

# Abschlussbericht für Stipendium der Max-Buchner Forschungsstiftung

## **Trennung von Gasgemischen mittels mikroporöser Membranen unter Hochdruckbedingungen**

**Stipendiat: M.Eng. Nicolas Kruse**

**Betreuung durch Professor Dr.-Ing. Gerd Braun**

**Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik der Fachhochschule Köln**

### Einleitung

Das Forschungsstipendium erfolgte im Rahmen von Forschungsarbeiten zur Untersuchung der Trennung von Gasgemischen mittels mikroporöser anorganischer Membranen unter Hochdruckbedingungen. Membranen haben sich in den letzten Jahrzehnten als eine der Standard-Technologien auf dem Feld der Gastrennung etabliert. Zu ihren Vorteilen zählen unter anderem ihre niedrigen Unterhaltskosten sowie der geringe Platzbedarf bei kleinen Einheiten gegenüber konventionellen Trennverfahren. Trotz dieser Vorteile ist die Zahl der Anwendungen für Gastrennung mit Polymermembranen überschaubar. Schon seit einigen Jahren gehören anorganische Membranen für die Gastrennung zum Kerngebiet der Membranforschung. Neben der hohen Selektivität und Permeanz ist das eigentliche Alleinstellungsmerkmal anorganischer Membranen die wesentlich höhere Druck- und Temperaturstabilität, die sie im Vergleich zu Polymermembranen besitzen.

Anorganische Membranen weisen nicht die Problematik des Quellens und der Plastifizierung auf. Somit können sie sogar in Verbindung mit überkritischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die Kombination aus chemischer Beständigkeit, Temperaturstabilität und mechanischer Festigkeit eröffnet diesen Membranen ganz neue Anwendungen, wie z.B. den Einsatz als Membranreaktor für chemische Synthesen.

Obwohl anorganische Membranen für Hochdruckanwendungen prädestiniert sind, liegen kaum veröffentlichte Messergebnisse für diesen Druckbereich vor. Die Erforschung des Permeations- und Trennverhaltens erforderte die Entwicklung einer Anlage, die die Untersuchung von binären Gasgemischen bei Drücken bis 20 MPa und Temperaturen bis 450 K ermöglicht.

Die bisherigen Messungen an mikroporösen anorganischen Membranen bei der Hochdruck-Gastrennung haben gezeigt, dass der Stofftransport unter anderem durch Adsorptionseffekte dominiert wird. Die Auswertung der Messungen ergab, dass die Ergebnisse mit keinem derzeitig vorhandenen Stofftransportmodell beschrieben werden können.

## Experimentelles

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurde untersucht, wie sich anorganische Membranen, insbesondere Kohlenstoffmembranen, bei Drücken von bis zu 15 MPa (Transmembrandruck bis 7 MPa) hinsichtlich ihrer Permeabilität und Selektivität verhalten. Die dazu verwendete Anlage (Abbildung 1) erlaubt die Vermessung von Zweistoffgemischen, wobei gasförmige Komponenten direkt aus Gasflaschen entnommen werden und flüssig vorliegende Komponenten mittels gekühlter Hochdruckpumpe und Verdampfer auf die entsprechenden Zustände verdichtet werden.

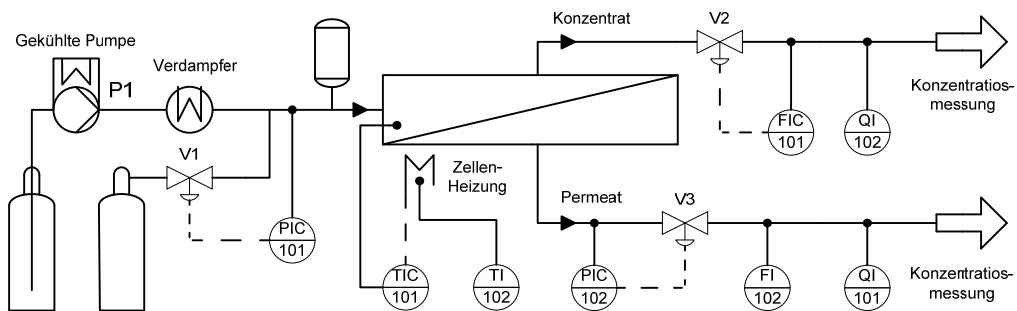


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Bei den untersuchten Membranen handelt es sich um asymmetrische Rohrmembranen mit einer Länge von 250 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm. Die Kohlenstoffmembranen haben eine effektive Membranfläche von  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , sie befindet sich auf der Innenseite eines Trägerrohres aus poröser Aluminiumoxidkeramik. Die Trennschicht hat eine Stärke von ca. 2  $\mu\text{m}$  und eine Porengröße von  $< 0,5 \text{ nm}$ . Entwickelt und zur Verfügung gestellt wurden die Membranen durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hermsdorf.

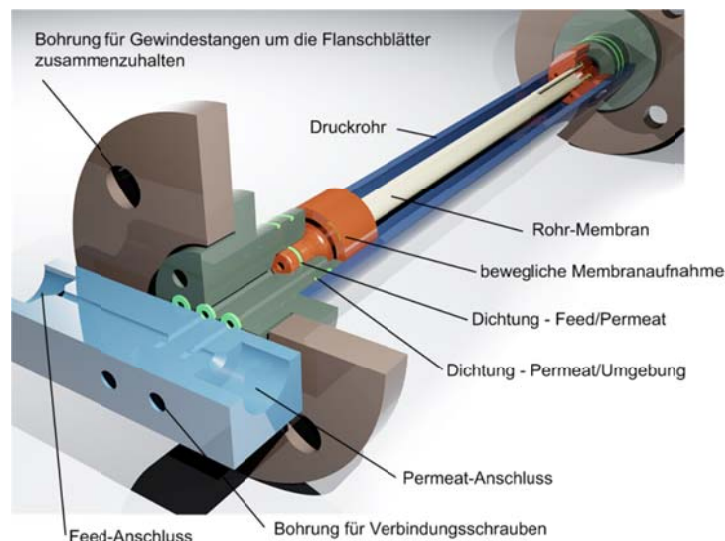


Abbildung 2: Membrantestzelle für Messungen bis 30 MPa und 450 K

Zur Untersuchung der Membran bei den gewünschten Bedingungen wurde eine Membrantestzelle entwickelt und gefertigt (Abbildung 2). Die Konstruktion berücksichtigt

sowohl die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Keramik, als auch die geringe Zähigkeit der Membran sowie die mechanische Festigkeit der Testzelle (hoher Druck).

Die Obergrenze für den Transmembrandruck wird durch die Festigkeit des porösen Trägerrohres bestimmt. In Versuchen wurde eine Druckfestigkeit von bis zu 9,2 MPa ermittelt. Auf Grund der erheblichen Streuung der Festigkeitsdaten ist ein deutlicher Sicherheitszuschlag unabdingbar.

Erste Versuche erfolgten mit Helium als Referenzgas, da hier der Einfluss der Adsorption auf den Stofftransport als klein anzunehmen ist. Aufgrund der geringen Wechselwirkung von Helium mit dem Membranwerkstoff gegenüber anderen Gasen, dienen die Messergebnisse mit Helium als Grundlage für die Modellierung des Stofftransportes durch die Membran.

Die Untersuchung der Kohlenstoffmembranen mit reinem Helium zeigt über den gesamten Messbereich eine geringe, lineare Abhängigkeit der Permeanz vom mittleren Druck (als „Reversibel“ gekennzeichnete Messwerte in Diagramm 1). Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass der Transmembrandruck keinen nennenswerten Einfluss auf die Permeanz hat. Untersucht wurden Transmembrandrücke von 0,5 bis 3 MPa. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass sich die Trennschicht der Membran unter den Versuchsbedingungen bezüglich des Transportwiderstandes für Helium isotrop verhält und alleinig für den Transportwiderstand durch die Membran verantwortlich ist.

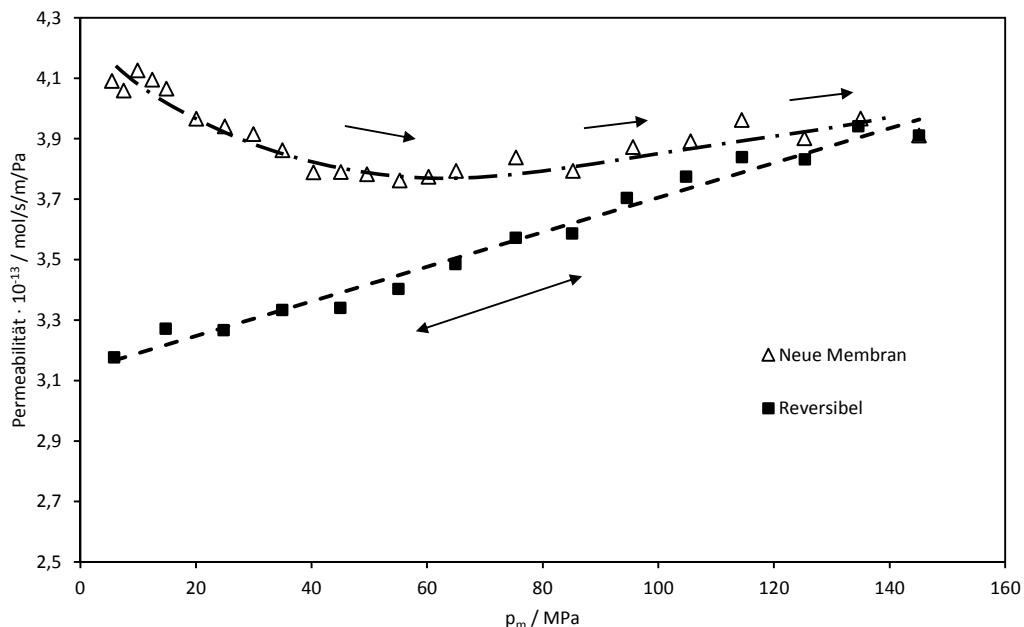


Diagramm 1: Helium-Permeabilität bis 15 MPa Feeddruck bei 1 MPa Transmembrandruck und  $T = 303$  K

Trotz der als gering eingeschätzten Wechselwirkungen der Membran mit Helium wurden auch zeitliche Abhängigkeiten festgestellt. Während eine bereits vermessene Membran mittelfristig sehr gut reproduzierbare Permeanzen aufweist, nimmt die Permeanz einer unbenutzten, neuen Membran während der ersten Messung deutlich ab (Diagramm 1).

Dieses Hysterese-Verhalten ist zeitabhängig, wobei die Abnahme der Permeanz sowohl mit der reziproken Differenz zur reversiblen Permeanz als auch mit der Zeit korreliert. Darüber hinaus verzeichnet die Membran im Stunden- bis Tagesbereich abhängig von ihrem Alter einen deutlichen Permeabilitätsverlust.

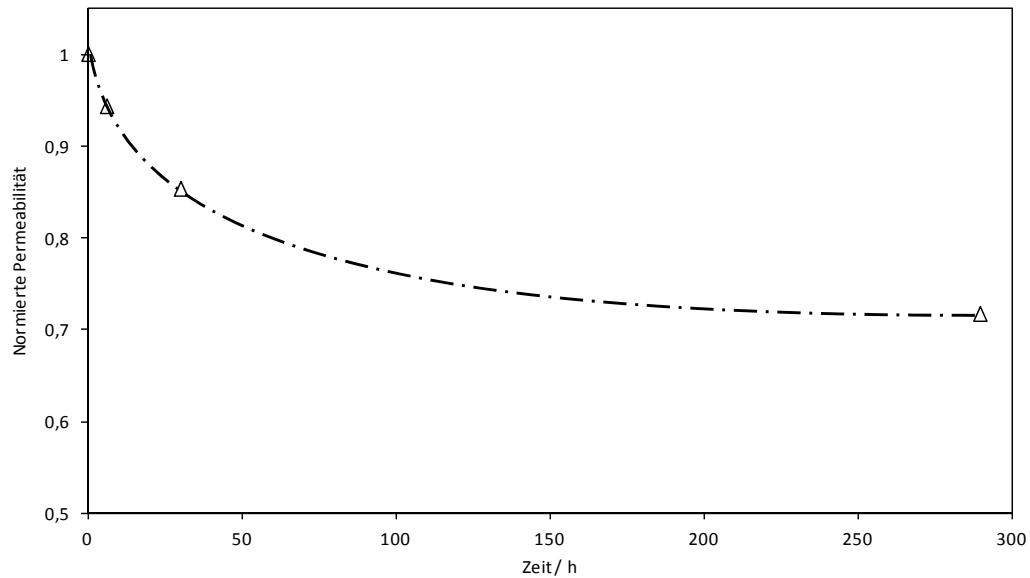


Diagramm 2: Abnahme der Membranpermeabilität, Lagerung bei ca. 1 MPa und 293 K unter Helium

Bei Hochdruck-Trennversuchen eines Gasmisches aus CO<sub>2</sub> und He wurde eine deutlich höhere Permeanz für CO<sub>2</sub> gegenüber Helium festgestellt. Mit einem äquimolaren CO<sub>2</sub>/He-Gemisch konnten mit einer Kohlenstoffmembran reale Selektivitäten (Formel 1, wobei x die Molanteile in Permeat bzw. Konzentrat bezeichnet) von 1,3 bis 2,44 erreicht werden. Diese Werte entsprechen idealen Selektivitäten (Quotient aus den Permeanzen der Mischungskomponenten) von 3,8 bis 8,7. Gemessen wurde bei Feed-Drücken bis 15 MPa und einem Transmembrandruck von 3 MPa.

$$S_{Real} = \frac{x_{CO_2,P}/x_{He,P}}{x_{CO_2,K}/x_{He,K}}$$

Formel 1

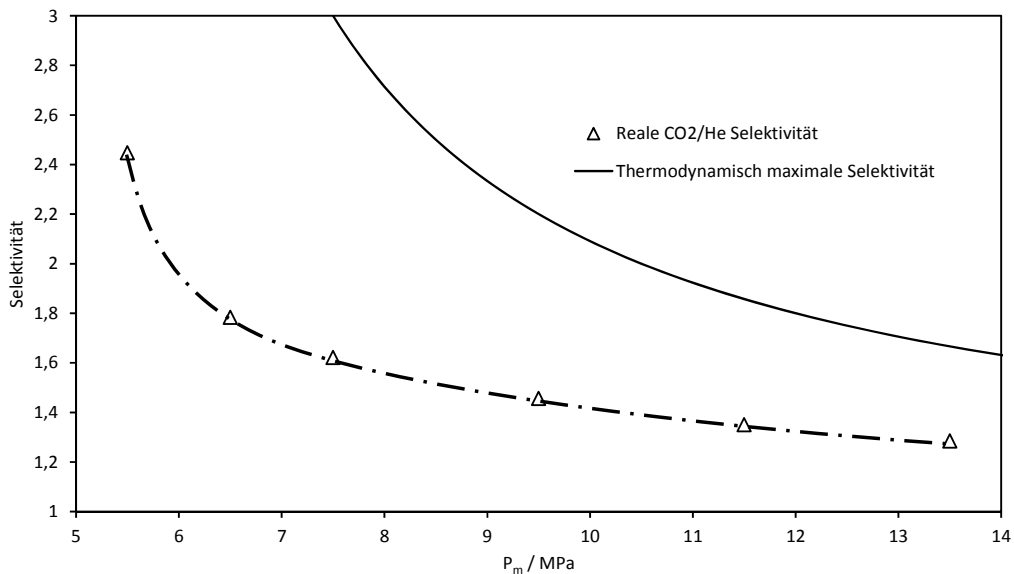


Diagramm 3: Selektivität für äquimolares  $\text{CO}_2/\text{He}$ -Gemisch bei 303 K und 3 MPa Transmembrandruck

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Förderperiode wurde eine Membrananlage für die Vermessung von Membranen bei Drücken bis 20 MPa dimensioniert und realisiert. Es wurde eine Membrantestzelle entwickelt, welche die besonderen Anforderungen für Hochdruckversuche erfüllt. Die Membrananlage wurde mit einer Hochdruckpumpe ausgestattet, die Flüssigkeiten und flüssig vorliegende Gase, wie z.B.  $\text{CO}_2$ , als Bestandteil des Feed-Gemisches zur Verfügung stellt. Gemessen werden können sowohl Permeanzen als auch die reale Trennleistung der Membran für die Gasgemische. Unter Einbindung einer schnellen Onlineanalytik wurden Regelungskonzepte entwickelt und implementiert, die die erforderlichen Versuchsbedingungen automatisch sicherstellen.

Mit der Versuchsanlage wurden Permeanzen und Selektivitäten von anorganischen Membranen bei Drücken bis zu 15 MPa vermessen. Für Kohlenstoffmembranen konnten technisch sinnvoll einsetzbare Trennfaktoren bei gleichzeitig hohen Permeanzen ermittelt werden. Auch für sehr hohe Drücke wurde nur ein leichter Rückgang der idealen Selektivität festgestellt.

Um ein weitreichendes Verständnis für den Stofftransport innerhalb der Membrantrennschicht zu gewinnen, sind weitere Messungen erforderlich. Geplant sind, neben dem Einsatz zusätzlicher Gasgemische, auch das Vermessen von Mischungen aus (bei Standardbedingungen) flüssigen Komponenten. Darüber hinaus werden weitere Erkenntnisse von Messungen bei höheren Temperaturen erwartet. Untersucht werden sollen Temperaturen bis 420 K und Drücke größer als 15 MPa.