Poren berechnen. Allerdings unterscheiden sich die publizierten Ergebnisse grundlegend je nach gewähltem Porenmodell [70–72].

Der starke Einfluss des Größenunterschiedes zwischen Pore und Molekül kann beispielsweise durch Permeationsmessungen mit Molekülen verschiedener Größe gezeigt werden. Abbildung 2-12 stellt die Ergebnisse einer solchen Messung von Richter et al. [58] dar. Die Untersuchungen anderer Autoren kommen zu vergleichbaren Ergebnissen [26,73].

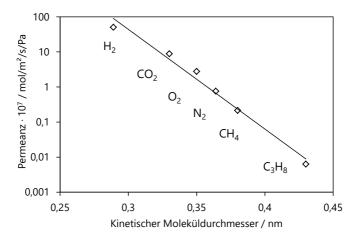


Abbildung 2-12: Beispielhafte Korrelation von Molekülgröße und Permeanz für eine molsiebende Membran – gemessen von Richter et al. [58]

Damit die Moleküle in die Poren gelangen können, muss im Fall von Gasen die kinetische Energie der Moleküle entsprechend hoch sein. Da die kinetische Energie proportional zum Quadrat der Temperatur ist, ergibt sich für den Stofftransport, entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, eine Temperaturabhängigkeit des Stofftransports in Form der Arrhenius-Gleichung:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$
 2-17

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  entspricht der Bindungsenergie zwischen Fluidmolekül und Wand. Sie ist somit spezifisch für die Porenmaterial-Fluid-Paarung. Wobei nicht nur die Moleküleigenschaften des Porenwandmaterials relevant sind, sondern vor allem die geometrische Anordnung der Wandmoleküle, da die Interaktion mit mehreren Wandmolekülen gleichzeitig stattfindet.

#### 2.5.5 Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell betrachtet die Membran als eine Phase, die auf der Feed- und der Permeat-Seite an der Phasengrenze jeweils mit dem permeierenden Fluid im Gleichgewicht steht. Im Fall von dichten Polymermembranen wird in der Regel angenommen, dass die Trennschicht selber keinen Druckgradienten aufweist (Abbildung 2-13, links). Der Gradient des chemischen Potentials wird daher alleine durch den Konzentrationsgradienten bestimmt. Diese Auffassung wird z. B. von Wijmans und Baker [74] vertreten. Die Abwesenheit eines Druckgradienten in der Trennschicht führt in der Modellvorstellung zwangsläufig zu einem örtlichen Drucksprung beim Übergang von der dichten Trennschicht zum porösen Träger, um der Impulserhaltung und der Kontinuität des chemischen Potentials Rechnung zu tragen.

Bei porösen Membranen kann die Trennschicht Schubspannungen aufnehmen, sodass von einem Druckgradienten der Fluidphase über die Membrandicke ausgegangen werden kann (Abbildung 2-13, rechts). Aber auch ohne die Festlegung auf ein Modell zur Beschreibung des Druckverlaufs über die Membran kann das treibende Potential allgemein, wie in Gl. 2-18 gezeigt, durch das chemische Potential beschrieben werden.

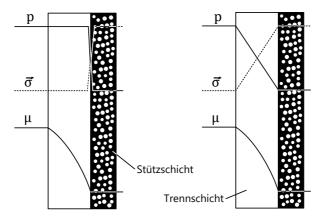


Abbildung 2-13: Verlauf von Druck, Normalspannung orthogonal zur Membranfläche und chemischen Potential für dichte Membranen (links) und poröse Membranen (rechts)

$$\vec{j_i} = -c_i \cdot \frac{D_i}{RT} \cdot \nabla \mu_i$$
 2-18

Drückt man nun die lokale Konzentration in der Membrantrennschicht  $c_i$  durch einen Sorptionskoeffizienten aus (Gl. 2-19), erhält man für den eindimensionalen Fall die Gl. 2-21. Wobei das treibende Potential hier für den isothermen Fall entsprechend Gl. 2-20 durch die Fugazität ausgedrückt wird. Für die Beschreibung von Polymermembranen kann  $f_i$  als Gleichgewichtsfugazität aufgefasst werden, die nach Gl. 2-22 mit der lokalen Aktivität zusammenhängt. Das Produkt aus Sorptions- und Diffusionskoeffizient entspricht der Permeabilität  $P_i$ .

$$c_i = S_i \cdot f_i \tag{2-19}$$

$$\mathrm{d}\mu_i = RT \cdot \mathrm{dln}\, f_i \tag{2-20}$$

$$j_i = -S_i \cdot D_i \cdot \frac{\mathrm{d}f_i}{\mathrm{d}z}$$
 2-21

$$d\ln f_i = d\ln a_i 2-22$$

Sofern der Sorptionskoeffizient unabhängig von der Fugazität ist, entspricht die Gleichung der Fick'schen Diffusion (Gl. 2-23). Für kleine Konzentrationen trifft das in der Regel zu. Bei hohen Drücken oder Fluiden, die sich gut im Membranmaterial lösen, kann allerdings nicht mehr von einem linearen Zusammenhang zwischen Fugazität und Konzentration ausgegangen werden. Kommt es zum Quellen und damit zu einer Änderung der Polymermatrix, muss zudem der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Fugazität betrachtet werden.

$$j_i = -D_{i,M} \cdot \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}z} \tag{2-23}$$

Auch für mikroporöse Membranen lässt sich der Transport äquivalent zu Gl. 2-21 beschreiben, wie z. B. von Koresh und Soffer [75] gezeigt werden konnte. Da die adsorptive Beladung allerdings schon bei moderatem Druck nicht mehr linear vom Druck bzw. der Fugazität abhängt, bietet sich folgende allgemeinere Schreibweise an:

$$j_{i} = -\rho q_{i} \cdot D_{i,M} \frac{1}{f_{i}} \cdot \frac{\mathrm{d}f_{i}}{\mathrm{d}z}$$
 2-24

Dieses Modell eignet sich in Verbindung mit Reinstoffadsorptionsisothermen zur Abbildung des Stofftransportes von mehreren Komponenten bei geringen Beladungen oder dem Transport einer einzelnen Komponente, wie ausführlich von Benes und Verweij beschrieben wurde [76]. Für höhere Beladungen muss bei Mehrkomponententransport zusätzlich beachtet werden, dass die Komponenten miteinander interagieren. In diesem Fall ist es erforderlich zu beachten, dass treibendes Potential auch dazu aufgewendet werden muss, um die Komponenten relativ zu einander zu bewegen. Auch sollte beachtet werden, dass die Reinstoffadsorptionsisothermen das Ad-

sorptionsgleichgewicht für die Mischung eventuell nicht mehr akkurat beschreiben können.

#### 2.5.6 Maxwell-Stefan-Diffusion

Das Modell der Maxwell-Stefan-Diffusion geht davon aus, dass ein Gradient an chemischem Potential für die Bewegung einer Komponente relativ zu einer anderen Komponente erforderlich ist. Der Höhe des Gradienten ist dem Modell nach proportional zur Differenz der Geschwindigkeiten zwischen den Komponenten.

Die genaue Formulierung des Modells variiert in der Literatur aufgrund verschiedener Herleitungen und Annahmen im Detail. Eine Reihe von Varianten für die Beschreibung des Stofftransportes in porösen Materialien werden von Benes und Verweij diskutiert [76], unter anderem die wohl erste publizierte Formulierung der Maxwell–Stefan–Diffusion für den Transport durch mikroporöse Materialien von Krishna [23]. Während Krishnas Arbeiten den Schwerpunkt auf die Untersuchung an Zeolithen legen, haben Rungta et al. die Maxwell–Stefan–Diffusion auch erfolgreich für die Beschreibung von Kohlenstoffmembranen herangezogen [25,26].

Sehr allgemein, angelehnt an eine Formulierung von Krishna [77], kann das Modell, wie in Gl. 2-25 gezeigt, beschrieben werden. Hier steht  $\vec{u}$  für die Geschwindigkeiten der Komponenten relativ zum Koordinatensystem und x für den Stoffmengenanteil.

$$-\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \sum_{i=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \left( \vec{u}_i - \vec{u}_j \right)$$
 2-25

Zur Veranschaulichung kann der Zusammenhang auch als Impulsbilanz formuliert werden. Für ideale Gase gilt, dass der Partialdruckgradient  $\nabla p_i$  proportional zur Stoßhäufigkeit und Höhe des Impulsaustausches per Stoß ist (Gl. 2-26). Die Stoßhäufigkeit von Molekülen der Komponente i mit Molekülen der Komponente j ist proportional

zur Konzentration beider Komponenten. Die Höhe des Impulsaustausches in Flussrichtung hängt proportional von der Geschwindigkeitsdifferenz ab. Mit  $\it c$  wird hier die Summenkonzentration aller Komponenten bezeichnet.

$$-\nabla p_i = \sum_{i=1}^n \frac{c \ x_i x_j}{D_{ij}} \left( \vec{u}_i - \vec{u}_j \right)$$
 2-26

Die Membran selbst kann ebenfalls als Komponente aufgefasst werden, die sich relativ zum Koordinatensystem nicht bewegt, also eine Geschwindigkeit von null aufweist. Dabei kann der Koeffizient  $D_i$ , der die Wechselwirkungen zwischen Komponente i und der Membran beschreibt, entsprechend Gl. 2-27 definiert werden. Die Definition ist äquivalent zu den Interfluid-Koeffizienten  $D_{ij}$  mit der Ausnahme, dass der Stoffmengenanteil der Komponente "Membran" entfällt.

$$-\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (\vec{u}_i - \vec{u}_j) + \frac{1}{D_i} (\vec{u}_i - 0)$$
 2-27

Für eine Komponente, die alleine durch die Membran permeiert, fällt in Gl. 2-27 der erste Summand weg, da er einen Wert von null aufweist. Durch Ersetzen der Geschwindigkeit mit der Stoffstromdichte (Gl. 2-28) erhält man die bereits beschriebene Gl. 2-18. Daher lässt sich auch die Fick'sche Diffusion (Gl. 2-23) aus der Maxwell-Stefan-Diffusion ableiten.

$$\vec{u}_i = \frac{\vec{J}_i}{c_i} = \frac{\vec{J}_i}{x_i \cdot c}$$
 2-28

Für den Transport der Komponente 1 in einem binären Gemisch durch die Membran ergibt sich Gl. 2-29. Durch Ersetzen der Geschwindigkeit mit der Stoffstromdichte erhält man Gl. 2-30 und analog für Komponente 2 die Gl. 2-31.

$$-\frac{\nabla \mu_1}{RT} = x_2 \frac{\vec{u}_1 - \vec{u}_2}{D_{12}} + \frac{\vec{u}_1}{D_1}$$
 2-29

$$-c_1 \frac{\nabla \mu_1}{RT} = \frac{x_2 \cdot \vec{J}_1 - x_1 \cdot \vec{J}_2}{D_{12}} + \frac{\vec{J}_1}{D_1}$$
 2-30

$$-c_2 \frac{\nabla \mu_2}{RT} = \frac{x_1 \cdot \vec{j}_2 - x_2 \cdot \vec{j}_1}{D_{12}} + \frac{\vec{j}_2}{D_2}$$
 2-31

Mit den drei Parametern  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_{12}$  sowie einer Zustandsgleichung für die Beschreibung der Konzentration  $c_1$  und  $c_2$  lässt sich eine allgemeine Beschreibung für den Transport von binären Mischungen durch eine Membran darstellen.

#### 2.5.7 Thermodynamische Betrachtung

Unabhängig von der Membran und den Mechanismen, die für den Stofftransport durch die Membran verantwortlich sind, gilt, dass die freie Enthalpie durch den Transportvorgang nur abnehmen, nicht aber zunehmen kann. Das gilt in gleicher Weise auch für die partielle freie Enthalpie der einzelnen permeierenden Komponenten – das chemische Potential. Drückt man das chemische Potential durch die Fugazität aus (Gl. 2-20) wird ersichtlich, dass auch die Fugazität aller Komponenten in Flussrichtung nicht steigen kann. Für gasförmige Fluide gilt dies in aller Regel auch für das Produkt aus Gesamtdruck und Stoffmengenanteil der jeweiligen Komponente.

Aus dieser Erkenntnis heraus ergibt sich eine Limitierung des Trennfaktors in Abhängigkeit des Feed- und Permeatdrucks. Bei idealen Gasen gilt für die besser permeierende Komponente, wie in Abbildung 2-14 dargestellt, dass ihr permeatseitiger Partialdruck nicht über dem feedseitigen Partialdruck liegen kann.

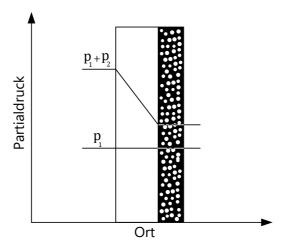


Abbildung 2-14: Durch Druckbedingungen limitierter Trennfaktor für eine Membran mit unendlicher Selektivität für Komponente 1

Für den Fall, dass der Stoffmengenanteil der besser permeierenden Komponente im Feed kleiner als das Druckverhältnis zwischen Permeat- und Feedseite ist, gilt die Ungleichung 2-32. Dieser maximal erreichbare Trennfaktor kann unabhängig von der Selektivität der Membran nicht überschritten werden.

$$S_{12} < \frac{1 - x_{1,F}}{\frac{p_p}{p_F} - x_{1,F}}$$
 2-32

Aber auch bei einem größeren Druckverhältnis wird der erreichbare Trennfaktor durch die Druckverhältnisse vermindert. Der Zusammenhang kann durch Gl. 2-33 beschrieben werden, die sich aus der Definition von Selektivität (Gl. 2-1) und Permeanz (Gl. 2-2) ergibt. Abbildung 2-15 stellt diesen Zusammenhang grafisch dar. Gezeigt sind die Ergebnisse einer Beispielrechnung für eine O<sub>2</sub>- Gewinnung aus Luft bei verschiedenen Membranselektivitäten. Bei kleinem Feeddruck dominiert die Limitierung des Trennfaktors durch die

Druckbedingungen und bei hohem Feeddruck durch die Membranselektivität.

$$\alpha_{12} = \frac{x_{1,P}}{x_{2,P}} \cdot \frac{p_F \cdot x_{2,F} - p_P \cdot x_{2,P}}{p_F \cdot x_{1,F} - p_P \cdot x_{1,P}}$$
 2-33

Huang, Merkel und Baker haben dieser Thematik mit dem Schwerpunkt auf praktische Anwendungen für die Gastrennung einen ausführlichen Artikel gewidmet [78]. Die Autoren gehen davon aus, dass beim überwiegenden Teil der kommerziellen Gastrennungs-Membranprozesse der Trennfaktor durch die Druckbedingungen limitiert ist und sich daher für den Einsatz von Membranen mit höherer Selektivität kaum Vorteile ergeben.

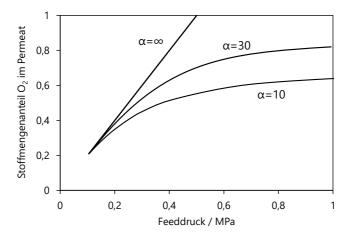


Abbildung 2-15: Maximal erreichbarer Trennfaktor am Beispiel der O2-Gewinnung aus Luft bei einem permeatseitigen Druck von 0,1 MPa

Auch die minimale Trennarbeit kann unabhängig von den Details der Stofftransportmechanismen betrachtet werden. Die minimale Trennarbeit ist die Arbeit, die für den Stofftransport durch die Membran aufgebracht werden müsste, wenn die Permeabilität für die besser permeierende Komponente 1 gegen unendlich geht, also kein Gradient des chemischen Potentials für den Transport dieser Komponente durch die Membran erforderlich ist.

Für ideale Gase ergibt sich aus dem Zusammenhang von Fugazität und chemischem Potential (Gl. 2-20), durch Gleichsetzen von Fugazität und Partialdruck, Gl. 2-34. Nach ersetzen der Arbeit entsprechend Gl. 2-35 und anschließender Integration, erhält man Gl. 2-36 zur Beschreibung der Trennarbeit. Wird Differenz  $\mu_{1,F} - \mu_{1,P}$  gleich null gesetzt, erhält man die minimale Trennarbeit.

$$d\mu_i = RT \cdot d\ln x_i + RT d\ln p$$
 2-34

$$dw_t = v dp = RT dln p 2-35$$

$$w_t = RT \cdot \ln \frac{x_{1,P}}{x_{1,F}} + (\mu_{1,F} - \mu_{1,P})$$
 2-36

Der Zusammenhang gilt unabhängig vom Transport der anderen Komponente durch die Membran und bezieht sich auf den Stoffstrom, der durch die Membran permeiert, also den Permeatstrom. Allerdings ist zu beachten, dass für die Beurteilung eines technisch realisierten Trennschritts oft der Feedstrom betrachtet werden muss, da häufig eine irreversible isenthalpe Entspannung des Konzentratstroms realisiert wird.

Die Betrachtung der Trennarbeit macht auch ersichtlich, dass der Energieaufwand nicht generell davon abhängt, ob die Trennung bei einem hohen oder niedrigen Druck durchgeführt wird. Die eigentliche Gastrennung bei hohem Druck erfordert im Allgemeinen keinen höheren Energieaufwand.

# 2.6 Kohlenstoff Quellung

Für Aktivkohle und Kohlenstofffasern ist bekannt, dass eine durch Adsorption verursachte Quellung auftritt [79–82]. Der Quellungsko-

effizient  $k_q$  (Gl. 2-37) liegt in der Größenordnung von 5 [80] bis 15 GPa<sup>-1</sup> [79] für CO<sub>2</sub> bei 293 K. Dabei hängt der Quellungskoeffizient stark von dem untersuchten Material ab. Aber auch die Temperatur und der untersuchte Druckbereich haben einen erheblichen Einfluss

$$k_q = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p} = \frac{1}{l} \cdot \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}p}$$
 2-37

Gegenüber der Quellung von Polymeren ist die Ausdehnung bei den Kohlenstoffmaterialien geringer. Für Polyimidmembranen mit CO<sub>2</sub>–Beaufschlagung bei 295 K werden Werte von über 20 GPa<sup>-1</sup> angegeben [83]. Für andere Polymere werden ähnliche Daten angegeben [84]. Anders als bei Polymermaterialien führt die Quellung nicht zu einer signifikanten Reduzierung der Festigkeit des Kohlenstoffmaterials. Daher stellt die Quellung bei hohem Druck, anders als bei vielen Polymermaterialien, keine Einschränkung für den Einsatz als Membran dar.

Für die Beschreibung des Stofftransportes kann die Ausdehnung des Materials und die damit einhergehende Vergrößerung der Poren allerdings sehr wohl eine Rolle spielen. Schon sehr geringe Änderungen des (sehr kleinen) Größenunterschieds von Molekül und Pore führen zu deutlichen Änderungen der Permeanz. Schon eine Vergrößerung von nur 50 pm kann, wie in Abbildung 2-12 (Kapitel 2.5.4) gezeigt, die Permeanz um mehr als eine Größenordnung erhöhen.

Die Mindeständerung der Porengröße kann aus der äußeren Volumenänderung des Kohlenstoffmaterials abgeschätzt werden. Dafür wird davon ausgegangen, dass die äußere Volumenänderung eine Folge der Änderung des Porenvolumens ist und das Kohlenstoffgerüst ein gleichbleibendes Volumen einnimmt. Damit ergibt sich über die Porosität  $\Phi$  ein Zusammenhang zwischen der Quellung  $\varepsilon$  und der relativen Änderung der Porengröße (Gl. 2-38).

$$\varepsilon = \frac{d_p - d_{p,0}}{d_{p,0}} \Phi = \frac{d_p - d_{p,0}}{d_{p,0}} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_g}$$
 2-38

Ein oberes Limit für die Porosität kann aus dem Verhältnis von gemessener Rohdichte  $\rho_k$  zu der Dichte von idealem Graphit  $\rho_g$  abgeleitet werden.

# 3. Experimentelles und Methoden

Im Mittelpunkt der Arbeit stehen die experimentellen Untersuchungen des Kohlenstoffmembranmaterials sowie die Modellierung des Transportverhaltens. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Versuchsbedingungen und den Versuchsaufbauten. Dies umfasst unter anderem die Erläuterung der speziell für diese Arbeit entwickelten Apparaturen. Darüber hinaus wird auf die Methodik der Lösung des mathematischen Modells eingegangen.

## 3.1 Fluidsysteme

In Rahmen dieser Arbeit stehen die Gase Wasserstoff, Helium, Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Methan und Kohlendioxid im Mittelpunkt der Betrachtung. Die Auswahl ergibt sich aus der technischen Bedeutung dieser Gase bzw. Gasgemische sowie ihren spezifischen Eigenschaften für die Charakterisierung der Membran.

Es wurden im Rahmen der Arbeit Versuche mit Einzelgasen und binären Gemischen durchgeführt, wobei es sich hier primär um CO2-Gemische handelt. Untersucht wurden ausschließlich einphasige Systeme, da sich für die Membrantrennung von zweiphasigen, binären Gemischen in der Regel eine Trennung der Phasen aufgrund ihrer unterschiedlichen Grenzflächenspannungen anbietet. Hierfür kommen andere Membrantypen in Betracht, deren Porengrößen über 1 nm liegen.

Die Zustandsgrößen Fugazität und chemisches Potential für die Einzelkomponenten und Mischungen wurde mit der Software Refprop (Version 9.1) berechnet. Die Software verwendet dazu die in Kapitel 2.2.2 genannten Zustandsgleichungen und Mischungsregeln. Herausgeber der Software ist das NIST.

### 3.2 Membranen und Probenmaterial

Bei den untersuchten Kohlenstoffmembranen handelt es sich um Kompositmembranen, die vom Fraunhofer IKTS/Hermsdorf entwickelt und gefertigt wurden. Die Kohlenstofftrennschicht mit einer Stärke von etwa 2 µm ist auf der Innenseite einer keramischen asymmetrischen Rohrmembran aufgetragen (Abbildung 7-5 im Anhang). Dieses Trägerrohr aus Aluminiumoxid hat eine Länge von 250 mm, einen Außendurchmesser von 10 mm und einen Innendurchmesser von 7 mm (Abbildung 3-1). Vor dem Auftragen des Precursors, aus dem durch die spätere Pyrolysebehandlung die Kohlenstofftrennschicht entsteht, werden die beiden Enden des porösen Trägerohres durch eine Verglasung versiegelt. Die verglaste Länge beträgt an jedem Ende ca. 13 mm. Somit kann außen gegenüber des Membranmoduls bzw. der Membrantestzelle abgedichtet werden, ohne dass das Fluid auf der Stirnseite in das Trägerrohr strömt.

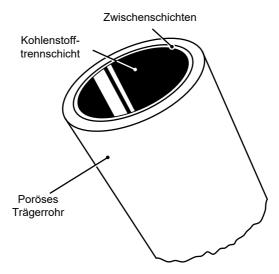


Abbildung 3-1: Darstellung der Rohrmembran mit Kohlenstofftrennschicht auf der Innenseite

Eine Dichtung auf der Innenseite, direkt auf der Kohlenstofftrennschicht, ist problematisch, da die dünne Schicht mechanisch relativ empfindlich ist. Die aktive Membranfläche beträgt ca. 5,3·10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.

Während das eigentliche Trägerrohr eine Porengröße von > 1  $\mu$ m aufweist, gewährleisten mehrere, in der Porengröße abgestufte Zwischenschichten, eine Oberfläche mit sehr geringer Rauigkeit. Diese ist eine essentielle Voraussetzung, um eine dünne, fehlerfreie Kohlenstofftrennschicht herstellen zu können. Abbildung 3-2 und Abbildung 7-4 (Anhang) zeigen den Aufbau dieses Membrantyps und die glatte Oberfläche der Kohlenstofftrennschicht.

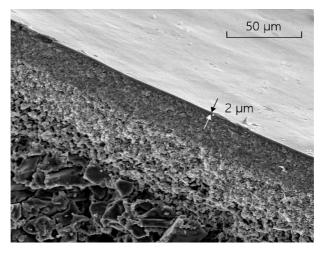


Abbildung 3-2: REM-Aufnahme des asymmetrischen Membranaufbaus

Um die für Hochdruckversuche essentielle Festigkeit des Trägerrohres einzuschätzen, wurde der Berstdruck des Trägerrohres an einer Membran durch Abdrücken mit Wasser ermittelt. Der ermittelte Überdruck beträgt 9,2 MPa. Daraus ergibt sich für die Zugfestigkeit des Trägerrohrmaterials ein Wert von etwa 21,5 MPa. Damit ist die Membran asymmetrischen Kohlenstoffkapillarmembranen mit glei-

chem Verhältnis von Wandstärke zu Durchmesser deutlich überlegen. Alexopoulos et al. nennen für die Zugfestigkeit dieser Kapillarmembranen einen Wert von 10,8 MPa [3]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zugfestigkeit in radialer und axialer Richtung nicht wesentlich von einander abweicht.

Aufgrund des Materials muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Wert zwischen baugleichen Membranen deutlich schwanken kann [85]. Darum wurde ein maximaler Überdruck für die Versuche von 7 MPa festgelegt, um eine Zerstörung der Membranen zuverlässig zu vermeiden.

Für Adsorptions- und Quellungsexperimente wurde vom Fraunhofer IKTS/Hermsdorf Kohlenstoff-Bulkmaterial ohne Aluminiumoxid-Trägerrohr hergestellt. Dazu wurde der Precursor auf ein Template aus Edelstahl aufgetragen und pyrolysiert. Das fertige, vom Template gelöste Material weist eine Plättchenform mit einer Stärke von ca. 100 µm sowie einer Breite und Länge von wenigen Millimetern auf (Abbildung 3-3).

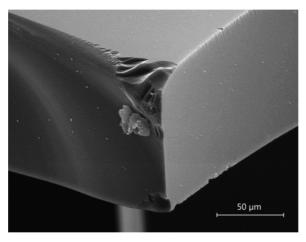


Abbildung 3-3: REM-Aufnahme des ca. 100 µm dicken Bulkmaterials für die Quellungs- und Adsorptionsmessungen

Das Herstellungsverfahren des Materials entspricht, abgesehen vom fehlenden porösen Träger und der Schichtdicke, dem der Membrantrennschicht. Da der Pyrolysevorgang in erster Linie durch geführte Temperaturrampen und nicht durch Stofftransportvorgänge bestimmt wird, sollte die Geometrie für das hergestellte Material keinen wesentlichen Einfluss haben. Die resultierenden Eigenschaften des Bulkmaterials und der Membrantrennschicht sollten daher vergleichbar sein.

# 3.3 Versuchsbedingungen

Der in dieser Arbeit behandelte Druckbereich ergibt sich nach unten aus dem bereits in der Literatur gut erschlossenen Niederdruckuntersuchungen und ist nach oben hin durch die Limitierungen hinsichtlich der verfügbaren Membranen begrenzt. Der maximale untersuchte Transmembrandruck in dieser Arbeit beträgt 7 MPa und ergibt sich aus der Festigkeit der verwendeten Membran (Kapitel 3.2). Der maximale Feeddruck wurde mit 20 MPa festgelegt. Ein noch höherer Druck auf der Feedseite in Relation zu dem Transmembrandruck ermöglicht in der Regel, wie in Kapitel 2.5.7 erläutert, keinen selektiven Transport und ist damit von geringem Interesse.

Der behandelte Temperaturbereich erstreckt sich von 300 bis 450 K. Die maximale Temperatur ist in erster Linie durch die eingesetzten Elastomerdichtungen der Membrantestzelle begrenzt. Andere Dichtungssysteme sind nicht ohne weiteres einzusetzen. Das folgende Kapitel erläutert einige technische Details, die beim Betrieb der Membranen mit hohen Temperaturen maßgeblich sind. Tabelle 3-1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit gezeigten Messbedingungen für die verschiedenen Gase und Gasgemische.

**Tabelle 3-1**Untersuchte Fluide und Messbedingungen

Fluid	Temperatur	Feeddruck	Transmembrandruck
Не	300 K	1 – 15 MPa	1 MPa
O <sub>2</sub>	300 K	7 – 20 MPa	7 MPa
CO <sub>2</sub>	300 K, 373 K	8 – 20 MPa	1 MPa, 7 MPa
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	300 - 455 K	7 – 20 MPa	3 – 5 MPa
CO <sub>2</sub> /He	300 K	8 – 15 MPa	3 MPa
CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	300 K	7 – 16 MPa	7 MPa

Der Einfluss der Überströmung der Membran ist nicht von weiterem Interesse, da die hier relevanten theoretischen Vorgänge der Konvektion und Diffusion allgemein bekannt sind. Um eine räumlich eindimensionale Modellierung zu ermöglichen, müssen aber Konzentrationsgradienten entlang der Rohrmembranachse, wie in Abbildung 3-4 visualisiert, vermieden werden.

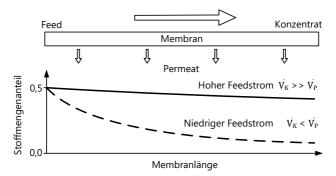


Abbildung 3-4: Verlauf des Stoffmengenanteils der besser permeierenden Komponente auf der Feedseite längs der Membran aufgetragen

Durch ein entsprechend hohes Verhältnis von Feed- bzw. Konzentratstrom zum Permeatstrom kann die Änderung der Zusammenset-

zung entlang der Membran vernachlässigbar gering gehalten werden. Wird der Feedstrom 10-mal größer als der Permeatstrom gewählt, ergibt sich bei einem Trennfaktor von 3 für die Abweichung zwischen Feedzusammensetzung und mittlerer Zusammensetzung ein Wert von unter 2 %.

Auch der Einfluss der Konzentrationspolarisation muss bei der untersuchten Membrangeometrie beachtet werden. Die Überströmungsgeschwindigkeit liegt bei weniger als 1 m/s. Bei dieser Geschwindigkeit kann noch keine turbulente Strömung gewährleistet werden. Eine höhere Geschwindigkeit wird vermieden, um den Gasverbrauch zu begrenzen. Versuche mit verschiedenen Überströmungen in diesem Geschwindigkeitsbereich haben keinen messbaren Einfluss der Konzentrationspolarisation ergeben.

Alle Messungen wurden bei näherungsweise konstanten Bedingungen durchgeführt. Für Einzelgasmessungen ist ein stabiler Zustand nach einer Druckänderung bereits nach weniger als einer Minute erreicht, sodass eine schnelle Abfolge von Druckbedingungen vollautomatisch vermessen werden kann (Beispielmessungen sind in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 im Anhang dargestellt). Die Vermessung von Mischungen dauert deutlich länger, da hier nicht nur die Drücke erreicht werden müssen, sondern auch die gemessenen Zusammensetzungen einen statischen Zustand erreichen müssen. Dies dauert bei niedrigen Permeatflüssen in Verbindung mit einem hohen permeatseitigen Druck bis zu 20 Minuten, da das Totvolumen der Anlage bei diesen Bedingungen maßgeblich wird.

#### 3.4 Membrantestzelle

Um die Membran bei den gewünschten Bedingungen untersuchen zu können, wurde eine Membrantestzelle entwickelt und gefertigt. Abbildung 3-5 zeigt den grundsätzlichen Aufbau der Membrantestzelle. Beide Endteile mit den Anschlüssen werden von Gewindestangen über die Flanschblätter zusammengehalten. Die Konstruktion berücksichtigt insbesondere die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Keramik, die geringe Zähigkeit der Membran und die aufgrund des hohen Drucks wirkenden Kräfte. Die mechanische Festigkeit der Testzelle ist auf einen Druck von über 30 MPa bei einer Temperatur von 450 K ausgelegt.

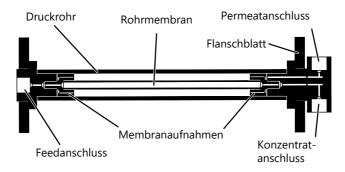


Abbildung 3-5: Schnitt der eingesetzten Membrantestzelle

Um den Anforderungen gerecht zu werden, ist die Testzelle mit beweglichen Membranaufnahmen ausgestattet. Diese Elemente dichten zur Membran hin und sind beweglich gegenüber der Membrantestzelle gestaltet. Somit werden axiale Kräfte auf die Membran vermieden. Durch diese Konstruktion sind die Abdichtung zur Membran und die Kompensation der Längenausdehnung voneinander getrennt, wie in Abbildung 3-6 dargestellt. Dies ist deshalb von Vorteil, da der Membrandurchmesser großen Toleranzen unterliegt und damit die Kompensationseigenschaften dieser Dichtung (2) weitgehend undefiniert sind. Die Dichtung zwischen den Membranaufnahmen und der Testzelle (1) hingegen hat definierte Eigenschaften und kann die axialen Kräfte zuverlässig begrenzen. Bei der Konstruktion wurde zudem berücksichtigt, dass der wirkende Transmembrandruck keine axialen Kräfte erzeugt, die auf die Membran einwirken.

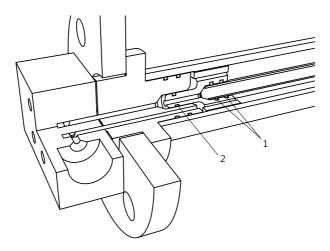


Abbildung 3-6: Detailansicht der Dichtungen an der Membran (1) und zwischen Membranaufnahme und Testzelle (2)

Für Messungen bei niedrigen Flüssen und hohem permeatseitigen Druck wurde nachträglich ein Verdrängungskörper ergänzt. Er hat die Form eines Rohres mit großer Wandstärke und füllt den größten Teil des permeatseitigen Volumens aus. Durch die Reduzierung des Totvolumens kann unter den beschriebenen Bedingungen eine deutliche Verkürzung der erforderlichen Messdauer erzielt werden.

# 3.5 Membran-Versuchsanlage

Um bei den gewünschten Versuchsbedingungen das Membranverhalten zu untersuchen, kommt die in Abbildung 3-7 gezeigte, hierfür entwickelte und gebaute Anlage zum Einsatz. Die beiden Gase für das binäre Feedgemisch werden aus zwei Gasflaschen (1; 2) bereitgestellt. Für CO<sub>2</sub>, das als siedende Flüssigkeit vorliegt, erfolgt die Dosierung mittels einer Peltier-gekühlten Hochdruckpumpe (3) des Typs SFT-10 von Supercritical Fluid Technologies. Die unterkühlte Flüssigkeit wird anschließend verdampft (4). Andere Gase werden

aus Gasflaschen mit 30 MPa Nenndruck per Proportionalventil (5) auf den gewünschten Feeddruck gedrosselt. Nach dem Mischen der beiden Ströme wird das Feedgemisch vortemperiert (6) und auf das beheizte Membranmodul (7) aufgegeben. Auf der Permeat- und Konzentratseite wird das Gemisch mit den Ventilen (8; 9) auf Umgebungsdruck gedrosselt und anschließend der Massenstrom sowie die Zusammensetzung erfasst.

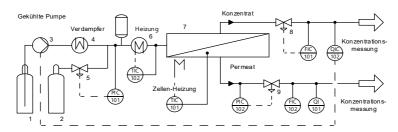


Abbildung 3-7: Fließbild der Membran-Versuchsanlage

Der Konzentratstrom wird ggf. vor der Drosselung im Ventil (8) nochmal aufgeheizt, um die Bildung von festem CO<sub>2</sub> bei der Entspannung zu verhindern. Insbesondere bei der Kombination von hohem Feeddruck und hohem CO<sub>2</sub> Anteil ist die Beheizung für den ordnungsgemäßen Betrieb des Ventils unerlässlich. Für das Permeatventil (9) ist eine Beheizung in der Regel nicht erforderlich, da für den deutlich geringeren Stoffstrom die benötigte Wärme aus der Umgebung nachgeliefert werden kann. Eine Übersicht der Betriebsbedingungen, bei denen mit der Versuchsanlage gemessen werden kann, wird in Tabelle 3-2 gegeben.

**Tabelle 3-2**Bereich der möglichen Betriebsbedingungen der Versuchsanlage

Gas	Min.	Max.
Feeddruck	0,2 MPa	20 MPa
Feeddruck mit CO <sub>2</sub>	7 MPa <sup>a</sup>	20 MPa
Permeatdruck	0,2 MPa <sup>b</sup>	20 MPa
Transmembrandruck	0 MPa	7 MPa <sup>c</sup>
Temperatur	300 K	450 K
Feedstrom	0 kg/h	0,9 kg/h
Permeatstrom	0 kg/h	0,1 kg/h

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> ergibt sich aus dem Dampfdruck von CO<sub>2</sub> in der Flasche; <sup>b</sup> bei kleinem Permeatstrom geringer; <sup>c</sup> durch die Festigkeit der Membran begrenzt

#### 3.5.1 Anlagensteuerung

Die Auswertung der Eingangssignale, die Steuerung der Abläufe und die Berechnung der Stellgrößen erfolgt mittels einer echtzeitfähigen SPS. Als Steuerung wird eine ILC 150 ETH von Phoenix Contact eingesetzt. Die Steuerung stellt unter anderem sicher, dass die Solldrücke auf der Feed- und Permeatseite erreicht werden, ohne dass der maximale Transmembrandruck überschritten wird. Das Anfahren der Drücke, Flüsse und Temperaturen erfolgt dabei vollautomatisch. Die Regler sind in Software als PI- und PID-Typen ausgeführt, deren Parameter empirisch ermittelt wurden. Die Berechnung der Stellgrößen, sowie die Ein- und Ausgabe der Mess- und Stellsignale erfolgt mit einer Frequenz von 50 Hz. Abbildung 3-8 gibt eine Übersicht der Ein- und Ausgänge der Steuerung. Das Programm für die Steuerung umfasst etwa 1500 Zeilen Programmcode. Implementiert ist die Steuerungssoftware vollständig in ST (Structured Text).

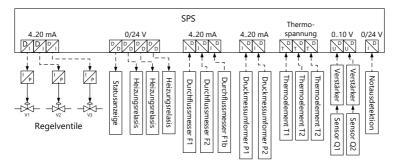


Abbildung 3-8: Übersicht der Ein- und Ausgänge der Anlagensteuerung

Zur Bedienung der Anlage sowie zur Erfassung und Visualisierung der Messdaten wird die speziell für diese und einige weitere Versuchsanlagen entwickelte Software WebProcess2.0 eingesetzt. Die Software läuft auf einem PC und erhält kontinuierlich die aktuellen Messdaten per TCP/IP über eine Ethernet-Schnittstelle von der SPS. Die Software auf dem PC legt die Daten in einer SQL-Datenbank ab und erlaubt das Selektieren, Visualisieren und Exportieren der momentanen Daten sowie der abgespeicherten Daten über ein Webinterface.

# 3.5.2 Mess- und Regelungstechnik

Die Erfassung der Stoffströme erfolgt auf der Konzentratseite mit einem Coriolis-Massendurchflussmesser (mini Cori-Flow von Bronkhorst) und auf der Permeatseite mit einem thermischen Durchflussmesser (El-Flow Select von Bronkhorst). In Verbindung mit der gemessenen Zusammensetzung in Permeat und Konzentrat lassen sich aus dem erfassten Massen- und Wärmekapazitätsstrom die jeweiligen Stoffströme ermitteln:

$$\dot{n}_K = \frac{\dot{m}_K}{x_{1,K} \cdot M_1 + x_{2,K} \cdot M_2}$$
 3-1

$$\dot{n}_P = \frac{\dot{C}_p}{x_{1.P} \cdot c_{p.1} M_1 + x_{2.P} \cdot c_{p.2} M_2}$$
 3-2

Temperaturen werden mit Thermoelementen des Typs K und J erfasst, die elektrische Auswertung der Thermospannung erfolgt mit 15 Bit Eingangsklemmen von Phoenix Contact (IB IL TEMP 2 UTH) an der SPS. Erfasst werden können die Zellentemperatur, die Temperatur des Feeds, die Temperatur des Konzentrats und die Temperatur des CO<sub>2</sub>-Verdampfers.

Die Regelventile V1, V2 und V3 (Abbildung 3-7) sind als pneumatische Ventile ausgeführt, da sie eine vergleichsweise niedrige Hysterese bei gleichzeitig hoher Stellgeschwindigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften sind wichtig, da zum einen ein großer Durchfluss- und Differenzdruckbereich abgedeckt werden muss, sowie andererseits auch kurzfristig der maximal erlaubte Transmembrandruck nicht überschritten werden darf. Die Ansteuerung der Ventile erfolgt über Strom-/Druckwandler deren 4 bis 20 mA Strom-Eingangssignale mit 15 Bit Auflösung von der SPS bereitgestellt werden. Als maximaler Druck für die Ansteuerung werden, abweichend von den üblichen 0,1 MPa, Steuerdrücke von 0,2 MPa eingesetzt. Dadurch kann auch ohne Einsatz eines Stellungsreglers die Beeinflussung der Ventilstellung durch den Druck das Arbeitsmedium reduziert werden.

Für die Beheizung kommen flexible Widerstandsheizbänder mit Glasfaserummantelung zum Einsatz. Die Ansteuerung erfolgt mittels elektronischer Relais per Schwingungspaketsteuerung, um die mittlere Heizleistung einzustellen. Die Schaltvorgänge erfolgen daher strom- und spannungslos im Nulldurchgang. Der Wert für die Heizleistung wird durch einen in Software implementierten PID-Temperaturregler festgelegt.

Die relative Messgenauigkeit für die Messung des Konzentratstroms als Massenstrom liegt für den untersuchten Messbereich bei besser als +/- 1 %. Für den Stoffmengenstrom muss die Messgenau-

igkeit der Konzentrationsmessung mitberücksichtigt werden. Im ungünstigsten Fall eines Gemisches aus He/CO2 kommt hier ein relativer Messfehler von etwa +/- 3 % hinzu. Für die Messgenauigkeit des Permeatstroms ergibt sich im Falle von Reingasen eine relative Messgenauigkeit von +/- 1 bis +/- 5 % in Abhängigkeit der Höhe des Wärmekapazitätsstroms. Im Falle von Mischungen ist auch hier der Fehler der Konzentrationsmessung zu berücksichtigen. Im Bereich äquimolarer Mischungen liegt hier der zusätzliche Messfehler im ungünstigsten Fall bei +/- 2 %. Für die Druckmessung kommen Sensoren des Typs TST 10 vom Anbieter Tival zum Einsatz. Die Messgenauigkeit beträgt +/- 50 kPa.

#### 3.5.3 Onlineanalytik

Die Erfassung der Konzentrat- und Permeatzusammensetzung erfolgt primär mittels Wärmeleitfähigkeitsmessung. Der Summenparameter der Wärmeleitfähigkeit kann eindeutig der Zusammensetzung der untersuchten binären Gemische zugeordnet werden (Kapitel 2.2.3). Die Zeitkonstante für die Messung liegt bei weniger als 10 s, dadurch lässt sich das Messergebnis für die Regelung der Konzentrat- bzw. Feedzusammensetzung einsetzen. Die eingesetzten Sensoren sind vom Typ TCS208. Dabei handelt es sich um siliziumbasierte Sensoren, die auf einer photolithographisch hergestellten Mikrostruktur basieren und ein Messkammerquerschnitt von <1 mm² aufweisen. Lieferant der Sensoren sowie der passenden Messverstärker ist die Firma Gerhard R. Wagner Sensors, Systems & Services. Die Durchflussmesszelle für die Aufnahme des Sensors wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Zielsetzung auf eine geringe Zeitkonstante hin entwickelt.

Die Kalibrierung der Sensoren erfolgt an drei Punkten. Zum einen mit den beiden Reinkomponenten des zu untersuchenden Gemisches und zusätzlich mit einem Gas oder Gemisch bekannter Zu-

sammensetzung, dessen Wärmeleitfähigkeit zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der beiden Gemischkomponenten liegt.

Da eine analytische Berechnung der Zusammensetzung aus der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches (Kapitel 2.2.3) nicht ohne weiteres möglich ist, erfolgt die Lösung numerisch durch Bisektion in Echtzeit auf der SPS (Listing 7-1 im Anhang). Der absolute Messfehler, der mit dem beschriebenen Kalibriervorgang erreicht wird, liegt bei einem Stoffmengenanteil von etwa +/-3 %. Durch einen Abgleich der beiden Sensoren für die Feed- und Konzentratzusammensetzung untereinander kann der effektive Messfehler für die Berechnung des Trennfaktors auf besser als +/1 % Stoffmengenanteil reduziert werden.

#### 3.5.4 Gemischerzeugung

Für die Herstellung des Feedgemisches werden die Gase, abgesehen von Kohlendioxid, aus Gasflaschen mit 30 MPa Nenndruck und einer Reinheit von 5.0 oder besser bereitgestellt. Kohlendioxid wird aufgrund des niedrigen Dampfdruckes als Flüssigkeit für die Messungen verwendet. Die Reinheit für das Kohlendioxid beträgt ebenfalls 5.0.

Die Zusammensetzung wird aktiv über die Pumpendrehzahl der Pumpe P1 geregelt, wobei der Ist-Wert aus der im Konzentrat gemessenen Wärmeleitfähigkeit ermittelt wird. Damit lässt sich ein weiter Bereich an Zusammensetzungen einstellen, wobei die Genauigkeit der Zusammensetzung durch die Messgenauigkeit der Wärmeleitfähigkeits-/Konzentrationsmessung bestimmt wird.

# 3.5.5 Stoffbilanzierung

Der Zusammenhang von Feed- und Konzentratzusammensetzung ergibt sich aus der Anlagenbilanz (Gl. 3-3 und 3-4). Die Ströme  $\dot{n}_P$  und  $\dot{n}_K$  sowie die Zusammensetzung  $x_{i,P}$  und  $x_{i,K}$  werden messtechnisch erfasst. Unter der Berücksichtigung, dass die Summe der bei-

den Stoffmengenanteile jeweils 1 ergeben, sind damit alle Größen der Bilanz bestimmt.

$$\dot{n}_F \cdot x_{1,F} = \dot{n}_P \cdot x_{1,P} + \dot{n}_K \cdot x_{1,K}$$
 3-3

$$\dot{n}_F \cdot x_{2,F} = \dot{n}_P \cdot x_{2,P} + \dot{n}_K \cdot x_{2,K}$$
 3-4

Bei dem Betrieb der Anlage ist zu berücksichtigen, dass die Bilanz den stationären Zustand beschreibt. Änderungen des Drucks führen zu einer signifikanten Änderung der Stoffmenge in der Testzelle. Änderungen der Feedzusammensetzungen werden zudem verzögert erfasst, da die Messungen auf der Niederdruckseite im Konzentrat und Permeat erfolgen.

### 3.6 Adsorptionsmessungen

Um den Stofftransport durch die Membran beschreiben zu können, ist die lokale Konzentration in der Trennschicht eine wesentliche Größe. Der Zusammenhang von Konzentration der permeierenden Komponente und ihrer Fugazität wird durch das Adsorptionsgleichgewicht beschrieben. Entsprechende Adsorptionsisothermen wurden bei der Firma RUBOLAB GmbH am hergestellten Bulk-Material für Fugazitäten bis zu 12 MPa vermessen. Damit sind die Fugazitäten der Einzelkomponenten, wie in Abbildung 2-4 gezeigt, für äquimolare Gemische bis zu einem Druck von 20 MPa weitgehend abgedeckt.

### 3.6.1 Gravimetrische Einzelgasmessung

Einzelgasadsorptionsisothermen wurden mittels gravimetrischer Messung bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 10 kPa bis zu 12 MPa ermittelt. Als Messgerät kam eine Magnetschwebewaage des Herstellers Rubotherm GmbH zum Einsatz. Die Besonderheit der Waage besteht darin, dass die zu erfassende Gewichtskraft durch die Wandung einer abgedichteten Probenkammer hindurch übertragen wird. Somit kann z. B. bei hohem Druck in der

Probenkammer gemessen werden, ohne dass der hohe Druck zu einer Beeinflussung der Kraftmessung führt, da sie außerhalb der Probenkammer vorgenommen wird. Die Übertragung der Kraft erfolgt mit einem Magnetfeld, welches zwischen einem Permanentmagneten in der Probenkammer und einem Elektromagnet außerhalb der Probenkammer wirkt. Die Position des Permanentmagneten und der Probe wird berührungslos erfasst und durch die Steuerung des Spulenstroms, welcher durch den Elektromagneten fließt, geregelt. Abbildung 3-9 stellt den Aufbau der Messeinrichtung schematisch dar.

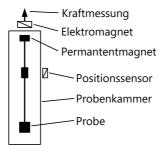


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Magnetschwebewaage

Die durch die Waage bestimmte Kraft  $F_m$  pro Erdbeschleunigung setzt sich entsprechend Gl. 3-5 aus der Probenmasse  $m_p$ , der adsorbierten Fluidmasse  $m_a$  sowie der durch die Probe verdrängten Fluidmasse  $(V_p \cdot \rho)$  zusammen.

$$\frac{F_m}{g} = m_p + m_a - V_p \cdot \rho \tag{3-5}$$

Somit kann die Adsorbatmasse aus der gemessenen Kraft bestimmt werden. Das Probenvolumen, dass hierfür bekannt sein muss, wird durch eine Vermessung der Probe mit He bei verschiedenen Drücken ermittelt. Dabei wird angenommen, dass nur eine vernachlässigbar geringe Menge He adsorbiert oder sich die adsorbierte He-Masse im betrachteten Druckbereich nicht signifikant ändert. Somit ergibt sich aus der Steigung des über die Fluiddichte aufgetragenen Quotienten von gemessener Kraft und Erdbeschleunigung das Probenvolumen. Das Eigenvolumen des Adsorbats wird dabei vereinfachend nicht berücksichtigt, da die Erfassung sehr aufwändig [86] und die Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse umstritten ist [87].

#### 3.6.2 Volumetrische Gemischmessung

Zur Vermessung der Gemischadsorption wurde ein volumetrisches Messverfahren eingesetzt. Das Messverfahren funktioniert nach folgendem Prinzip: Zwei Messkammern sind über ein Ventil miteinander verbunden (Abbildung 3-10).

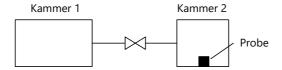


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des Aufbaus zur volumetrischen Adsorptionsmessung

Kammer 1 ist zu Beginn mit dem Adsorbens gefüllt und Kammer 2 wird mit der zu vermessenden Probe bestückt und evakuiert. Wird das Ventil nun geöffnet und gewartet, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, lässt sich aus den Volumina der beiden Kammern, sowie den Drücken vor und nach der Ventilöffnung die adsorbierte Masse nach Gl. 3-6 berechnen. Das Volumen  $V_1$  und der Druck  $p_1$  beziehen sich hier auf die mit Adsorbens gefüllte Kammer 1 vor der Ventilöffnung.  $V_2$  sowie  $p_2$  beziehen auf beide Kammern zusammen nach dem Öffnen des Ventils.

$$m_a = V_1 \cdot \rho(p_1, T) - V_2 \cdot \rho(p_2, T)$$
 3-6

Um auch das Eigenvolumen der Probe zu berücksichtigen, wird, wie im Falle der gravimetrischen Bestimmung, das Probenvolumen durch eine Referenzmessung mit He ermittelt. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Adsorbats erfolgt über die Analyse des Gasraumes, z. B. per Gaschromatographie oder NDIR-Sensor. Das Eigenvolumen des Adsorbats wird wie bei der gravimetrischen Messung nicht berücksichtigt.

Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten gravimetrischen und volumetrischen Messverfahrens gibt Rother in seiner Arbeit [87].

### 3.7 Versuchsaufbau Quellungsmessung

Für die Untersuchung des Quellungsverhaltens des Kohlenstofftrennschichtmaterials wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur entwickelt und gebaut, die kleine Längenänderungen bei einem Druck von bis zu 30 MPa erfassen kann. Der Messbereich für die Längenänderung beträgt ca. 10 µm. Der Aufbau basiert auf einem Piezoantrieb, der über eine Tunnelstrommessung geregelt wird. Die Messgenauigkeit wird maßgeblich durch das Hystereseverhalten des Piezoantriebs bestimmt und liegt bei wenigen Prozent der gemessenen Längenänderung. Das Konzept ist vergleichbar mit dem eines Rastertunnelmikroskops, wobei lediglich ein einzelner Punkt abgebildet wird. Abbildung 3-11 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Apparatur.

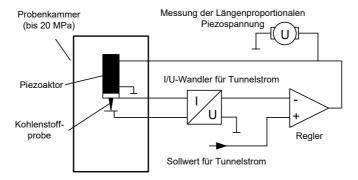


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Quellungsmessgerätes

Der mechanische Aufbau ist in Abbildung 3-12 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einer zylindrischen Hochdruckzelle (A), die mit elektrischen Durchführungen (B) und Anschlüssen (C) für die Zugabe und Entnahme von Gasen versehen ist. Im Inneren ist die zu vermessende Kohlenstoffprobe (D) an einem vorgespannten Piezoantrieb (E) der Firma PI Ceramic GmbH befestigt. Der Antrieb kann die Probe auf eine goldbeschichtete Elektrode (F) zu bzw. von ihr weg bewegen. Die Elektrode ist auf einem beweglichen Hebel (G) angebracht. Eine Stellschraube (H) erlaubt die manuelle Positionierung der Elektrode.

Zwischen Probe und Goldelektrode liegt eine Gleichspannung von ca. 2 V an. Wenn der Abstand klein genug ist, fließt ein Tunnelstrom zwischen Probe und Elektrode. Dieser wird mit einem Transimpedanzverstärker in eine Spannung umgewandelt. Die Schaltung basiert auf dem rauscharmen Operationsverstärker OPA140AID von Texas Instruments. Die Schaltung ist direkt im Deckel der Hochdruckzelle untergebracht, (I) um die Anschlüsse, die ins Innere der Zelle führen, möglichst kurz zu halten. Dadurch werden RF-Interferenzen vermieden und die Kapazität so gering wie möglich gehalten.

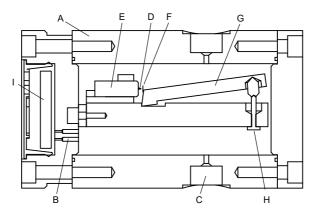


Abbildung 3-12: Querschnitt Hochdruckzelle für Quellungsmessung

Die Ausgangsspannung des Transimpedanzverstärkers wird einem einstellbaren analogen PI-Regler zugeführt, dessen Ausgangssignal den Piezoantrieb steuert. Um die Ladeströme für den Piezoantrieb bereitzustellen, kommt der Leistungs-Operationsverstärker OPA541AP von Texas Instruments zum Einsatz. Die Schaltung kann eine Spannung von 0 bis 50 V ausgeben bei einem Strom von bis zu mehreren Ampere.

Dieser Regelkreis regelt den Tunnelstrom auf einen Sollwert von ca. 1 nA. Sinkt der Tunnelstrom unter diesen Wert, wird die Spannung am Piezoantrieb erhöht und somit Probe und Elektrode einander angenähert. Da der Tunnelstrom stark vom Abstand abhängt, steigt er durch die Annäherung wieder an. Durch diesen Regelkreis werden der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Probe und Elektrode auf einen konstanten Wert geregelt. Der Abstand zwischen Probe und Elektrode liegt bei einem Tunnelstrom von 1 nA bei weniger als 1 nm. Da die Auslenkung des Piezoantriebs proportional zur anliegenden Spannung ist, kann die Spannung als Maß für die Längenänderung der Probe ausgewertet werden. Der Schaltplan

für die Elektronik der Apparatur ist im Anhang in Abbildung 7-6 ff. dargestellt.

Um den Einfluss des Druckes auf die Verformung des Piezoantriebs zu berücksichtigen, wurde eine Nullmessung durchgeführt. Anstelle der Probe wurde hierfür ein Stück Platindraht eingesetzt. Abbildung 3-13 zeigt die lineare Abhängigkeit des Messsignals vom Druck. Mittels linearer Regression ergibt sich ein Wert für die Druckabhängigkeit des Messsignales von 0,90 V/MPa, was einer Kompressibilität des Piezoantriebes von 0,45  $\mu$ m/MPa entspricht. Der lineare Zusammenhang von Auslenkung und Messsignal wurde über zwei Positionen der Stellschraube unter Einbeziehung der Gewindesteigung und der Hebelgeometrie ermittelt. Der gemessene Wert beträgt 7,3 V/ $\mu$ m und entspricht damit in etwa dem vom Hersteller des Piezoantriebes genannten Nennwert von 6,7 V/ $\mu$ m.

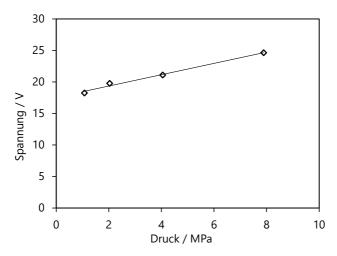


Abbildung 3-13: Nullmessung für die Korrektur der Piezo-Kompressibilität

Der Einfluss der Wärmedehnung wird durch den Einsatz der Eisen-Nickel-Legierung Invar minimiert. Die Legierung hat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von weniger als 2·10·6 K-1 und ist damit im Rahmen der Anforderungen vernachlässigbar gering. Der Piezo-antrieb selbst weist jedoch auch eine Wärmedehnung auf, die bei der Auswertung beachtet werden muss.

#### 3.8 Dichtemessung des Kohlenstoffmaterials

Die Dichte des Kohlenstoffmembranmaterials wurde durch Vermessung des ohne Träger hergestellten Trennschichtmaterials (beschrieben in Kapitel 3.2) bestimmt. Dazu wurde ein Stück dieses Bulkmaterials mit einer Masse von  $m_k=39,7\,\mathrm{mg}$  untersucht. Von der Vermessung einer Schüttung, um eine größere Masse zur Verfügung zu haben, wurde abgesehen, um die Gefahr von unbemerkten Gasblasen zwischen dem Material zu verhindern. Im ersten Schritt wurde die Masse der Probe  $(m_K)$  und im zweiten Schritt der Auftrieb in Wasser mit einer Waage bestimmt (Abbildung 3-14, rechts).

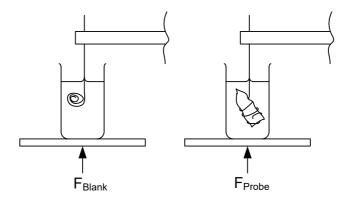


Abbildung 3-14: Darstellung des Versuchsaufbaus für die Dichtebestimmung des Membranmaterials

Das Eigenvolumen der Halterung und die Oberflächenspannung, die an der Eintauchstelle der Halterung wirkt, können durch eine Referenzmessung (Abbildung 3-14, links) kompensiert werden. Trotz der Zugabe von Tensid ist Einfluss der Oberflächenspannung nicht ganz vernachlässigbar. Die mittels Gl. 3-7 aus den gemessenen Massen bzw. Kräften ermittelte Dichte ( $\rho_k$ ) bezieht sich auf die Rohdichte des Kohlenstoffmembranmaterials, da die Messflüssigkeit nicht in die mikroporöse Porenstruktur eindringt.

$$\rho_k = \frac{m_k \, \rho_w \, g}{F_{Probe} - F_{Rlank}} \tag{3-7}$$

Für eine hohe Messgenauigkeit (< 2 %) ist es erforderlich, auch die Verdunstungsrate der Messflüssigkeit zu kompensieren. Sie wurde vorab bestimmt und wies bei dem Versuchsaufbau einen Wert von etwa 0,5 mg/min auf.

### 3.9 Modellierung des Stofftransportes

Mit Permeationsversuchen können Drücke und Zusammensetzungen gemessenen werden, die es erlauben die Fugazitäten auf der Feed- und Permeatseite zu bestimmen. Auch die Gleichgewichtsbeladungen auf beiden Seiten der Membran kann mit Hilfe von Adsorptionsisothermen dann ermittelt werden. Die Flüsse lassen sich für den stationären Fall an jeder Stelle in der Trennschicht aus dem gemessenen Permeatstrom berechnen, da die durchströmte Fläche und damit der Fluss weitgehend konstant ist.

Im Gegensatz zu diesen Randbedingungen sind die lokalen Fugazitäten in der Trennschicht messtechnisch nicht zugänglich und können nur mit Hilfe eines Modells abgebildet werden (Abbildung 3-15). Voraussetzung dafür ist, dass eine homogene und isotrope Trennschicht vorliegt. Davon wird bei der untersuchten Membran ausgegangen, da die geringe Schichtdicke hohe Stoff- und Wärmetransportgeschwindigkeiten während der Synthese gewährleistet und somit nennenswerte Gradienten verhindert.

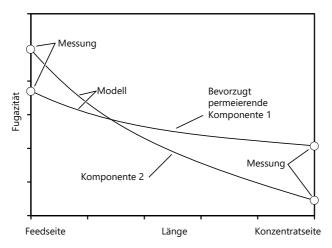


Abbildung 3-15: Prinzipieller Verlauf der Fugazitäten eines binären Stoffgemisches über die Trennschichtdicke

Die Betrachtung eines großen Druckbereiches führt dazu, dass sich viele der relevante Zusammenhänge für den Stofftransport nicht linear beschreiben lassen. Diese Tatsache erschwert die explizite Formulierung der Zusammenhänge erheblich, sodass eine nummerische Berechnung naheliegend ist.

Zur vollständigen mathematischen Beschreibung des Stofftransportes für ein binäres Gemisch kann das Differentialgleichungssystem entsprechend Gl. 3-8 und 3-9 in Verbindung mit der Gl. 2-10 für die Adsorptionsgleichgewichte verwendet werden. Beschrieben wird der isotherme, eindimensionale Stofftransport in z-Richtung durch die Membran, senkrecht zur Membranoberfläche.

$$-\frac{\rho q_1}{f_1} \frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}z} = \frac{x_1 \cdot j_2 - x_2 \cdot j_1}{D_{12}} + \frac{j_1}{D_1}$$
 3-8

$$-\frac{\rho q_2}{f_2} \frac{\mathrm{d}f_2}{\mathrm{d}z} = \frac{x_2 \cdot j_1 - x_1 \cdot j_2}{D_{12}} + \frac{j_2}{D_2}$$
3-9

Dieses Differentialgleichungssystem ergibt sich aus dem Modell der Maxwell–Stefan–Diffusion (Gl. 2-30 und 2-31) und der Beschreibung des chemischen Potentials nach Gl. 2-20. Die Konzentration wird durch das Produkt aus Rohdichte der Membrantrennschicht  $\rho$  und der Beladung  $q_i$  ausgedrückt. Wobei hier die Annahme getroffen wird, dass der per Adsorptionsmessung ermittelte Wert die mobile, für den Stofftransport relevante, Beladung beschreibt. Die Stoffmengenanteile ergeben sich nach den Gleichungen 3-10 aus den lokalen Beladungen.

$$x_1 = \frac{q_1}{q_1 + q_2} \qquad x_2 = \frac{q_2}{q_1 + q_2}$$
 3-10

Nach Festlegung der feed- oder permeatseitigen Randbedingungen, sowie der Adsorptions- und Diffusionskoeffizienten lässt sich das Differentialgleichungssystem nummerisch integrieren. Beide Gleichungen des Systems müssen gemeinsam integriert werden, da sie jeweils voneinander abhängig sind.

#### 3.9.1 Implementierung des Modells

Die Implementierung des Modells wurde in Matlab realisiert. Das Programm umfasst mehrere Prozeduren, die in unterschiedlicher Zusammenstellung verwendet werden können. Kern der Implementierung ist das im vorangegangenen Kapitel erläuterte Differentialgleichungssystem mit Integrator. Hier wird der Matlab-eigene Ode45-Integrator eingesetzt. Er basiert auf den Dormand-Prince-Formeln, einem expliziten Runge-Kutta-Verfahren [88].

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wird eine multivariate Regression eingesetzt. Die Regression erfolgt mehrstufig iterativ, wie im Programmablaufplan in Abbildung 3-16 dargestellt ist. Der Ablauf der Regression beginnt mit dem Einlesen der Messdaten einer Versuchsreihe. Der Datensatz umfasst für jeden Messpunkt die Daten Feed- und Permeatfugazität, Flüsse der beiden Komponenten

sowie die Feed- und Permeatzusammensetzung. Im nächsten Schritt werden Startwerte für die Diffusionskoeffizienten gewählt. Diese können geschätzt oder unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und der Annahme einer konstanten mittleren Beladung überschlägig berechnet werden. Anschließend wird einzeln für jeden Messpunkt iterativ der Permeatfluss gesucht, der mit den angenommenen Diffusionskoeffizienten die gemessene permeatseitige Fugazität ergibt. Die Summe der Abstandsquadrate zwischen den so ermittelten und den gemessenen Permeatflüssen wird in einer übergeordneten Iteration durch Anpassen der Diffusionskoeffizienten minimiert. Die zusätzliche Iteration der Permeatflüsse trägt der höheren Genauigkeit der Druckmessungen gegenüber der Flussmessungen Rechnung. Durch die zusätzliche Iteration lässt sich darüber hinaus das Konvergenzverhalten der Regression deutlich besser beurteilen. Als iteratives Verfahren für die ein- und mehrdimensionalen Optimierungsprobleme wird das Downhill-Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead [89] eingesetzt. Der Algorithmus verwendet für die Ermittlung der Gradienten lokale Differenzen, sodass keine analytische Ableitung des Modells vorausgesetzt wird.

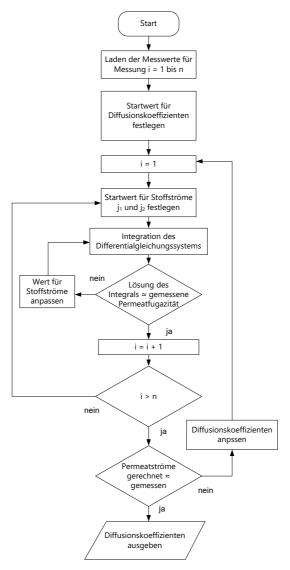


Abbildung 3-16: Prinzipieller Ablauf des Regressionsverfahrens zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Adsorptions-, Permeations- und Quellungsmessungen geben Hinweise auf die Mechanismen, die für den Stofftransport unter Hochdruckbedingungen bis 20 MPa in der Kohlenstoffmembran maßgeblich sind. Das entwickelte Modell kann die verschiedenen Ergebnisse verbinden und trägt damit dazu bei, die Zusammenhängen zu erklären.

### 4.1 Adsorption

Die Messergebnisse der Adsorptionsmessungen stellen eine Verknüpfung zwischen der ortsabhängigen Fugazität und Konzentration in der Membran her. Dieser Zusammenhang ist essentiell für die Beschreibung des Stofftransportes durch die Membran, wie in Kapitel 2.3 bereits erläutert wurde.

Wie erwartet steigt bei 300 K die Adsorption von CO<sub>2</sub> unterhalb eines Druckes von 0,1 MPa deutlich stärker an als bei den anderen untersuchten Gasen und flacht bei höherem Druck deutlich ab. Der maximal vermessene Druck für CO<sub>2</sub> beträgt 5,9 MPa, da bei 6,7 MPa bereits der Dampfdruck erreicht wird. Die Ergebnisse für das Adsorptionsverhalten von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind, wie in der Literatur aufgezeigt [90], bei niedrigem Druck sehr ähnlich. Bei dem untersuchten Druckbereich bis 12 MPa zeigt sich allerdings ein deutlicher Unterschied (Abbildung 4-1). Während die N<sub>2</sub>-Adsorption mit zunehmendem Druck gegen eine Beladung von etwa 2 mol/kg konvergiert, zeigt die O<sub>2</sub>-Adsorption eine fast lineare Zunahme bis jenseits von 7 mol/kg.

Die N2-Adsorption kann mit einer Langmuir-Isotherme über den gesamten Druckbereich gut abgebildet werden, während dies bei den anderen untersuchten Gasen nicht möglich ist. Die BET-Isotherme ermöglicht hingegen eine gute Beschreibung aller Messergebnisse, wie in Abbildung 4-1 ersichtlich ist.

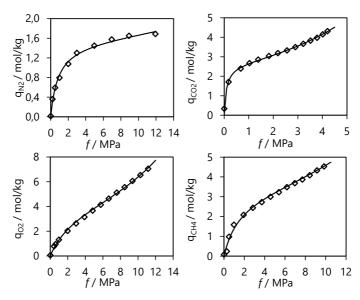


Abbildung 4-1: Gemessene Hochdruckadsorption der Einzelgase auf dem Membranmaterial (\$\dangle\$) sowie die jeweilige Beschreibung durch das BET-Modell (-) bei 300 K [20]

Wie bereits in Kapitel 2.3 angemerkt, ist der Verlauf der Adsorptionsisothermen kaum auf die durch das BET-Modell postulierte mehrschichtige Adsorption in den für den selektiven Stofftransport verantwortlichen Poren zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei hohem Druck ein signifikanter Anteil der Adsorption auf größere Poren zurückzuführen ist, die mehrschichtige Adsorption und Kapillarkondensation zulassen. Auch wenn der Oberflächenanteil, den diese Poren ausmachen, gering ist, kann ihr Volumen aufgrund von Kapillarkondensation für die Beladungssumme relevant sein.

Unabhängig von der Theorie des BET-Modells, erlaubt das Modell eine empirische, quantitative Beschreibung der gemessenen Adsorption. Tabelle 4-1 zeigt die per Regression ermittelten Modellparameter. Es muss allerdings beachtet werden, dass das in dieser Arbeit aufgezeigte Transportmodell von einer homogenen Membran ausgeht und die Verteilung des Adsorbats auf verschiedene Porentypen nicht berücksichtigt wird. Da sich in größeren Poren ein deutlich geringerer Gradient an chemischem Potential ausbildet, kann eine Verschiebung der Adsorption hin zu diesen Poren zu fehlerhaften Aussagen des Modells führen.

**Tabelle 4-1**Ermittelte Parameter für das BET-Modell (Gl. 2-10)

Gas	$b_i$	$f_{s,i}$ / MPa	$q_{s,i}$ / mol/kg
N <sub>2</sub>	87,2	73,4	1,54
CO <sub>2</sub>	105,1	10,6	2,61
O <sub>2</sub>	9,4	23,8	4,24
CH <sub>4</sub>	19,2	29,0	3,30

Bei den ermittelten Parametern für die Adsorption ist auch zu beachten, dass ihr Gültigkeitsbereich aufgrund ihres empirischen Charakters auf den vermessenen Bereich beschränkt ist. So kann der Sättigungsdruck  $f_{s,i}$  nach der Theorie des BET-Modells nicht oberhalb des Dampfdrucks kondensierbarer Gase liegen, da hier ja bereits der Phasenübergang stattfindet. Der hier ermittelte Wert für  $f_{s,i}$  von 10,6 MPa für CO2 liegt höher als der Dampfdruck (6,7 MPa) bzw. die Fugazität von siedendem CO2 (4,5 MPa) bei T=300 K. Somit kann der Bereich oberhalb der Messwerte, mit der in Abbildung 2-7 qualitativ gezeigten Konvergenz gegen  $f_{s,i}$ , nicht abgebildet werden. Dennoch lässt sich der vermessenen Bereich mit dem ermittelten Parametersatz sehr gut abbilden.

Die Adsorptionsmessung für ein CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit, wie in Abbildung 4-2 zu sehen, keine gravierende Abweichung zu den Einzelmessungen.

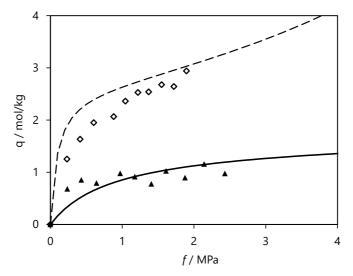


Abbildung 4-2: Gemessene Adsorption im äquimolaren Gemisch für CO<sub>2</sub> (◊) und N<sub>2</sub>(▲) sowie das BET-Modell für die einzeln vermessenen Gase CO<sub>2</sub> (--) und N<sub>2</sub>(—) [20]

Aufgrund dieses Resultats und des in Kapitel 2.3 besprochenen Mangels an deutlich besseren Modellen zur Beschreibung von Mischungsadsorption, wird in dieser Arbeit vereinfachend von einer unabhängigen Adsorption der Gemischkomponenten ausgegangen. Für andere Mischungen der untersuchten Gase konnten aufgrund des jeweiligen Adsorptionsverhaltens mit der verfügbaren Messtechnik keine Mischungsisothermen erfasst werden.

## 4.2 Einzelgas-Permeationsmessungen

Bei der Vermessung von Membranen, die zuvor keinem hohen Druck ausgesetzt wurden, zeigt sich eine deutliche druck- und zeitabhängige Reduktion der Permeanz. Die Beaufschlagung mit CO<sub>2</sub> bei 20 MPa und einer Temperatur von 373 K führt zu einer Abnahme der Permeanz von mehr als 90 % (Abbildung 4-3). Auch bei der Beaufschlagung mit Helium (15 MPa und 300 K) ist eine Reduktion der Permeanz zu beobachten, allerding liegt sie hier bei unter 25 % (Abbildung 4-4).

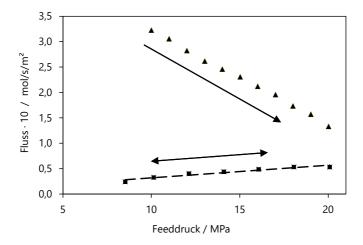


Abbildung 4-3: Abnahme des CO₂-Fluss einer neuen Membran mit Zeit (Pfeilrichtung) und Druck (▲); Zeitunabhängiger CO₂-Fluss einer konditionierten Membran (■); alle Messungen bei 1 MPa Transmembrandruck und einer Temperatur von 373 K [18]

In den Diagrammen sind in der oberen Kurve die Messungen an einer neuen Membran, die seit ihrer Herstellung noch keinen hohen Drücken ausgesetzt wurde, dargestellt, sowie darunter spätere Messungen an derselben Membran, die nun einem Druck von 20 bzw. 15 MPa ausgesetzt wurden. Die Pfeile geben die zeitliche Reihenfolge der Messungen wieder. Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen beträgt für die CO<sub>2</sub>-Messungen jeweils 500 s und bei den He-Messungen liegt er zwischen 100 und 600 s.

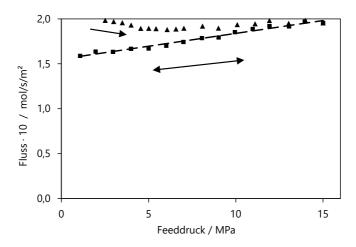


Abbildung 4-4: Abnahme des He-Fluss einer neuen Membran mit Zeit (Pfeilrichtung) und Druck (▲); Zeitunabhängiger He-Fluss einer konditionierten Membran (■); alle Messungen bei 1 MPa Transmembrandruck und einer Temperatur von 300 K [18]

Die späteren Messungen an den so konditionierten Membranen weisen über einen Zeitraum von einigen Stunden keine signifikante Änderung des druckspezifischen Flusses auf.

Die verfügbaren Daten zeigen das typische Verhalten dieser Membranen, wobei die absoluten Werte variieren. Dennoch sprechen die Ergebnisse für einen differentiellen Zusammenhang von Fluss, Druck und Zeit. Die Messergebnisse zeigen, dass der Fluss mit der Zeit abnimmt, wobei dieser Vorgang bei einem Druck von 1 MPa kaum feststellbar ist und mit zunehmendem Druck schneller verläuft. Darüber hinaus scheint es einen druckabhängigen Grenzwert zu geben, gegen den der Fluss mit der Zeit irreversibel konvergiert. Dieses Verhalten würde zu einer nicht elastischen Kompaktierung des Membranaufbaus passen, sofern eine Abhängigkeit vom Trans-

membrandruck vorliegt. Gemessen wurde aber bei einem niedrigen, konstanten Transmembrandruck von nur 1 MPa.

Auch das unterschiedliche Verhalten bei den Messungen mit He und CO2 spricht eher für eine molekülspezifische Wechselwirkung. Allerdings muss hier einschränkend angemerkt werden, dass es sich um zwei verschiedene Membranproben handelt und die Maximaldrücke nicht identisch sind. Es scheint sich um ein adsorptionsartiges Phänomen zu handeln, wobei die Veränderung irreversibel ist und es sich daher um vergleichsweise hohe Bindungsenergien handeln muss. Groszek et al. haben in diesem Zusammenhang die Adsorptionswärmen von O2, N2 und He an Kohlenstoffmolsieben untersucht und kommen zu dem Schluss, dass die Bindungsenergien nicht nur für O2 in der Größenordnung von Chemiesorption liegen [91]. Begründet werden die hohen Bindungsenergien mit der Porenform, die das Gasmolekül umschließt. Darüber hinaus stellen die Autoren die These auf, dass die Sorption auch zu einer strukturellen Veränderung der Kohlenstoffstruktur führt. Diese These wurde auch schon in einer vorausgehenden Arbeit von einem der Mitautoren aufgestellt. Koresh zeigt in dieser Arbeit Adsorptionsmessungen von CO2 und N2 an Kohlefasern, die ebenfalls ein irreversibles Adsorptionsverhalten aufweisen [81].

Um diesen Zeitfaktor für andere Untersuchungen zu eliminieren, wird die Membran vorab konditioniert, indem sie für mindestens 30 Minuten mit dem späteren maximalen Messdruck beaufschlagt wird. Anschließend sind reproduzierbare Messungen möglich, die diese irreversible zeitliche Änderung der Permeanz nicht mehr aufweisen. In Abbildung 4-5 ist das reversible Verhalten der konditionierten Membran ohne weitere Reduktion der Permeanz dargestellt. Der Permeatfluss zeigt bei konstantem Transmembrandruck eine leichte Abhängigkeit vom Feeddruck, aber keine Zeitabhängigkeit. Diese Konditionierung der Versuchsmembranen wurde für alle weiteren Einzelgas- und Gemischmessungen angewendet.

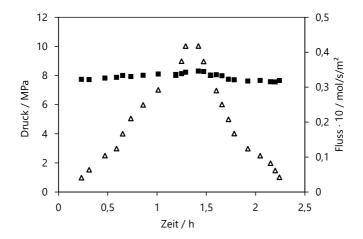


Abbildung 4-5: Darstellung der Wiederholbarkeit von He-Flussmessungen (■) bei verschiedenen Feeddrücken (△) und einem Transmembrandruck von 1 MPa bei einer Temperatur von 300 K für eine konditionierte Membran

# 4.3 Gemisch-Permeationsmessungen

Die publizierten Arbeiten anderer Autoren wie z. B. Swaidan et al. [1] legen nahe, dass die Ergebnisse aus der Vermessung einzelner Fluide nicht ausreichend sind, um den Stofftransport von Gemischen in Kohlenstoffmembranen vorherzusagen. Diesen Umstand legen auch die Messergebnisse dieser Arbeit nahe. Abbildung 4-6 zeigt den Vergleich von Einzelgas- und Gemischversuchen für CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Während die Einzelgasmessungen eine stark unterschiedliche Abhängigkeit des Flusses vom Druck aufweisen, scheinen die im Gemisch gemessenen Flüsse maßgeblich durch den CO<sub>2</sub>-Transport bestimmt zu werden.

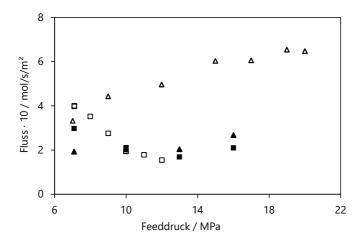


Abbildung 4-6: Einzelgasmessung des Flusses für  $CO_2$  ( $\square$ ) und  $O_2$  ( $\Delta$ ) sowie Gemischmessung für  $CO_2$  ( $\blacksquare$ ) und  $O_2$  ( $\Delta$ ) als äquimolare Mischung bei 300 K und einem Transmembrandruck von 7 MPa [18]

Während unterhalb von 10 MPa bevorzugt CO<sub>2</sub> permeiert, ist die Membran oberhalb von 10 MPa für O<sub>2</sub> selektiv. Dieses Verhalten ist im Wesentlichen durch das Adsorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bedingt. Während bei einem geringen Druck von 0,1 MPa eine vielfache Menge an CO<sub>2</sub> verglichen mit O<sub>2</sub> adsorbiert, nimmt die adsorbierte Stoffmenge für CO<sub>2</sub> mit steigendem Druck nur langsam zu. Für Sauerstoff hingegen steigt sie über den gesamten vermessenen Druckbereich deutlich an, wie in Abbildung 4-1 dargestellt ist.

Auch bei der Vermessung eines CO<sub>2</sub>/He-Gemisches (Abbildung 4-7) zeigt sich eine Abweichung zu den gemessenen Flüssen von reinem He (Abbildung 4-4). Während bei reinem He eine leichte Zunahme des Flusses mit dem Feeddruck zu beobachten ist, nimmt bei der Mischungsmessung sowohl der He- wie auch der CO<sub>2</sub>-Fluss mit dem Druck tendenziell ab. Zu beachten ist allerdings, dass beide Messungen bei unterschiedlichen Transmembrandrücken aufge-

nommen wurden, sodass nur eine eingeschränkte Vergleichbarkeit gegeben ist.

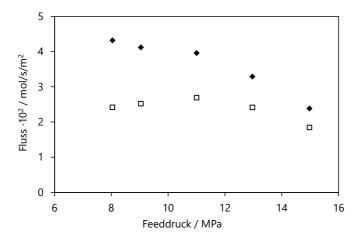


Abbildung 4-7: Flüsse von CO<sub>2</sub> ( $\blacklozenge$ ) und He ( $\Box$ ) bei einem Transmembrandruck von 3 MPa ( $\blacktriangle$ ) sowie einer Temperatur von 300 K

Die Erhöhung des Transmembrandruckes und damit des treibenden Potentials führt, wie zu erwarten, zu einem deutlichen Anstieg des Flusses. Auch das Verhältnis zwischen den Flüssen der besser permeierenden Komponente und der weniger gut permeierenden Komponente nimmt bei konstantem Feeddruck mit steigendem Transmembrandruck zu. Abbildung 4-8 stellt die Abhängigkeit für eine äquimolares Gemisch aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei einem konstanten Feeddruck von 7 MPa dar.

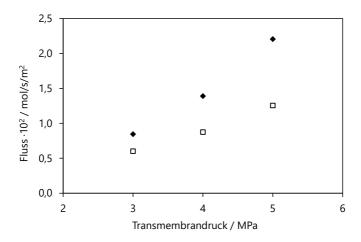


Abbildung 4-8: Flüsse von CO₂ (♦) und N₂ (□) in einem äquimolaren Gemisch bei einem Feeddruck von 7 MPa sowie einer Temperatur von 300 K

Die Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10, zeigen, dass auch bei hohem Druck noch eine Trennung stattfindet. Der Trennfaktor nimmt mit zunehmendem Feeddruck allerdings aufgrund des Feed-/Permeatdruckverhältnisses zwangsläufig ab. Die in den beiden Diagrammen eingezeichnete Linie zeigt das thermodynamische Maximum für den Trennfaktor bei einem Transmembrandruck von 30 MPa. Wie in Kapitel 2.5.7 erläutert, ergibt sich dieses Limit aufgrund der Druckbedingungen. Dieser Grenzwert wird nur von einer Membran mit unendlich hoher Selektivität erreicht, aber nicht überschritten.

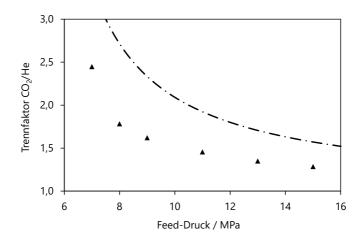


Abbildung 4-9: Trennfaktor für ein äquimolares CO₂/He-Gemisch (▲) bei 3 MPa Transmembrandruck und einer Temperatur von 300 K [18]

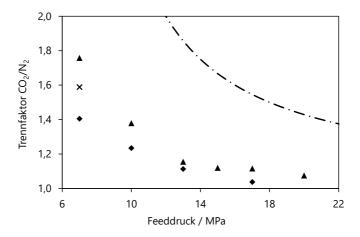


Abbildung 4-10: Trennfaktor für ein äquimolares  $CO_2/N_2$ -Gemisch bei einem Transmembrandruck von 3 ( $\blacklozenge$ ), 5 ( $\mathbf{x}$ ) und 7 MPa ( $\blacktriangle$ ) sowie einer Temperatur von 300 K [18]

Die Messungen zeigen, dass Kohlenstoffmembranen für reale Gemische in einem Druckbereich, der in bisherigen Publikationen nicht untersucht wurde, eine deutliche Selektivität aufweisen. Klar zu sehen ist, dass sich das Trennverhalten, wie erwartet, zwischen Gemisch- und Einzelgasmessungen stark unterscheidet. Die Tendenz, dass kleine Moleküle eine höhere Permeanz aufweisen (z. B. He im Vergleich zu N<sub>2</sub>), kann bestätigt werden. Allerdings ist auch klar ersichtlich, dass andere Aspekte (z. B. das Adsorptionsgleichgewicht) im Hochdruckbereich einen weitaus größeren Einfluss haben.

Da die Messergebnisse für Fluss und Trennfaktor eine nichtlineare Abhängigkeit sowohl vom Feed- als auch vom Permeatdruck aufweisen, ist die Darstellung dieses dreidimensionalen Variablenraumes in zweidimensionalen Diagrammen nur sehr eingeschränkt möglich. Selbst wenn nur eine Temperatur und eine Feedzusammensetzung betrachtet werden, stoßen die Darstellbarkeit und damit die Möglichkeit zur Interpretation der Ergebnisse schnell an ihre Grenzen.

## 4.4 Modellierung

Die Messergebnisse der Permeationsversuche zeigen, dass, wie erwartet, zum einen die Molekülabmessung des Fluids und zum anderen die Adsorptionsneigung eine wesentliche Rolle für den selektiven Stofftransport in Kohlenstoffmembranen spielt. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass sich die beiden Komponenten im Hinblick auf den Stofftransport gegenseitig stark beeinflussen. Alle diese Aspekte lassen sich prinzipiell mit dem in Kapitel 3.9 beschriebenen Modell für die Maxwell-Steffan-Diffusion abbilden.

Entsprechend der in Kapitel 3.9.1 beschriebene Methodik wurden aus dem kompletten Messdatensatz für ein äquimolares N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch die Modellparameter *D*<sub>1</sub>, *D*<sub>2</sub> und *D*<sub>12</sub> ermittelt (Tabelle 4-2). Die einfließenden Daten umfassen Adsorptionsdaten des Membranmaterials für N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, insgesamt 22 Konzentrations- und Fluss-

messungen auf Konzentrat- und Permeatseite, sowie insgesamt 33 Druckmessungen auf der Feed-, Permeat- und Konzentratseite. Für die Ermittlung der Modellparameter anderer Gemische ist eine Erweiterung der bisherigen Datenlage erforderlich.

**Tabelle 4-2**Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten

Gas	D · 10 <sup>11</sup> / m <sup>2</sup> /s	Beschreibung
$D_1$	1,86	N <sub>2</sub> / Membran
$D_2$	0,73	CO <sub>2</sub> / Membran
$D_{12}$	0,52	$N_2$ / $CO_2$

Das Ergebnis der Regression quantifiziert die zuvor beobachtete wechselseitige Abhängigkeit der Flüsse der beiden Gemischkomponenten. Da der Wert von  $D_{12}$  nahezu in derselben Größenordnung liegt wie die Koeffizienten  $D_1$  und  $D_2$ , kann gezeigt werden, dass die Wechselwirkung zwischen den Fluiden maßgeblich für den Transport und die erreichbaren Trennfaktoren ist. Der höhere Diffusionskoeffizient  $D_1$  gegenüber  $D_2$  weist daraufhin, dass  $N_2$  eine höhere Mobilität als  $CO_2$  zeigt. Da die Gleichgewichts-Konzentration von  $CO_2$  in der Membran allerdings deutlich höher liegt als die von  $N_2$  (Kapitel 4.1), weist die Membran dennoch eine Selektivität für  $CO_2$  auf

Vergleichbare Ergebnisse anderer Autoren für den Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  sind dem Autor nicht bekannt. Für die Diffusionskoeffizienten der Einzelgase hingegen liegen auch Ergebnisse anderer Autoren für Kohlenstoffmembranen vor. Die Tabelle 4-3 zeigt die Ergebnisse zweier Publikationen wobei  $D_{N2}$  dem  $D_1$  und  $D_{CO2}$  dem  $D_2$  dieser Arbeit in etwa entsprechen. Zu sehen ist, dass die Transportkoeffizienten sehr stark mit der Art der vorliegenden Kohlenstoffmembran variieren. Die gelisteten Ergebnisse für Membranen mit

hoher Permeanz zeigen in etwa vergleichbare Werte wie die Ergebnisse dieser Arbeit

**Tabelle 4-3**Diffusionskoeffizienten anderer Autoren

Arbeitsgruppen	$D_{N2} \cdot 10^{11}  /  \mathrm{m^2/s}$	$D_{\rm CO2} \cdot 10^{11}  /  { m m^2/s}$
Rungta et al. [25]	-	0,771,35
Steel und Koros [30]	0,012,7	0,0813,2

Für eine weitere Beurteilung des Modells können die Modellergebnisse gegenüber den Messergebnissen aufgetragen werden (Abbildung 4-11). Dabei zeigt sich, dass über den gesamten Druckbereich noch deutliche Abweichungen zwischen Modell und Messung auftreten. Die dargestellten Abweichungen setzen sich allerdings nicht nur aus der Differenz von modelliertem und realem Verhalten zusammen, sondern ebenfalls aus den Messungenauigkeiten der Fluss-, Druck- und Konzentrationsmessungen. Wobei die in Kapitel 3.5.2 und 3.5.3 diskutierten Messungenauigkeiten den kleineren Anteil dieser Abweichungen ausmachen.

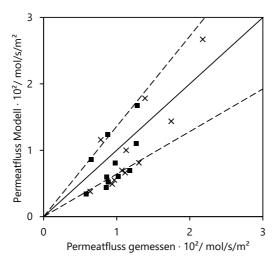


Abbildung 4-11: Vergleich der gemessenen und modellierten Flüsse für  $N_2$  ( $\blacksquare$ ) und  $CO_2$  (x) in der Mischung bei 300 K sowie die relative Standardabweichung (--) von 0,36

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten können verwendet werden, um mit dem Transportmodell Flüsse und Selektivitäten im untersuchten Messbereich und darüber hinaus zu berechnen. Abbildung 4-12 zeigt die mit dem Modell berechneten Flüsse (Summe aus N2-und CO2-Fluss). Die Vorhersagen des Modells in Bereichen, die nicht mittels Messungen verifiziert sind, geben dennoch Hinweise auf die Trennleistungen, die mit Membranen erreicht werden könnten, die mechanisch für Transmembrandrücke jenseits von 7 MPa geeignet sind.

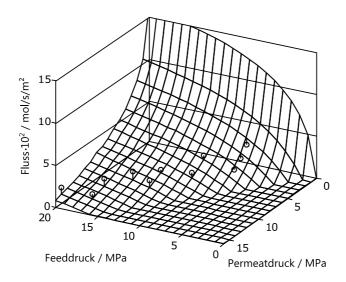


Abbildung 4-12: Berechneter Fluss für ein N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch bei 298 K mit Messwerten (**o**) sowie den Abweichungen zum Modell als vertikale Linien [20]

In Abbildung 4-13 ist der mit dem Modell berechnete Trennfaktor dargestellt. Der starke Anstieg der Selektivität für CO2 gegenüber N2 in Richtung kleiner Drücke, ist im Wesentlichen auf die deutlich stärkere Adsorptionsneigung in diesem Druckbereich zurückzuführen. Bei 10 kPa ist die Beladung von CO2 etwa 30-mal höher als die von N2. Mit zunehmendem Druck fällt die Adsorptionsselektivität auf einen Wert von unter 3 ab. Die Vereinfachung bei der Modellierung der Adsorption, die die gegenseitige Beeinflussung der Gemischkomponenten vernachlässigt (Kapitel 2.3), könnte hier dazu führen, dass die Selektivität überschätzt wird. Andererseits zeigen auch die Ergebnisse anderer Autoren wie z. B. Swaiden et al. [1] für ein CO2/CH4–Gemisch diesen starken Anstieg der Selektivität.

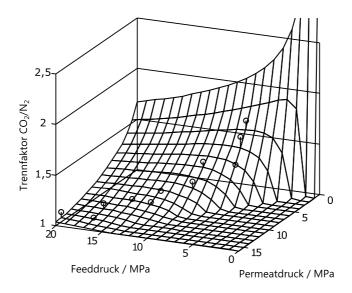


Abbildung 4-13: Berechneter Trennfaktor für ein CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch bei 298 K mit Messwerten (**o**) sowie den Abweichungen zum Modell als vertikale Linien [20]

Die niedrige Adsorptionsselektivität für CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemische im untersuchten Druckbereich ist einer der wesentlichen Gründe dafür, dass nur geringe Selektivitäten erreicht werden. Darüber hinaus ähneln sich Form und Abmessung der CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Moleküle, sodass auch die Molekularsiebung keinen gravierenden Beitrag zur Membranselektivität leistet. Durch Anpassung der Membranporen auf das spezifische Trennproblem kann der Einfluss der Molsiebung sicherlich dennoch gesteigert werden.

Da das Modell auch den örtlichen Zustand berücksichtigt, ermöglicht es die Betrachtung des Verlaufs der lokalen Beladungen über die Trennschichtdicke – Größen die messtechnisch praktisch unzugänglich sind. Ebenfalls kann über das Adsorptionsgleichgewicht die lokale Fugazität dargestellt werden. In Abbildung 4-14 ist

der Verlauf für ein äquimolares Gemisch aus  $N_2$  und  $CO_2$  bei einem Feeddruck von 7 MPa und einem permeatseitigen Druck von 3 MPa exemplarisch dargestellt.

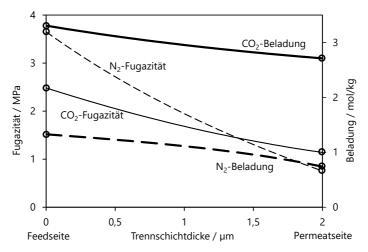


Abbildung 4-14: Modellierter Verlauf der Fugazitäten und Beladungen über die Membrandicke sowie der Messwerte auf Feed- und Permeatseite ( $\circ$ ) bei 7 MPa Feed-, 3 MPa Permeatdruck und T = 300 K [20]

Das Beispiel zeigt, dass die in der Trennschicht vorliegenden Gradienten teilweise eine deutliche Ortsabhängigkeit aufweisen, die nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Eine starke Änderung der Gradienten über die Membran tritt insbesondere bei einem großen Verhältnis zwischen Feed- und Permeatdruck auf, da in diesem Fall von einer lokal stark unterschiedlichen Beladung ausgegangen werden kann. In Abbildung 4-15 ist das modellierte Ergebnis eines solchen Falls dargestellt. Der betrachtete Feeddruck beträgt ebenfalls 7 MPa, der permeatseitige Druck aber nur 0,1 MPa.

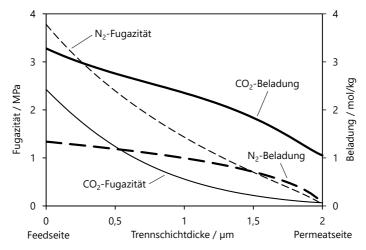


Abbildung 4-15: Modellierter Verlauf über die Membrandicke für 7 MPa Feeddruck und 0,1 MPa permeatseitigen Druck bei T = 300 K

Das Modells zeigt klar, dass die Annahme einer gemittelten konstanten Beladung über die Trennschichtdicke in diesen Fällen zu gravierenden Abweichungen führt. Darüber hinaus verdeutlicht die Abbildung noch einmal, wie sich das Verhältnis der Beladungen für CO2 gegenüber N2 zu kleinen Drücken hin vervielfacht.

## 4.5 Temperaturabhängigkeit

Für die Untersuchung der praktischen Einsetzbarkeit von Kohlenstoffmembranen bei hohen Temperaturen wurden Permeationsversuche über einen großen Temperaturbereich von 300 bis 455 K durchgeführt. Darüber hinaus gibt die Temperaturabhängigkeit des Stofftransportes Hinweise auf die wirksamen Transportmechanismen in der Membran. Im Bereich der aktivierten Diffusion kann die Temperaturabhängigkeit, wie in Kapitel 2.5.4 erläutert, mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Untersucht wurde ein äqui-

molares Gemisch aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei einem Feeddruck von 7 MPa und einem permeatseitigen Druck von 0,1 MPa.

In Abbildung 4-16 ist das experimentell ermittelte Transportverhalten durch die Membran in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen einen Arrhenius-Ansatz in der Form von Gl. 2-17 dar, dessen Parameter durch Regression der ebenfalls im Diagramm gezeigten Messdaten ermittelt wurden. Sowohl der CO<sub>2</sub>-Fluss als auch der N<sub>2</sub>-Fluss lassen sich im untersuchten Temperaturbereich durch diesen Ansatz abbilden.

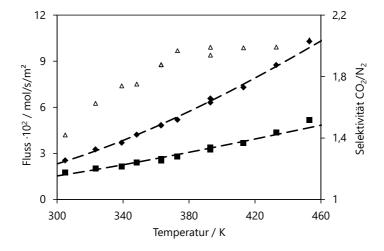


Abbildung 4-16: Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors ( $\Delta$ ) und der Flüsse für ein äquimolares Gemisch aus  $CO_2(\bullet)$  und  $N_2(\blacksquare)$  bei 7 MPa feed-und 0,1 MPa permeatseitigem Druck [18]

In Tabelle 4-4 sind die ermittelten Aktivierungsenergien aus dieser Arbeit und der Arbeiten anderer Autoren aufgelistet. Generell ist zu sehen, dass sich die Ergebnisse der verschiedenen Autoren stark voneinander unterscheiden. Dabei ist zu beachten, dass sich die Arbeiten mit unterschiedlichen Kohlenstoffmembranmaterialien beschäftigen und sich die untersuchten Temperaturbereiche sowie Drücke unterscheiden. Als Tendenz ist allerdings zu beobachten, dass die Aktivierungsenergie von N2 bei kleinen Drücken höher als die von CO2 ist. Für hohe Drücke hingegen scheint sich dies umzukehren, die Permeanz von CO2 weist dann eine stärkere Temperaturabhängigkeit als die von N2 auf.

**Tabelle 4-4** Aktivierungsenergie  $E_A$  (kJ/mol) für verschiedene Drücke

p / MPa	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
7,0	10,7	8,2	Diese Arbeit
0,2	2,4	6,8	[92]
0,1	-4,4	-4,5	[73]
< 0,1	9,2	18,3	[93]
-	0,0	9,8	[94]

Die Messergebnisse zeigen klar, dass der Stofftransport im Wesentlichen durch Poren erfolgt, die so klein sind, dass Abstoßungskräfte zwischen Molekül und Porenwänden auftreten, die für den Transport überwunden werden müssen. Bei der Einordnung der ermittelten Aktivierungsenergien ist zu beachten, dass die Poren in Form und Größe einer Verteilung unterliegen. Auch sind diese Wechselwirkungen von den in Kapitel 4.2 diskutierten, irreversiblen Bindungen zwischen Molekül und Wand zu unterscheiden, da diese Wechselwirkungen nicht zum Transport durch die Membran beitragen und daher hier nicht erfasst werden.

## 4.6 Quellung

Um zu untersuchen, ob das Kohlenstoffmembranmaterial der Trennschicht ein Quellungsverhalten aufweist, wie es für Aktivkohle be-

kannt ist, wurden Quellungsmessungen bei einem Druck zwischen 0,1 und 10,5 MPa sowie einer Temperatur von 294 K durchgeführt. Die Messung wurde mit O2 durchgeführt, da O2 eine hohe Beladung für das Kohlenstoffmaterial aufweist, aber auch bei hohem Druck nicht kondensiert. Die Messergebnisse zeigen, wie in Abbildung 4-17 dargestellt, dass die Beaufschlagung mit O2 zu einer deutlichen Quellung des Kohlenstoffmaterials führt.

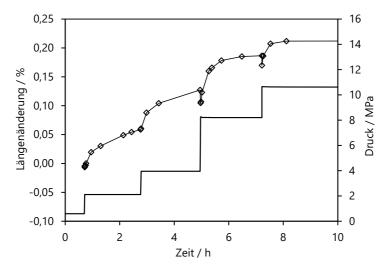


Abbildung 4-17: Druck (-) und Zeitabhängigkeit der Längenänderung (◊) des Kohlenstoffmaterials [20]

Die kurzen, nach unten gerichteten Ausschläge des Längenmesswertes bei der Erhöhung des Gasdrucks kommen durch das zuströmende, aufgrund der Drosslung abgekühlte, Gas zustande. Dabei handelt es sich nur um ein temporäres Messartefakt, da die Wärmekapazität des Gases gegenüber dem der Zelle vernachlässigbar gering ist.

Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert mehrere Stunden, was auf die langen Diffusionswege durch das relativ dicke Probenmaterial zurückzuführen ist. Eine überschlägige Berechnung der Zeitkonstante lässt sich, wie in Gl. 4-1 gezeigt vornehmen, sofern ein lineares Adsorptionsgleichgewicht angenommen wird. Die Zeitkonstante kann als Quotient der flächen- und druckspezifischen Beladung sowie der Permeabilität per Schichtdicke (Permeanz) ausgedrückt werden. Der Faktor 4 ergibt sich aus der plattenförmigen Probengeometrie, die beidseitig am Gasaustausch teilnimmt.

$$\mathcal{T} = \frac{\frac{\mathrm{d}q_A}{\mathrm{d}p}}{4\frac{P}{l}} \approx \frac{\frac{l\rho q}{p}}{\frac{4D\rho q}{pl}} = \frac{l^2}{4D}$$
 4-1

Die resultierende Zeitkonstante  $\mathcal{T}=340\,\mathrm{s}$  trifft für die in Abbildung 4-17 gezeigten Messwerte bei hohen Drücken in etwa zu. Bei kleinem Druck liegt die Zeitkonstante bei einem deutlich größeren Wert. Diese Druckabhängigkeit ist maßgeblich durch den hier vernachlässigten degressiven Verlauf der Adsorptionsisotherme bei niedrigem Druck zu erklären. Darüber hinaus weist diese Tendenz aber auch auf eine mögliche Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten durch die Quellung des Materials hin.

Der mittlere Wert für den Quellungskoeffizient (Gl. 2-37) bis 5 MPa beträgt etwa 0,33 GPa-1. Der Wert ist im Vergleich zu publizierten Daten für Aktivkohle relativ niedrig. Perrier et al. geben 5 GPa-1 für CO2 und 1,7 GPa-1 für CH4 auf Aktivkohle an [80]. Der deutliche Unterschied ist vermutlich auf die Steifigkeit der jeweiligen Materialien zurückzuführen. Das Membranmaterial weist keine Makroporosität auf und seine vermessene Rohdichte liegt bei  $\rho_k$  = 1,37 kg/dm³. Aktivkohle hingegen hat, aufgrund der zusätzlichen großen Poren und der vergleichsweise hohen Porosität, ein deutlich weniger steifes Kohlenstoffskelett. Seine Rohdichte liegt typischerweise deutlich unter 1 kg/dm³. Mikroskopisch betrachtet ist der Kohlenstoff anisotrop. Die in ihrem Abstand variablen Graphenschichten

wechseln sich mit orthogonal ausgerichteten Schichten ab, die einer Quellung entgegenwirken.

Wie bereits in Kapitel 2.5.4 erläutert, haben schon minimale Änderungen der Differenz von Porengröße zu Molekülgröße eine gravierende Auswirkung auf den Stofftransport. Die in Abbildung 2-12 gezeigten Ergebnisse von Richter et al. [58] zeigen einen exponentiellen Zusammenhang von etwa 6,7 % Permeanzänderung per Pikometer. Eine Abschätzung der minimalen Porengrößenänderung nach Gleichung 2-38 mit einer eingesetzten relativen Längenänderung von  $\varepsilon$  = 0,22 % ergibt einen Wert von etwa 16 pm für das untersuchte Membranmaterial. Daraus resultiert eine mögliche Permeanzänderung um einen Faktor von 2,8. Hierbei handelt es sich zwar nur um eine grobe Überschlagsrechnung, die aber dennoch deutlich macht, dass die durchaus gering erscheinende gemessene Quellung nicht generell vernachlässigt werden kann.

In Abbildung 4-18 ist die Längenänderung über den Druck aufgetragen, wobei für die beiden Messpunkte unterhalb von 5 MPa zu beachten ist, dass die tatsächlichen Gleichgewichtswerte wohlmöglich noch etwas höher liegen. Der Messwertverlauf in Abbildung 4-17 lässt für die beiden Messwerte nicht klar erkennen, ob das Gleichgewicht bereits erreicht ist. Unabhängig von den genauen Werten der beiden Messpunkte zeigen die Ergebnisse einen klar degressiven Verlauf der Längenänderung. Im Gegensatz dazu weist die ebenfalls in Abbildung 4-18 aufgetragene Adsorptionsisotherme ab etwa 5 MPa einen linearen bzw. leicht progressiven Anstieg auf. Bei geringen Beladungen kann angenommen werden, dass die auf die Porenwände wirkende Kraft in etwa proportional zur Anzahl der gegenwärtigen Fluidmoleküle ist. Führt diese Kraft allerdings, wie in den Messergebnissen zu sehen ist, zu einer Verformung des Kohlenstoffmaterials und damit zu einer Vergrößerung der Poren, nimmt die spezifische Krafteinwirkung pro Molekül aufgrund des vergrößerten Wand-/Molekülabstandes gleichzeitig ab.

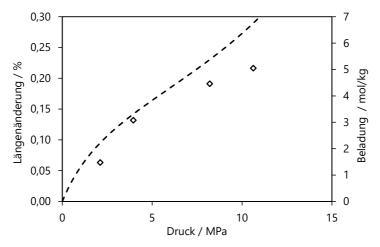


Abbildung 4-18: Zusammenhang von Druck und Längenänderung (◊) sowie die Adsorptionsisotherme für O<sub>2</sub> (- -)

Der Zusammenhang von Porengrößenänderung und Permeanz sowie der Zusammenhang von Beladung und Porengrößenänderung lassen sich auch mit dem Modell prinzipiell abbilden. Um den Einfluss der Quellung auf den Transport am Modell untersuchen zu können, muss die Beschreibung des Modells (Gl. 3-8; 3-9) um beladungsabhängige Diffusionskoeffizienten erweitert werden. Gl. 4-2 und 4-3 stellen einen teilempirischen Ansatz für die Beschreibung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Beladungen q<sub>1</sub> und q2 dar. Abgebildet werden der zuvor in diesem Kapitel diskutierte exponentielle Zusammenhang von Porengröße und Permeanz sowie der vereinfachend linear angenommene Zusammenhang von Quellung und Porengröße aus Abbildung 2-1.  $D_{0.1}$  und  $D_{0.2}$  stellen hier die Diffusionskoeffizienten ohne Quellung, also bei geringer Beladung, dar. Die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  beschreiben den Einfluss der jeweiligen Komponente auf die Quellung und den Einfluss der Porengrößenänderung auf den Fluss. Eine Trennung der beiden Aspekte ist

nach jetzigem Stand nicht ohne weiteres möglich, darum werden mit  $k_1$  und  $k_2$  die Produkte der Einflussfaktoren beschrieben.

$$D_1 = D_{0,1} \cdot e^{q_1 \cdot k_1 + q_2 \cdot k_2}$$
 4-2

$$D_2 = D_{0.2} \cdot e^{q_1 \cdot k_1 + q_2 \cdot k_2} \tag{4-3}$$

Die Zuordnung des Einflusses durch das einzelne Fluid ist für den vermessenen Bereich nicht möglich, da hier nur ein äquimolares Feedgemisch untersucht wurde und deshalb das Verhältnis der Beladungen nur wenig variiert. Es kann in diesem Fall aber angenommen werden, dass der Einfluss des CO<sub>2</sub> (Fluid 2) maßgeblich ist, da die CO<sub>2</sub>-Beladung deutlich höher liegt als die von N<sub>2</sub> (Fluid 1). Die durch die CO<sub>2</sub> Beladung q<sub>1</sub> hervorgerufene Quellung wirkt sich auf den Transport beider Komponenten aus. Damit vereinfacht sich die Beschreibung der quellungsabhängigen Diffusionskoeffizienten zu:

$$D_1 = D_{0,1} \cdot e^{q_2 \cdot k_2} \tag{4-4}$$

$$D_2 = D_{0,2} \cdot e^{q_2 \cdot k_2} \tag{4-5}$$

Die resultierenden drei Parameter  $D_{0,1}$ ,  $D_{0,2}$  und  $k_2$  lassen sich an Stelle der beiden, vorher als Konstanten angenommenen, Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  durch multivariate Regression ermitteln. Für die Beschreibung der Interfluidwechselwirkungen mit  $D_{12}$  wird weiterhin von einem quellungsunabhängigen Wert ausgegangen, da die Auswirkung einer Porengrößenänderung hier deutlich geringer ausfallen sollte. Dieser Wert lässt sich ebenfalls im Rahmen der Regression ermitteln.

Zu beachten ist, dass die zugrunde gelegten Zusammenhänge, wie vorab diskutiert, allenfalls eine Abschätzung ermöglichen und keine quantitativ belastbaren Aussagen erlauben. Dennoch liefert die Regression für die beladungsabhängigen Diffusionskoeffizienten interessante Ergebnisse (Tabelle 4-5).

**Tabelle 4-5**Werte der ermittelten Modellkoeffizienten

Gas	D · 10 <sup>11</sup> / m <sup>2</sup> /s	Beschreibung
D <sub>0,1</sub> · 10 <sup>11</sup> / m <sup>2</sup> /s	0,060	N <sub>2</sub> / Membran
$D_{0,2} \cdot 10^{11}  /  \mathrm{m^2/s}$	0,064	CO <sub>2</sub> / Membran
$D_{12} \cdot 10^{11}  /  \mathrm{m^2/s}$	2,17	$N_2$ / $CO_2$
k2	0,83	Quellungseinfluss

Das Modell konvergiert hin zu deutlich druckabhängigen Diffusionskoeffizienten, die allerdings für beide Gemischkomponenten kaum voneinander abweichen. Abbildung 4-19 zeigt die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Druckes für ein äquimolares Gemisch. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Membranselektivität fast ausschließlich durch die selektive Adsorption der Komponenten bestimmt wird (Abbildung 7-3 im Anhang).

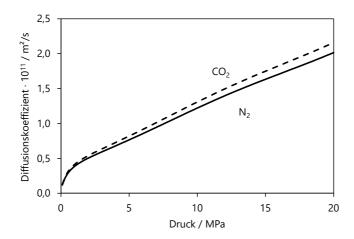


Abbildung 4-19: Diffusionskoeffizienten für eine äquimolare Mischung aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei 300 K über den Gesamtdruck aufgetragen

Schreibt man die Beladungsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten alleine der Quellung zu, so ergibt sich mit diesem Ansatz ein ähnlicher Einfluss der Quellung auf den Stofftransport, wie durch die Überschlagsrechnung zu Beginn des Kapitels beschrieben wurde.

Die Modellvariante aus Kapitel 4.4 mit quellungsunabhängigen Diffusionskoeffizienten bildet die Tendenzen bereits gut ab, zeigt aber eine relativ große Abweichung von Modellergebnissen und Messungen (Abbildung 4-11). Diese Modellvariante mit dem zusätzlichen Parameter für den Einfluss der Quellung erlaubt eine deutlich bessere Abbildung der Messergebnisse, wie in der Auftragung in Abbildung 4-20 zu sehen ist. Der deutliche Unterschied der beiden Regressionsergebnisse für  $D_{12}$  ist vermutlich auf die begrenzte Abbildungsfähigkeit der ersten Modellvariante zurückzuführen.

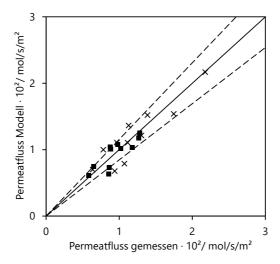


Abbildung 4-20: Vergleich der gemessenen und modellierten Flüsse für № (■) und CO₂ (x) bei 300 K mit beladungsabhängigen Diffusionskoeffizienten sowie die relative Standardabweichung (- -) von 0,15

Auch mit den Diffusionskoeffizienten dieser Modellvariante können Flüsse und Selektivitäten im untersuchten Messbereich und darüber hinaus berechnet werden. Die Ergebnisse für Drücke oberhalb der Messwerte sind unter dem Vorbehalt zu interpretieren, dass die getroffenen Annahmen auch hier zutreffend sind. Abbildung 4-21 zeigt die Ergebnisse der Modellierung. Qualitativ sind auf den ersten Blick keine gravierenden Unterschiede zwischen den Varianten zu sehen. Bei hohen Feeddrücken zeigt sich aber eine deutlich bessere Wiedergabe der gemessenen Flüsse, die mit konstanten Diffusionskoeffizienten systematisch zu gering vorhergesagt werden.

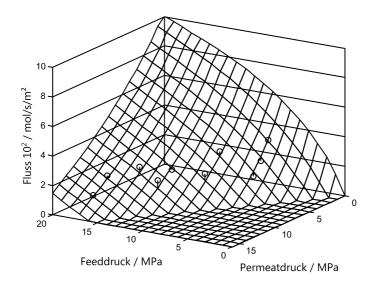


Abbildung 4-21: Berechneter Fluss für ein N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch bei 298 K mit eingezeichneten Messwerten (**o**) sowie den Abweichungen zum Modell als vertikale Linien

In Abbildung 4-22 ist der mit dem Modell berechnete Trennfaktor dargestellt. Bei der Modellierung des Trennfaktors zeigen sich größere Unterschiede zwischen den Modellvarianten. Insbesondere im Bereich hoher Feed- und niedriger Permeatdrücke ergeben sich deutlich höhere Selektivitäten. Diese entziehen sich allerdings ohnehin, mangels Membranen mit geeigneter Festigkeit, der Überprüfbarkeit.

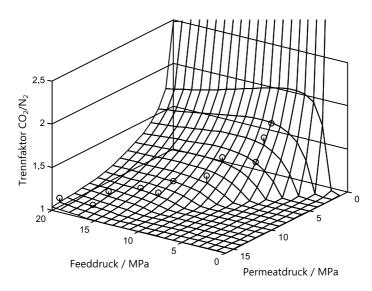


Abbildung 4-22: Berechneter Trennfaktor für ein N2/CO2-Gemisch bei 298 K mit eingezeichneten Messwerten (**o**) sowie den Abweichungen zum Modell als vertikale Linien

Dass sich das Transportverhalten mit den beladungsabhängigen Diffusionskoeffizienten beschreiben lässt, ist ein deutliches Indiz dafür, dass die stattfindende Quellung einen wesentlichen Einfluss auf den Stofftransport hat. Andererseits basiert der dafür zugrunde gelegte Modellansatz auf einer Reihe von Annahmen, deren genaue Überprüfung Gegenstand zukünftiger Forschung bleibt.

## 5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sind zur Untersuchung des Transportverhaltens von Kohlenstoffmembranen bei hohen Drücken Adsorptions-, Permeations- und Quellungsexperimente durchgeführt worden. Der untersuchte Druckbereich erstreckt sich bis 20 MPa bei Temperaturen zwischen 300 und 455 K. Für die Beschreibung der Ergebnisse und die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Fluiden und Membran wurde ein Modell auf Basis der Maxwell-Stefan-Diffusion entwickelt und implementiert.

Die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen zeigen, dass eine Abbildung des Gleichgewichts durch eine Langmuir-Isotherme nicht möglich ist. Das BET-Modell hingegen erlaubt eine gute Wiedergabe der Messungen für die untersuchten Gase N2, CO2, O2 und CH4 über den gesamten Druckbereich. Die Ursache für den Verlauf der Isotherme nach dem BET-Modell bedarf allerdings weiterer Klärung, da eine dem BET-Modell entsprechende mehrschichtige Adsorption in den selektiven Poren der Membran aufgrund ihrer Größe praktisch ausgeschlossen ist. Eine mögliche Erklärung wäre die Adsorption in größeren Poren, die für die Selektivität nicht relevant sind. Dies würde allerdings bedeuten, dass die mit den bisherigen Methoden ermittelte Beladung nur bedingt für die Beschreibung der lokalen, für den Transport relevanten Stoffkonzentration geeignet ist. Vorstellbar ist auch, dass die durch die Adsorption bewirkte Quellung des Membranmaterials wiederum Einfluss auf den Verlauf der Isotherme hat.

Für die Vermessung von Permeanzen in dem bisher kaum untersuchten Druckbereich jenseits von 2 MPa, wurde eine neue hochautomatisierte Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut. Untersucht wurde der Transport von Einzelgasen als auch binären Gemischen. Durch Kombination dieser Permeationsergebnisse mit den vermessenen Adsorptionsisothermen lassen sich die Transportkoeffizienten

für das entwickelte Stofftransportmodell bestimmen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten bilden die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Membran, bzw. zwischen Fluid und Fluid ab. Es wird deutlich, dass in einem N2/CO2-Gemisch der Transport des CO2 maßgeblich durch die Interaktion mit der Membran bestimmt wird, während der N2-Transport auch durch den CO2-Fluss erheblich beeinflusst wird. Darüber hinaus gibt das Modell einen Überblick über die erreichbaren Flüsse und Selektivitäten in einem großen Feedund Permeatdruckbereich. Das Modell ermöglicht auch die Abschätzung von Daten für Transmembrandrücke, die aufgrund der limitierten Festigkeit verfügbarer Membranen bisher nicht erreicht werden können.

Zur Untersuchung der Quellung von Kohlenstoffmembranen wurde eine neuartige Apparatur entwickelt, die sehr kleine Längenänderungen einer Probe bei hohem Umgebungsdruck erfassen kann. Die Messungen zeigen eine klare Volumenzunahme des Membranmaterials mit zunehmendem Druck. Eine grobe Abschätzung des Einflusses der Quellung auf die Permeanz des Membranmaterials ergibt einen Faktor von fast 3 für einen Druck von 10 MPa. Es ist also anzunehmen, dass die Quellung für den Stofftransport nicht ohne weiteres vernachlässigt werden darf. Darauf weisen auch die Modell-Ergebnisse auf Basis von quellungsabhängigen Diffusionskonstanten hin.

Während der Zusammenhang von adsorbierter Stoffmenge und Volumenzunahme qualitativ diskutiert wird, steht eine quantitative Modellierung des Zusammenhanges aus. Möglicherweise ist hier die Verknüpfung von mechanischem Elastizitätsmodul des Membranmaterials und Aktivierungsenergie zielführend, da die Aktivierungsenergie, die für den Eintritt in die Pore aufgewendet werden muss, im Grunde der Kraft, mit der das Fluidmolekül gegen die Porenwände drückt, entspricht.

Generell zeigt die Arbeit, dass Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung bei hohen Drücken und Temperaturen geeignet sind und dabei Flüsse von über 0,1 mol/s/m² erreicht werden. Damit der erreichbare Trennfaktor nicht durch das zur Verfügung stehende treibende Potential limitiert wird, ist es aber essentiell den Prozess bei hohen Transmembrandrücken zu betreiben. Die in dieser Arbeit untersuchten Kompositmembranen, wie auch die meisten in Publikationen erwähnten asymmetrischen Hohlfasermembranen, weisen die aktive Schicht auf der Innenseite auf. Die Festigkeit dieser Membranen ist bei einer Druckbeaufschlagung auf der Innenseite nicht ausreichend. Eine außenseitige Trennschicht würde diese Problematik beseitigen, da die keramischen Werkstoffe eine vielfache Druckfestigkeit, verglichen mit ihrer Zugfestigkeit aufweisen.

## 6. Literatur

- [1] R. Swaidan, X. Ma, E. Litwiller, I. Pinnau, High pressure pure- and mixed-gas separation of CO2/CH4 by thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes derived from a polyimide of intrinsic microporosity, J. Memb. Sci. 447 (2013) 387–394. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.057.
- [2] R.W. Baker, B.T. Low, Gas Separation Membrane Materials: A Perspective, Macromolecules. 47 (2014) 6999–7013. doi:10.1021/ma501488s.
- [3] N.D. Alexopoulos, F.D. Gegitsidis, S.K. Kourkoulis, E.P. Favvas, Mechanical behavior of MWCNTs based mixed-matrix polymeric and carbon hollow fiber membranes, Sep. Purif. Technol. 183 (2017) 21–31. doi:10.1016/j.seppur.2017.03.061.
- [4] S. Sircar, M. Rao, C. Thaeron, Selective surface flow membrane for gas separation, Sep. Sci. .... 34 (1999) 2081– 2093. doi:10.1081/SS-100100757.
- [5] N. Itoh, K. Haraya, A carbon membrane reactor, Catal.Today. 56 (2000) 103–111. doi:10.1016/S0920-5861(99)00267-9.
- [6] M. Llosa Tanco, D. Pacheco Tanaka, Recent Advances on Carbon Molecular Sieve Membranes (CMSMs) and Reactors, Processes. 4 (2016) 29. doi:10.3390/pr4030029.
- [7] R. Davidson, Pre-combustion capture of CO2 in IGCC plants,
   IEA Clean Coal Centre Abstract, 2011. ISBN:978-92-9029-511 2.
- [8] G. Härtel, Permselectivity of a PA6 membrane for the separation of a compressed CO2/H2 gas mixture at elevated pressures, J. Memb. Sci. 162 (1999) 1–8. doi:10.1016/S0376-7388(99)00066-6.
- [9] W. Ogieglo, L. Upadhyaya, M. Wessling, A. Nijmeijer, N.E. Benes, Effects of time, temperature, and pressure in the vicinity of the glass transition of a swollen polymer, J. Memb. Sci. 464 (2014) 80–85. doi:10.1016/j.memsci.2014.04.013.
- [10] F.K. Katsaros, T. a. Steriotis, A.K. Stubos, A. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos, S. Tennison, High pressure gas permeability of microporous carbon membranes,

- Microporous Mater. 8 (1997) 171–176. doi:10.1016/S0927-6513(96)00080-6.
- [11] D.Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller, High Pressure CO 2 /CH 4 Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 367–380. doi:10.1021/ie010119w.
- [12] F.K. Katsaros, T.A. Steriotis, G.E. Romanos, M. Konstantakou, A.K. Stubos, N.K. Kanellopoulos, Preparation and characterisation of gas selective microporous carbon membranes, Microporous Mesoporous Mater. 99 (2007) 181– 189. doi:10.1016/j.micromeso.2006.07.041.
- [13] K. Wang, L.S. Loo, K. Haraya, CO 2 Permeation in Carbon Membranes with Different Degrees of Carbonization, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 1402–1407. doi:10.1021/ie060617a.
- [14] L. Xu, M. Rungta, W.J. Koros, Matrimid® derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation, J. Memb. Sci. 380 (2011) 138–147. doi:10.1016/j.memsci.2011.06.037.
- [15] E.P. Favvas, Carbon dioxide permeation study through carbon hollow fiber membranes at pressures up to 55bar, Sep. Purif. Technol. 134 (2014) 158–162. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.041.
- [16] E.P. Favvas, A.C. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos, CO2
  Permeability through Carbon Hollow Fiber Membranes from
  Atmospheric Pressure Up to 56 bar, in: Int. Conf. Biol. Civ.
  Environ. Eng. March 17-18, 2014 Dubai, International
  Institute of Chemical, Biological & Environmental
  Engineering, 2014. doi:10.15242/IICBE.C0314115.
- [17] N. Bhuwania, Y. Labreche, C.S.K. Achoundong, J. Baltazar, S.K. Burgess, S. Karwa, L. Xu, C.L. Henderson, P.J. Williams, W.J. Koros, Engineering substructure morphology of asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes, Carbon N. Y. 76 (2014) 417–434. doi:10.1016/j.carbon.2014.05.008.
- [18] N. Kruse, Y. Schießer, S. Kämnitz, H. Richter, I. Voigt, G. Braun, J.-U. Repke, Carbon membrane gas separation of binary CO2 mixtures at high pressure, Sep. Purif. Technol.

- 164 (2016) 132-137. doi:10.1016/j.seppur.2016.03.035.
- [19] O. Salinas, X. Ma, Y. Wang, Y. Han, I. Pinnau, Carbon molecular sieve membrane from a microporous spirobisindane-based polyimide precursor with enhanced ethylene/ethane mixed-gas selectivity, RSC Adv. 7 (2017) 3265–3272. doi:10.1039/C6RA24699K.
- [20] N. Kruse, Y. Schießer, N. Reger-Wagner, H. Richter, I. Voigt, G. Braun, J.-U. Repke, High pressure adsorption, permeation and swelling of carbon membranes – Measurements and modelling at up to 20 MPa, J. Memb. Sci. 544 (2017) 12–17. doi:10.1016/j.memsci.2017.09.004.
- [21] S. Haider, A. Lindbråthen, J.A. Lie, I.C.T. Andersen, M.-B. Hägg, CO 2 separation with carbon membranes in high pressure and elevated temperature applications, Sep. Purif. Technol. 190 (2018) 177–189. doi:10.1016/j.seppur.2017.08.038.
- [22] R. Krishna, Using the Maxwell-Stefan formulation for highlighting the influence of interspecies (1–2) friction on binary mixture permeation across microporous and polymeric membranes, J. Memb. Sci. 540 (2017) 261–276. doi:10.1016/j.memsci.2017.06.062.
- [23] R. Krishna, Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell— Stefan equations, Chem. Eng. Sci. 45 (1990) 1779–1791. doi:10.1016/0009-2509(90)87055-W.
- [24] R. Krishna, Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19756– 19781. doi:10.1021/jp906879d.
- [25] M. Rungta, G.B. Wenz, C. Zhang, L. Xu, W. Qiu, J.S. Adams, W.J. Koros, Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships, Carbon N. Y. 115 (2017) 237–248. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.015.
- [26] M. Rungta, L. Xu, W.J. Koros, Structure-performance characterization for carbon molecular sieve membranes using molecular scale gas probes, Carbon N. Y. 85 (2015) 429–442. doi:10.1016/j.carbon.2015.01.008.
- [27] M.B. Rao, S. Sircar, Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow, J. Memb.

- Sci. 85 (1993) 253-264. doi:10.1016/0376-7388(93)85279-6.
- [28] M.B. Rao, S. Sircar, Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation, J. Memb. Sci. 110 (1996) 109–118. doi:10.1016/0376-7388(95)00241-3.
- [29] S. Lagorsse, F. Magalhaes, A. Mendes, Carbon molecular sieve membranes: sorption, kinetic and structural characterization, J. Memb. Sci. 241 (2004) 275–287. doi:10.1016/j.memsci.2004.04.038.
- [30] K.M. Steel, W.J. Koros, An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials, Carbon N. Y. 43 (2005) 1843–1856. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.028.
- [31] X. Ma, R. Swaidan, B. Teng, H. Tan, O. Salinas, E. Litwiller, Y. Han, I. Pinnau, Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor, Carbon N. Y. 62 (2013) 88–96. doi:10.1016/j.carbon.2013.05.057.
- [32] X. Ning, W.J. Koros, Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation, Carbon N. Y. 66 (2014) 511–522. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.028.
- [33] A. a. Al-Rabiah, A.M. Ajbar, M. a. Soliman, F. a. Almalki, O.Y. Abdelaziz, Modeling of nitrogen separation from natural gas through nanoporous carbon membranes, J. Nat. Gas Sci. Eng. 26 (2015) 1278–1284. doi:10.1016/j.jngse.2015.08.040.
- [34] S. Fu, E.S. Sanders, S. Kulkarni, Y.H. Chu, G.B. Wenz, W.J. Koros, The significance of entropic selectivity in carbon molecular sieve membranes derived from 6FDA/DETDA:DABA(3:2) polyimide, J. Memb. Sci. 539 (2017) 329–343. doi:10.1016/j.memsci.2017.06.007.
- [35] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, J. Memb. Sci. 62 (1991) 165–185. doi:10.1016/0376-7388(91)80060-J.
- [36] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B.D. Freeman, I. Pinnau, Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers, in: Mater. Sci. Membr. Gas Vap. Sep., John Wiley

- & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006: S. 1–47. doi:10.1002/047002903X.ch1.
- [37] V.A. Angus, S.; Armstrong, B.; Gosman, A.L.; McCarty, R.D.; Hust, J.G.; Vasserman, A.A.; Rabinovich, International Thermodynamic Tables of the Fluid State 1 Argon, Butterworths, London, 1972.
- [38] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves, Wiley, New York, 1974. ISBN:0471099856.
- [39] E.W. Ortiz-Vega, D.O., Hall, K.R., Holste, J.C., Arp, V.D., and Lemmon, Interim equation, final equation of state to be published in J. Phys. Chem. Ref., (2013).
- [40] U. Setzmann, W. Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 1061–1155. doi:10.1063/1.555898.
- [41] R.B. Stewart, R.T. Jacobsen, W. Wagner, Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressure to 80 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 917–1021.
- [42] R. Span, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, W. Wagner, A. Yokozeki, A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 29 (2000) 1361–1433. doi:10.1063/1.1349047.
- [43] R.B. Steward, R.T. Jacobsen, W. Wagner, Thermodynamic properties of O2 from the triple point to 300K with pressures to 80 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 917–1021. doi:10.1063/1.555897.
- [44] R.D. Mc Carty, Thermodynamic Properties of Helium 4 from 2 to 1500 K at Pressures to 108 Pa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 2 (1973) 923. doi:10.1063/1.3253133.
- [45] R. Span, W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data. 25 (1996) 1509. doi:10.1063/1.555991.
- [46] J.W. Leachman, R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, E.W.

- Lemmon, Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen, J. Phys. Chem. Ref. Data. 38 (2009) 721–748. doi:10.1063/1.3160306.
- [47] NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 9.1, (2018). https://www.nist.gov/srd/refprop.
- [48] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke, The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, 2007. doi:10.1021/je300655b.
- [49] M.P. Saksena, S.C. Saxena, Thermal conductivity of polyatomic gas mixtures and Wassiljewa form, Appl. Sci. Res. 17 (1967) 326–330. doi:10.1007/BF02116434.
- [50] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84., CRC Press, 2003. ISBN:9780849304842.
- [51] P.M. Budd, N.B. McKeown, Highly permeable polymers for gas separation membranes, Polym. Chem. 1 (2010) 63. doi:10.1039/b9py00319c.
- [52] C.A. Scholes, C.P. Ribeiro, S.E. Kentish, B.D. Freeman, Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO2 separation, J. Memb. Sci. 450 (2014) 72–80. doi:10.1016/j.memsci.2013.08.049.
- [53] S. Saufi, A.F. Ismail, Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review, Carbon N. Y. 42 (2004) 241–259. doi:10.1016/j.carbon.2003.10.022.
- [54] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes, New Jersey, 1994. ISBN:9780815517399.
- [55] U.A. Schröder, E. Grånäs, T. Gerber, M.A. Arman, A.J. Martínez-Galera, K. Schulte, J.N. Andersen, J. Knudsen, T. Michely, Etching of graphene on Ir(111) with molecular oxygen, Carbon N. Y. 96 (2016) 320–331. doi:10.1016/j.carbon.2015.09.063.
- [56] A.K. Kercher, D.C. Nagle, Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis, Carbon N. Y. 41 (2003) 15–27. doi:10.1016/S0008-6223(02)00261-0.
- [57] A. Wollbrink, K. Volgmann, J. Koch, K. Kanthasamy, C. Tegenkamp, Y. Li, H. Richter, S. Kämnitz, F. Steinbach, A. Feldhoff, J. Caro, Amorphous, turbostratic and crystalline

- carbon membranes with hydrogen selectivity, Carbon N. Y. 106 (2016) 93–105. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.062.
- [58] H. Richter, H. Voss, N. Kaltenborn, S. Kämnitz, A. Wollbrink, A. Feldhoff, J. Caro, S. Roitsch, I. Voigt, High-Flux Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation, Angew. Chemie Int. Ed. (2017) 1–5. doi:10.1002/anie.201701851.
- [59] M.C. Campo, F.D. Magalhães, A. Mendes, Comparative study between a CMS membrane and a CMS adsorbent: Part I-Morphology, adsorption equilibrium and kinetics, J. Memb. Sci. 346 (2010) 15–25. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.045.
- [60] M. Acharya, H.C. Foley, Transport in nanoporous carbon membranes: Experiments and analysis, AIChE J. 46 (2000) 911–922. doi:10.1002/aic.690460506.
- [61] C.R. Reid, K.M. Thomas, Adsorption kinetics and size exclusion properties of probe molecules for the selective porosity in a carbon molecular sieve used for air separation, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 10619–10629. doi:10.1021/jp0108263.
- [62] Y.S. Lin, Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective, Sep. Purif. Technol. 25 (2001) 39–55. doi:10.1016/S1383-5866(01)00089-2.
- [63] X. He, M.-B. Hägg, Structural, kinetic and performance characterization of hollow fiber carbon membranes, J. Memb. Sci. 390–391 (2012) 23–31. doi:10.1016/j.memsci.2011.10.052.
- [64] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [65] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, AIChE J. 11 (1965) 121–127. doi:10.1002/aic.690110125.
- [66] J. Rother, T. Fieback, Multicomponent adsorption measurements on activated carbon, zeolite molecular sieve and metal–organic framework, Adsorption. 19 (2013) 1065– 1074. doi:10.1007/s10450-013-9527-2.
- [67] E. Buss, Gravimetric measurement of binary gas adsorption equilibria of methane--carbon dioxide mixtures on activated carbon, Gas Sep. Purif. 9 (1995) 189–197. doi:10.1016/0950-

- 4214(95)98226-b.
- [68] D. Hänel, Molekulare Gasdynamik, 2004. ISBN:978-3-540-44247-9.
- [69] E.A. Mason, Transport Properties of Gases Obeying a Modified Buckingham (Exp-Six) Potential, J. Chem. Phys. 22 (1954) 169–186. doi:10.1063/1.1740026.
- [70] G. a Sznejer, I. Efremenko, M. Sheintuch, Carbon membranes for high temperature gas separations: Experiment and theory, AIChE J. 50 (2004) 596–610. doi:10.1002/aic.10054.
- [71] Y.I. Lim, S.K. Bhatia, T.X. Nguyen, D. Nicholson, Prediction of carbon dioxide permeability in carbon slit pores, J. Memb. Sci. 355 (2010) 186–199. doi:10.1016/j.memsci.2010.03.030.
- [72] Z. Wu, Z. Liu, W. Wang, Y. Fan, N. Xu, Diffusion of H2, CO, N2, O2 and CH4 Through Nanoporous Carbon Membranes, Chinese J. Chem. Eng. 16 (2008) 709–714. doi:10.1016/S1004-9541(08)60144-5.
- [73] K. Briceño, A. Iulianelli, D. Montané, R. Garcia-Valls, A. Basile, Carbon molecular sieve membranes supported on non-modified ceramic tubes for hydrogen separation in membrane reactors, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 13536–13544. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.06.069.
- [74] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, J. Memb. Sci. 107 (1995) 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-I.
- [75] J.E. Koresh, A. Soffer, Mechanism of permeation through molecular-sieve carbon membrane. Part 1.—The effect of adsorption and the dependence on pressure, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 82 (1986) 2057. doi:10.1039/f19868202057.
- [76] N. Benes, H. Verweij, Comparison of macro- and microscopic theories describing multicomponent mass transport in microporous media, Langmuir. 15 (1999) 8292–8299. doi:10.1021/la9905012.
- [77] R. Krishna, The Maxwell–Stefan description of mixture diffusion in nanoporous crystalline materials, Microporous Mesoporous Mater. 185 (2014) 30–50. doi:10.1016/j.micromeso.2013.10.026.

- [78] Y. Huang, T.C. Merkel, R.W. Baker, Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes, J. Memb. Sci. 463 (2014) 33–40. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.016.
- [79] F.T. Meehan, The Expansion of Charcoal on Sorption of Carbon Dioxide, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 115 (1927) 199–207. doi:10.1098/rspa.1927.0085.
- [80] L. Perrier, F. Plantier, D. Grégoire, A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials, Rev. Sci. Instrum. 88 (2017) 35104. doi:10.1063/1.4977595.
- [81] J.E. Koresh, On the flexibility of the carbon skeleton, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 935. doi:10.1039/ft9938900935.
- [82] N. Kobayashi, T. Enoki, C. Ishii, K. Kaneko, M. Endo, Gas adsorption effects on structural and electrical properties of activated carbon fibers, J. Chem. Phys. 109 (1998) 1983. doi:10.1063/1.476774.
- [83] J.D. Wind, S.M. Sirard, D.R. Paul, P.F. Green, K.P. Johnston, W.J. Koros, Relaxation dynamics of CO2 diffusion, sorption, and polymer swelling for plasticized polyimide membranes, Macromolecules. 36 (2003) 6442–6448. doi:10.1021/ma034359u.
- [84] R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, Swelling and sorption in polymer–CO2 mixtures at elevated pressures, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 25 (1987) 2497–2510. doi:10.1002/polb.1987.090251206.
- [85] A. Kelly, Werkstoffe hoher Festigkeit, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1973. doi:10.1007/978-3-663-01950-3.
- [86] J.U. Keller, R. Staudt, Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, Springer Science, Boston, 2005. ISBN:0387235981.
- [87] J. Rother, Systematische Untersuchung von festen und flüssigen Sorbentien für die Reinigung wasserstoffhaltiger und biogener Gase, (2012). http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/RotherJens/diss.pdf (zugegriffen 11. Januar 2018).
- [88] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, The MATLAB ODE Suite, SIAM J. Sci. Comput. 18 (1997) 1–22.

- doi:10.1137/S1064827594276424.
- [89] J. a. Nelder, R. Mead, A Simplex Method for Function Minimization, Comput. J. 7 (1965) 308–313. doi:10.1093/comjnl/7.4.308.
- [90] W.N.W. Salleh, A.F. Ismail, Effects of carbonization heating rate on CO 2 separation of derived carbon membranes, Sep. Purif. Technol. 88 (2012) 174–183. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.019.
- [91] A.J. Groszek, I. Avraham, A. Danon, J.E. Koresh, Interaction of O2, N2 and He at room temperature with carbon molecular sieves sensed by adsorption measurements, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 208 (2002) 65–70. doi:10.1016/S0927-7757(02)00102-4.
- [92] X. He, M. Hägg, Hollow fiber carbon membranes: From material to application, Chem. Eng. J. 215–216 (2013) 440–448. doi:10.1016/j.cej.2012.10.051.
- [93] E.P. Favvas, E.P. Kouvelos, G.E. Romanos, G.I. Pilatos, A.C. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos, Characterization of highly selective microporous carbon hollow fiber membranes prepared from a commercial co-polyimide precursor, J. Porous Mater. 15 (2008) 625–633. doi:10.1007/s10934-007-9142-2.
- [94] A.B. Fuertes, T.A. Centeno, Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes, J. Memb. Sci. 144 (1998) 105–111. doi:10.1016/S0376-7388(98)00037-4.

## 7. Anhang

**Tabelle 7-1**Im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichte Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

Jahr	Veröffentlichung
2016	N. Kruse, Y. Schießer, S. Kämnitz, H. Richter, I. Voigt, G. Braun, JU. Repke, Carbon membrane gas separation of binary CO <sub>2</sub> mixtures at high pressure, Sep. Purif. Technol. 164 (2016) 132–137.
2017	N. Kruse, Y. Schießer, N. Reger-Wagner, H. Richter, I. Voigt, G. Braun, JU. Repke, High pressure adsorption, permeation and swelling of carbon membranes – Measurements and modelling at up to 20 MPa, J. Memb. Sci. 544 (2017) 12–17.

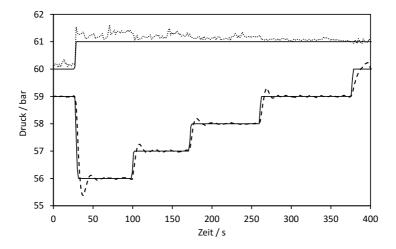


Abbildung 7-1: Beispielmesswerte aus Versuchsanlage für Feedstrom (–) und Permeatstrom (– ) bei einer Einzelgasmessung im Dead-End-Betrieb

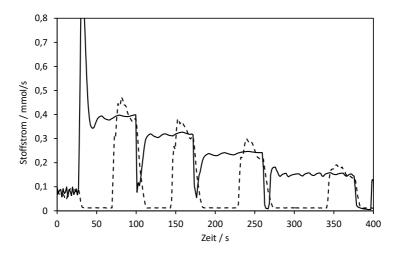


Abbildung 7-2: Beispielmesswerte aus Versuchsanlage für Feedstrom (–) und Permeatstrom (– ) bei einer Einzelgasmessung im Dead-End-Betrieb

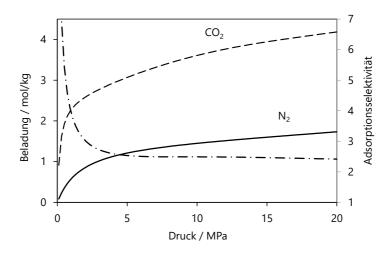


Abbildung 7-3: Gleichgewichtsbeladungen aus Einzelgasmessungen für  $CO_2$  (- -) und  $N_2$  (-) sowie deren Quotient (· -) für eine äquimolares Gemisch aus  $CO_2$  und  $N_2$  bei 300 K

Listing 7-1: Quelltextausschnitt zur nummerischen Berechnung der molaren Konzentration (Q1x) in Prozent mittels Bisektion

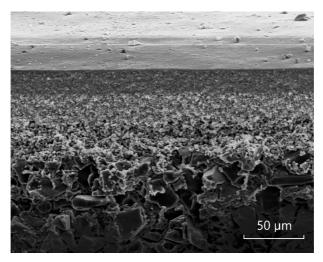


Abbildung 7-4: Abbildung der porösen Zwischenschichten der Kohlenstoffmembran

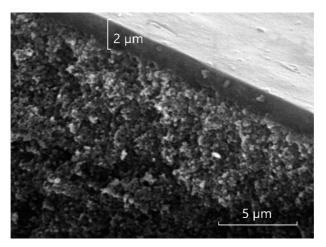


Abbildung 7-5: Abbildung der Kohlenstofftrennschicht mit einer Stärke von ca. 2  $\mu m$ 

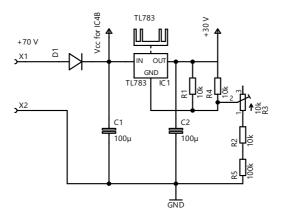


Abbildung 7-6: Lineare Spannungsversorgung für den Vorverstärker und Regler der Quellungsmessapparatur

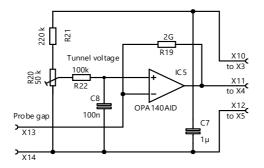


Abbildung 7-7: Vorverstärker für den Tunnelstrom (Transimpedanzverstärker) der Quellungsmessapparatur

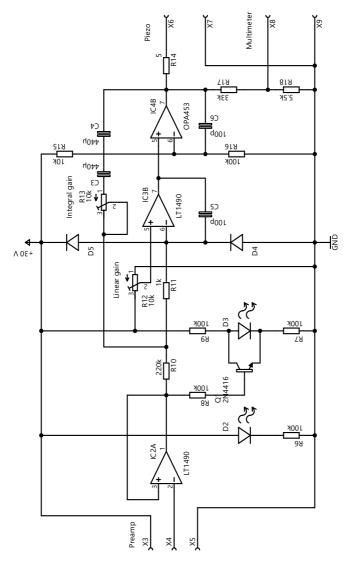


Abbildung 7-8: PI-Regler mit Piezo-Leistungstreiber der Quellungsmessapparatur