

Gasabtrennung mit Polymermembranen

Masterarbeit

durchgeführt von

Gernot Voitic BSc.

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
der Technischen Universität Graz

Leiter: Siebenhofer Matthäus, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.

Begutachter: Hacker Viktor, Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.

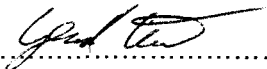
Betreuer/in: Rabenstein Gerd, Dipl.-Ing. Dr.techn.

Graz, im März 2011

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 9.5.2011


.....

(Unterschrift)

I. Vorwort

Die vorliegende Masterarbeit entstand während meiner einjährigen Tätigkeit im Zeitraum März 2010 bis Februar 2011 am Brennstoffzellenlabor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz.

Mein Dank gilt zu aller erst Herrn Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die zur Verfügungstellung des sehr interessanten Themengebiets und für das Möglichmachen dieser Arbeit.

Großer Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Gerd Rabenstein für die fachliche Beratung und Unterstützung der Forschungstätigkeit sowie die amikale Betreuung meiner Tätigkeiten.

Dem gesamten Kollegienkreis des Brennstoffzellenlabors gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Vielen Dank, an meine Eltern, die durch Ihre liebevolle Erziehung und Unterstützung, die Wegbereiter meines akademischen Weges sind, der mit dieser Masterarbeit kurz vor seinem Ende steht.

Zu guter Letzt gilt meine Dank meiner geliebten Frau Eva und unserem Sohn Aaron, die mich durch ihre Inspiration und Unterstützung alle auftretenden Widrigkeiten und Hindernisse bewältigen ließen.

Gernot Voitic

Graz, Februar 2011

II. Kurzfassung

Die Etablierung von alternativen Energieträgern, die die Nutzung von erneuerbarer und ökologisch unbedenklicher Energie ermöglichen, zählt zu den größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Ein Energieträger mit großem Potential ist Wasserstoff. Diese Masterarbeit behandelt die Möglichkeiten der Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens.

Hierzu werden geeignete Polymere als Membranmaterialien besprochen und der Permeationsvorgang von Gasen durch diese Polymere anhand des Lösungs-Diffusions-Mechanismus erläutert.

Die Membranen wurden mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Methoden aus Polymerlösungen hergestellt. Die erhaltenen Membranen wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenhomogenität, ihrer Dickeverteilung und ihrer Gaspermeationscharakteristik evaluiert. Dabei zeigte sich, dass mit Hilfe der Filmziehmethode qualitativ hochwertige Membranen hergestellt werden konnten.

Die Membranen wurden in einem eigens dafür konstruierten Membranreaktor charakterisiert. Die Versuchsanlage ermöglichte die Durchführung der beiden häufig eingesetzten Messmethoden: der Time-Lag-Messung und der Reingas/Gasmischungsmessung. Mit Hilfe dieser Messmethoden konnten Gaspermeabilitäten für die Gase H_2 , N_2 und CO_2 bestimmt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse konnten die verwendeten Polymere hinsichtlich ihrer Eignung als Membranen für die Wasserstoffabtrennung beurteilt werden. Dabei zeigte sich, dass Polyimide eine ausgezeichnete Trennleistung aufweisen.

III. Abstracts

The establishment of alternative energy sources, which allow the use of renewable and ecologically safe energy, is one of the greatest challenges in the 21st century. An energy carrier with big potential is hydrogen. This master thesis covers the possibilities of hydrogen separation from a gas mixture with a membrane process.

Suitable membrane polymers are discussed and the permeation of gases based on the solution-diffusion-mechanism is explained.

The membranes were produced with two different methods out of polymer solutions. The preserved membranes were evaluated concerning the surface homogeneity, the thickness distribution and the permeation characteristics. The results indicate that the solution-casting process is suitable for producing high quality membranes.

The membranes were characterized in a membrane reactor. The experiments allowed the realization of two often used methods: the time-lag-measurement and the pure-gas/gas-mixture-measurement. With these measuring methods gas permeabilities for the gases H_2 , N_2 and CO_2 were determined. Based on these results the used polymers were evaluated concerning the suitability as membranes for the hydrogen separation. Polyimide showed excellent separation properties towards hydrogen.

Inhaltsverzeichnis

1. <u>Einleitung</u>	Seite 1
2. <u>Projektbeschreibung</u>	Seite 3
2.1. Struktur der Arbeit	Seite 4
3. <u>Theoretische Grundlagen</u>	Seite 5
3.1. Gasseparation mit Membranen	Seite 5
3.1.1. Poröse Membranen – Knudsendiffusion.....	Seite 7
3.1.2. Mikroporöse Membranen – Molsiebtrennung	Seite 8
3.1.3. Dichte Membranen - Lösungs-Diffusions-Mechanismus.	Seite 8
3.1.4. Quantitative Beschreibung der Gaspermeation	Seite 11
3.2. Polymerische Membranen	Seite 14
3.2.1. Struktur einer geeigneten polymerischen Membran	Seite 17
3.2.2. Membranmodule.....	Seite 18
3.2.3. Industrielle Membranherstellung.....	Seite 20
3.2.4. Polymere	Seite 21
4. <u>Membranmaterialien</u>	Seite 25
4.1. Auswahl der geeigneten Membranen	Seite 25
4.2. Herstellung der Membranen	Seite 27
4.2.1. Vorbehandlung der Polymere	Seite 27
4.2.2. Nachbehandlung der Polymerfilme.....	Seite 27
4.2.3. Lösungsmittelverdampfungsmethode	Seite 28
4.2.4. Filmziehmethode	Seite 29
4.3. Zusammenfassung des Kapitels Membranmaterialien	Seite 30
5. <u>Versuchsanlage</u>	Seite 32
5.1. Steuerungs- und Regelungstechnik	Seite 32
5.1.1. Anlagensteuerung.....	Seite 32
5.1.2. Druckmessung und Druckregelung.....	Seite 33
5.1.3. Gasdosierung	Seite 33
5.1.4. Gaszu- und Gasabfuhr	Seite 34

5.1.5. Vakuumpumpe.....	Seite 34
5.2. Versuchsstand	Seite 34
5.3. Analytik	Seite 37
5.3.1. Mikrogaschromatograph.....	Seite 37
5.3.2. Flowmeter.....	Seite 37
5.4. Reingas- und Gasmischungsmessungen	Seite 38
5.4.1. Reingasmessungen.....	Seite 39
5.4.2. Mixedgasmessungen.....	Seite 39
5.4.3. Schlüsse aus den Reingas/Gasmischungsmessungen	Seite 40
5.5. Time-Lag-Messungen	Seite 40
5.6. Zusammenfassung	Seite 44
6. <u>Charakterisierung der Membranen</u>	Seite 45
6.1. Versuchsdurchführung	Seite 45
6.2. Reingasmessungen	Seite 48
6.2.1. Beurteilung der Reaktorqualität und der Messwerte.....	Seite 48
6.2.2. Untersuchung des Einflusses der Sweepgasströmung.	Seite 51
6.2.3. Beurteilung der Membranherstellung.....	Seite 52
6.2.4. Beurteilung der Trennleistung der Membranen	Seite 55
6.2.5. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität.....	Seite 57
6.2.6. Druckabhängigkeit der Permeabilität.....	Seite 60
6.2.7. Lösungsmiteleinfluss auf die Membranformation.....	Seite 61
6.2.8. Wasseraufnahme der Matrimidmembran.....	Seite 62
6.2.9. CO ₂ Messungen – Plastifizierungseffekt.....	Seite 64
6.2.10. Polymerblends.....	Seite 68
6.3. Gasmischungsmessungen	Seite 74
6.3.1. H ₂ /N ₂ Gasmischungsmessungen.....	Seite 74
6.3.2. H ₂ /CO ₂ Gasmischungsmessungen.....	Seite 78
6.4. Time-Lag-Messungen	Seite 83
7. <u>Zusammenfassung</u>	Seite 86
Schlussfolgerungen und Ausblick.....	Seite 87

8. <u>Anhang A</u>	Seite 89
8.1. Abkürzungsverzeichnis	Seite 89
8.2. Abbildungsverzeichnis	Seite 90
8.3. Tabellenverzeichnis	Seite 93
8.4. Literaturverzeichnis	Seite 94
9. <u>Anhang B</u>	Seite 99
9.1. Konstruktionszeichnungen Reaktor Oberteil	Seite 99
9.2. Konstruktionszeichnungen Reaktor Unterteil	Seite 100
9.3. DSC-Kurven	Seite 101
9.4. Gaschromatographie	Seite 104

1. Einleitung

Die Suche nach alternativen Energieträgern, die unsere westliche Welt von der momentanen Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen, wie Erdöl und Erdgas oder Kohle befreit, zählt zu den größten Herausforderungen der Gegenwart. Dies ist aus mehreren Gründen erforderlich. So ist es gewiss, dass fossile Brennstoffe nur in einer endlichen Menge zur Verfügung stehen und die ersten Engpässe in absehbarer Zeit auftreten werden. Ein weiteres Problem fossiler Brennstoffe ist deren geographische Verfügbarkeit. Vor allem die großen Vorräte an Erdöl und Erdgas befinden sich in politisch instabilen Regionen, wodurch regelmäßige Förderschwierigkeiten sowie enorme Preisschwankungen entstehen, die zusätzlich durch Finanzspekulationen auf Rohstoffe verstärkt werden. Zu guter Letzt ist auch der nicht regenerative Ausstoß von CO_2 , der bei der Energiegewinnung aus fossilen Energieträgern unvermeidbar ist, ein zu berücksichtigender Faktor.

Wird Wasserstoff mittels CO_2 -neutralen Energiequellen, wie Sonnenenergie, Windenergie, Wasserkraft oder nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, ist der Einsatz in den verfügbaren Energiewandlern mit einer positiven Ökobilanz möglich. Außerdem ist es möglich, Wasserstoff dort herzustellen, wo die dafür notwendige Energie verfügbar ist. Dies wäre beispielsweise Windenergie in off-shore Anlagen oder Sonnenenergie in Wüstengebieten. Selbstverständlich ist hierzu eine optimale Lösung der Wasserstoffspeicherung und des Transports notwendig. Ein Problem, das im Moment noch nicht vollständig gelöst ist.

Ein innovatives Konzept zur Herstellung von Wasserstoff ist der Einsatz von Algenkulturen. Untersuchungen haben gezeigt, dass spezielle Algenkulturen unter bestimmten Bedingungen von der Umsetzung von CO_2 zu O_2 zur Produktion von H_2 übergehen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Produktion sowohl in großen Dimensionen in Regionen mit enormer Sonneneinstrahlung, als auch in kleineren Anlagen für dezentrale Produktionsstätten möglich ist. Ein weiterer interessanter Aspekt der Algenkultivierung ist die Möglichkeit der Kombination mit industriellen Anlagen. Hierzu können die CO_2 -Emissionen der industriellen Anlagen für die Algenzucht verwendet werden. Dies führt zu einem positiven Einfluss auf die CO_2 -Gesamtbilanz und ermöglicht zusätzlich die Nutzung der Algen als Biomasse. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt der Algenwasserstoffproduktion ist, dass dieser im Gegensatz zu Agrotreibstoffen oder zum Biomasseanbau mit der Nahrungsmittelproduktion nicht in Konkurrenz steht und somit Preisinstabilitäten bei Grundnahrungsmitteln auf Grund von Anbauflächenknappheit auszuschließen sind.

In Anschluss an den Wasserstoffproduktionsschritt folgt in der Regel ein Reinigungsprozess. Hierfür eignen sich Membrantrennverfahren. Auf Grund der hohen Flexibilität hinsichtlich ihrer Materialauswahl und der variablen Konstruktionsmöglichkeiten eignen sich Membranen sowohl für die industrielle

zentrale Anwendung als auch für die kleine dezentrale Anwendung und darüber hinaus für den mobilen Einsatz.

Um das Potential der Wasserstoffproduktion mittels Algenkulturen und in weiterer Folge die Herstellung von hochreinem Wasserstoff mittels Membrantrennverfahren zu untersuchen, wurde ein Forschungscooperationsprojekt ins Leben gerufen. Im Rahmen dieses Forschungsprojekts zwischen der „BDI - BioEnergy International AG“ und der „Technischen Universität Graz“ erfolgt zunächst die Herstellung von Wasserstoff durch Algen mittels Photolyse. Das hergestellte Produktgas wird anschließend mit Hilfe von polymerischen Membranen veredelt, um letztendlich hochreinen Wasserstoff zu erhalten.

Auf Basis einer Literaturrecherche entwickelt das Team der „BDI - BioEnergy International AG“ einen Algenreaktor für die Produktion erneuerbaren Wasserstoffs aus Algen mit Hilfe der Photolyse. Hierzu erfordert es eine geeignete Algenkultur auszuwählen, zu kultivieren und geeignete Produktionsbedingungen für eine maximale Gasausbeute zu ermitteln. Die entnommenen Gasproben der zahlreichen Testläufe werden an den Projektpartner (TU Graz) gesandt und dort mittels Mikrogaschromatographie analysiert.

Der Aufgabenbereich der „Technischen Universität Graz“ umfasst in diesem Projekt die Entwicklung des Verfahrens zur Wasserstoffabtrennung und die Planung des Membranreaktors, sowie die Gasanalyse der Produktgase des Photobioreaktors der „BDI“ mittels Gaschromatographie. Diesen Untersuchungen folgt anschließend eine gesamtheitliche Überprüfung der Wirtschaftlichkeit, ausgehend von der Algenkultivierung bis schlussendlich zur Erzeugung der elektrischen Energie.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Teil der H₂-Abtrennung aus dem Produktgas des Algenphotobioreaktors und untersucht die Einsatzmöglichkeiten von Polymermembranen zur H₂-Gewinnung.

2. Projektbeschreibung

Ziel der Arbeit war es, einen grundlegenden und möglichst umfangreichen Überblick über die Möglichkeiten der Wasserstoffseparation aus einem Gasgemisch eines Algenphotobioreaktors mittels Membrantechnologie zu erarbeiten. Dazu wurden geeignete Membranen, wie sie in kommerziell erhältlichen Modulen verwendet werden, hergestellt und das Permeationsverhalten des Wasserstoffs und anderer Gase untersucht.

Hierzu wurden die folgenden Aufgabenbereiche definiert:

- Basierend auf der Literaturrecherche und der Überprüfung der Verfügbarkeit von kommerziell erhältlichen Membranen zur Gasabtrennung, wird eine Auswahl an geeigneten Membranmaterialien getroffen. Ist es nicht möglich industriell gefertigte Membranen zu erhalten, so wird auf die zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien zurückgegriffen.
- Zur Messung des Permeationsverhaltens von Gasen wird ein Versuchstandes errichtet. Hierzu wird auf Basis der gefundenen Literatur die Konstruktion eines geeigneten Membranreaktors erfolgen und dieser soll in die automatisierte Versuchsanlage integriert werden. Im Bereich der Steuerung und Analyse kann hierfür auf das zur Verfügung stehende Equipment des Labors zurückgegriffen werden.
- Die Aufgabenstellungen bezüglich der Messungen beinhalten:
 - Beurteilung der Messqualität des Membranreaktors. Dieser sollte Ergebnisse in ausreichender Qualität liefern, sodass ein Vergleich mit anderen Studien im Themengebiet Gasabtrennung mit Membranen möglich ist.
 - Beurteilung der Membranen hinsichtlich des Permeationsverhaltens von Wasserstoff und deren Trennwirkung von Wasserstoff gegenüber Konkurrenzgasen.
 - Messungen, die reale Einsatzbedingungen eines Membranreaktors simulieren. Diese beinhalten das Temperaturverhalten der Membranen, unterschiedliche Gasdrücke, sowie Gasgemische unterschiedlicher Zusammensetzungen.

2.1. Struktur der Arbeit

Kapitel 3 behandelt die theoretischen Grundlagen der Membrantechnologie und Gasseparation. Diese vermitteln ein quantitatives und qualitatives Verständnis zur Gaspermeation. Eine Übersicht über industrielle Herstellungsverfahren von Membranen zur Gasseparation und deren Verwendung in verschiedenen Modulkonstruktionen wird gegeben. Abschließend werden geeignete Polymere angeführt.

Kapitel 4 behandelt Membranmaterialien, welche für Messungen zur Verfügung standen und die Überlegungen, die der Auswahl der Membranmaterialien für diese Arbeit zu Grunde lagen. Es werden des weiteren die beiden angewandten Membranherstellungsverfahren besprochen.

Kapitel 5 thematisiert die Planung der Versuchsanlage und erläutert die beiden unterschiedlichen Konstruktionen der durchgeführten Messmethoden, der Reingas/Gasmischungsmessung und der Time-Lag-Messung.

Kapitel 6 beschreibt alle durchgeführten Messungen und deren ermittelten Ergebnisse. Im Besonderen wird hierbei auf die Beurteilung der Qualität der Messungen, die beiden angewandten Membranherstellungsverfahren und die Güte der Polymermaterialien hinsichtlich ihrer Wasserstoff-Trennleistung eingegangen. Des Weiteren werden die Auswirkungen der CO₂-Plastifizierung auf die Gaspermeation gezeigt und die Möglichkeit zur Verringerung dieser mit Hilfe von Polymerblends untersucht. Die Ergebnisse der Gasmischungsmessungen zeigen schlussendlich das Realverhalten der Wasserstoffpermeation in einem Gasgemisch auf Grund der Wechselwirkung der Gase.

Abschließend erfolgen in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der erzielten Erkenntnisse und ein Ausblick auf weiterführende Forschungstätigkeiten.

3. Theoretische Grundlagen

In der chemischen Industrie gehören Gase zu den wichtigsten Grundchemikalien. Deshalb ist auch der Bedarf an technologischen Anwendungen zur Reinigung und Wiederaufbereitung von Gasen groß. Aktuell gibt es drei Verfahren, die in Abhängigkeit von den Anforderungen an die Reinheit und der benötigten Gasmenge, in der Industrie eingesetzt werden:

- Rektifikation unter kryogenen Bedingungen
- Physikalische oder chemische Adsorption
- Permeation durch Membranen

Werden Gasmengen mit hoher Reinheit ($> 99,5\%$) benötigt, ist das kryogene Verfahren die beste Methode. Vielfach werden jedoch Gase eingesetzt, deren Reinheitsgrad $< 99,5\%$ liegt. In diesen Fällen ist ein Membranverfahren oft die wirtschaftlichere Methode. Die Vorteile des Membranverfahrens gegenüber den beiden anderen sind der geringere Energiebedarf, die Einfachheit im Betrieb und die geringeren Investitions- und Betriebskosten.

3.1. Gasseparation mit Membranen

Unter einer Membran versteht man eine semipermeable Barriere, die als selektive räumliche Trennschicht zwischen zwei Phasen fungiert. Die treibende Kraft für den Stofftransport durch die Membran ist die Potentialdifferenz des Stoffes in den beiden Phasen und kann dabei unter anderem ein Gradient des Drucks, der Temperatur oder der Konzentration sein [1,2].

Neben den biologischen Membranen, die sowohl für die Lebensfähigkeit von Einzellern als auch von komplexen Organismen unerlässlich sind, gibt es synthetisch hergestellte Membranen, die in den unterschiedlichsten Gebieten des Alltagslebens und des industriellen Gewerbes ihre Anwendung finden. Erstmals demonstriert wurde die selektive Durchlässigkeit einer Membran im Jahre 1847 von Jean-Antoine Nollet, indem er eine, mit Wein gefüllte, Schweineblase in ein Wasserbad hielt und sich dies in Folge von Wasseraufnahme ausdehnte [4].

Eine Übersicht der Anwendung von Membranen für verschiedene Trennaufgaben ist in Tabelle 1 zu finden [1,2,4.]

Tabelle 1: Beispielhafte Auflistung von Membrananwendungen [29]

Membran-prozess	Membran	treibende Kraft	Trennmechanismus	Beispiele
Mikrofiltration	porös	Δp	Größenausschluss	Sterilfiltration von H ₂ O
Nanofiltration	nichtporös	Δp	Lösung-Diffusion	Entwachsung von Schmierölen
Reverse Osmose	nichtporös	Δp	Lösung-Diffusion	Hochreine H ₂ O-Produktion
Gasseparation	nichtporös	Δp	Lösung-Diffusion	O ₂ /N ₂ -Separation
Gasseparation	mikroporös	Δp	Größenausschluss	Isotopentrennung
Pervaporation	nichtporös	Δp	Lösung-Diffusion	Absolut-EtOH Produktion
Elektrodialyse	porös/ nichtporös	ΔE	Lösung-Diffusion / Größenausschluss	Wasserentsalzung
Membran-Destillation	porös	ΔT	Dampfdruck	Hochreine H ₂ O-Produktion
Dialyse	porös	Δc	Löslichkeit	Hämodialyse

In Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung der Trennung zweier Gase mittels einer Membran zu sehen. Dabei wird der über die Membran strömende Stoffstrom als Feed bezeichnet. Unter Permeat versteht man den abgetrennten Stoffstrom und als Retentat wird der nicht abgetrennte Anteil des Feedstroms, der die Membran verlässt, bezeichnet.

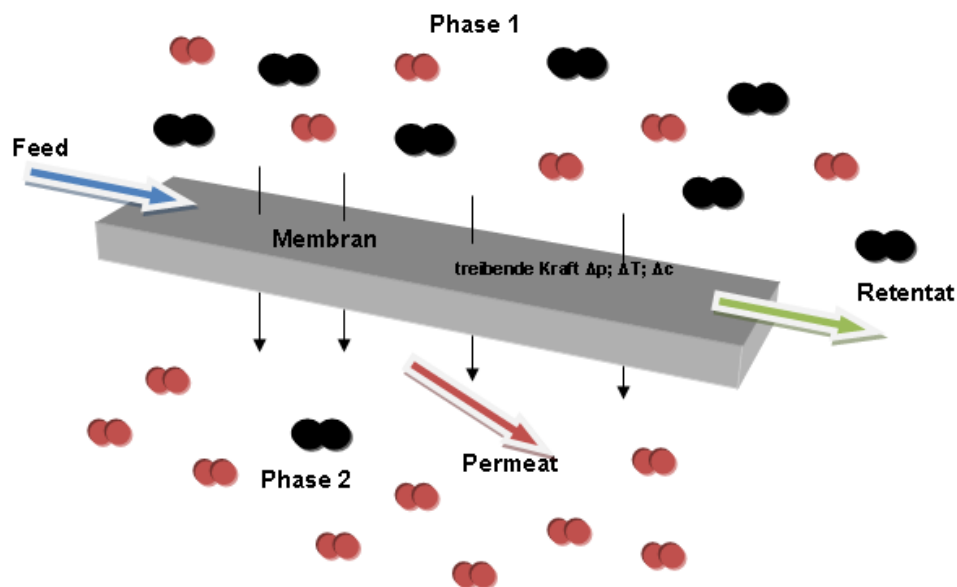


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Gasseparation mittels einer Membran

Als Membranen können alle Materialien verwendet werden, die sich in einem ausreichend dünnen Film herstellen lassen. In Verwendung sind dabei sowohl anorganische und organische Stoffe, wie Metalle, Gläser, Keramiken und Polymere. Je nach Porengröße der Membranen und dem damit dominierendem Trennmechanismus unterscheidet man dabei zwischen porösen, mikroporösen und dichten Membranen (siehe Abbildung 2) [1,2,6].



Abbildung 2: Trennmechanismen der Gaspermeation [1]

3.1.1. Poröse Membranen - Knudsendiffusion

In Membranen mit Porendurchmessern d zwischen ca. 2 nm und ca. 50 nm kommt es zu einer Trennleistung der Membranen auf Grund der Knudsendiffusion. Die Porengröße ist in diesem Fall gleich oder kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle. Die Gasmoleküle werden daher häufiger mit den Porenwänden kollidieren als mit einem Nachbarmolekül.

$$\mathbf{Kn} = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p d} \quad \text{Gl.: 1}$$

- Kn...** Knudsenzah
- k_b ...** Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} [\text{J K}^{-1}]$)
- T...** Temperatur [K]
- p...** Druck [Pa]
- σ ...** Moleküldurchmesser [m]
- d...** Membrandurchmesser [m]

Im Falle $\text{Kn} \gg 1$ ist unter Idealbedingungen der Molfluss \dot{n}_i einer Komponente durch die Membran umgekehrt proportional zur Wurzel seiner Molmasse M_i . Die Trennung eines binären Gasgemisches passiert folglich auf den unterschiedlichen relativen Molekülmassen der Gase. Daraus lässt sich der ideale Trennfaktor α_{ij} für ein Gasgemisch berechnen.

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \text{Gl.: 2}$$

M_i ... Molare Masse der Komponente i [g/mol]
 M_j ... Molare Masse der Komponente j [g/mol]

Dies ergibt beispielsweise für ein H_2/N_2 - System einen Trennfaktor von $\alpha = 3,74$.

Auf Grund der geringen Selektivitäten haben poröse Membranen kaum technische Bedeutung [1,2]. Porenfreie polymerische Membranen, die bereits kommerzielle Anwendungen gefunden haben, besitzen beispielsweise Selektivitäten von $\alpha (H_2/N_2) \approx 100$.

3.1.2. Mikroporöse Membranen – Molsiebtrennung

Mikroporöse Membranen besitzen Porengrößen < 2 nm. Um mit Hilfe des Molekularsieb-Effekts Gase trennen zu können, ist eine möglichst exakte Einstellung der Porenradien notwendig. Die Porengröße muss zwischen den Durchmessern des zu trennenden Gaspaars liegen. Dies ist bei polymerischen Membranen nicht möglich, weshalb mikroporöse Membranen ausschließlich anorganischen Ursprungs (z.B. SiO_2 und Zeolithe) sind [1,2].

3.1.3. Dichte Membranen - Lösungs-Diffusions-Mechanismus

Die größte Bedeutung zur Gastrennung in den Bereichen der industriellen Anwendungen und der technischen Forschung kommt polymerischen Membranen zu. Diese dichten – porenfreien - Membranen trennen mit Hilfe des Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Die Permeation durch die Membran erfolgt dabei in drei Teilschritten:

1. Sorption an der Membran – feedseitig
2. Diffusion durch die Membran in Richtung des Partialdruckgefälles
3. Desorption an der Membran – permeatseitig

Eine Modellvorstellung wie ein Gasteilchen durch eine porenfreie Membran diffundiert, liefern Pace und Datyner [6]. Zunächst gilt es, die Membranstruktur in den Überlegungen zu berücksichtigen. Bei polymerischen Membranen füllen die Ketten eines Polymers den makroskopischen Raum, den die Membran einnimmt, nicht vollständig aus. Stattdessen bilden sich durch Bindungswinkel, funktionelle Gruppen und sterische Hinderung, Lücken innerhalb des Polymers. Die Gesamtheit dieser Lücken wird als freies Volumen bezeichnet und bietet Raum für Rotations- und Translationsbewegungen [6]. In amorphen Polymeren steht in der Regel mehr freies Volumen zur Verfügung als in kristallinen Polymeren. Aus diesem Grund werden

erstere ausschließlich für Gastrennungen verwendet. Einige der Hohlräume sind groß genug um ein Gasteilchen in sich aufzunehmen. In weiterer Folge öffnet sich durch Bewegungen innerhalb der Polymerketten schließlich von diesem Hohlraum ein Kanal zu einer weiteren Lücke, der groß genug ist, um die Wanderung des Gasteilchens zu ermöglichen. Nachdem das Gasteilchen in den benachbarten Hohlraum diffundiert ist, schließt sich schließlich der Kanal wegen der Bewegung innerhalb des Polymers wieder und der „Sprung“ ist abgeschlossen [4]. Eine Illustration dieses Vorgangs ist in Abbildung 3 dargestellt. In Abbildung 4 ist der Sprung anhand der vergangenen Zeit und der zurückgelegten Wegstrecke durch die angesprochenen Hohlräume nachvollziehbar.

Mit Hilfe dieses Modells ist es auch leicht verständlich wie die selektive Trennung der Gasspezies erfolgt. Große Hohlräume und starke Bewegungen, die ein häufiges Entstehen von ausreichend großen Kanälen ermöglichen, führen dazu, dass alle Gasteilchen unabhängig von ihrer Größe leicht durch die Membran durchtreten können. Daraus resultieren geringe Selektivitäten und hohe Gasflüsse. Engere Gaskanäle und weniger Kettenbewegungen führen dazu, dass der Durchtritt kleinerer Gastmoleküle (H_2), gegenüber größerer Gastmoleküle (N_2), bevorzugt wird. Durch die geringeren Kettenbewegungen wird jedoch insgesamt die Diffusion durch die Membran verringert. Eine hohe Selektivität und ein geringerer Gasfluss sind die Konsequenz [1,2,4,6,7].

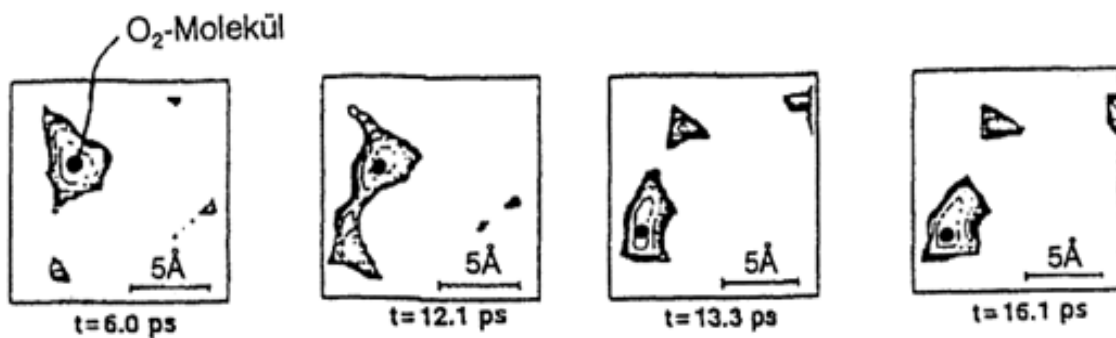


Abbildung 3: Simulation des zeitlichen Ablaufs des Transports eines O_2 Moleküls durch eine Polymermatrix [6]

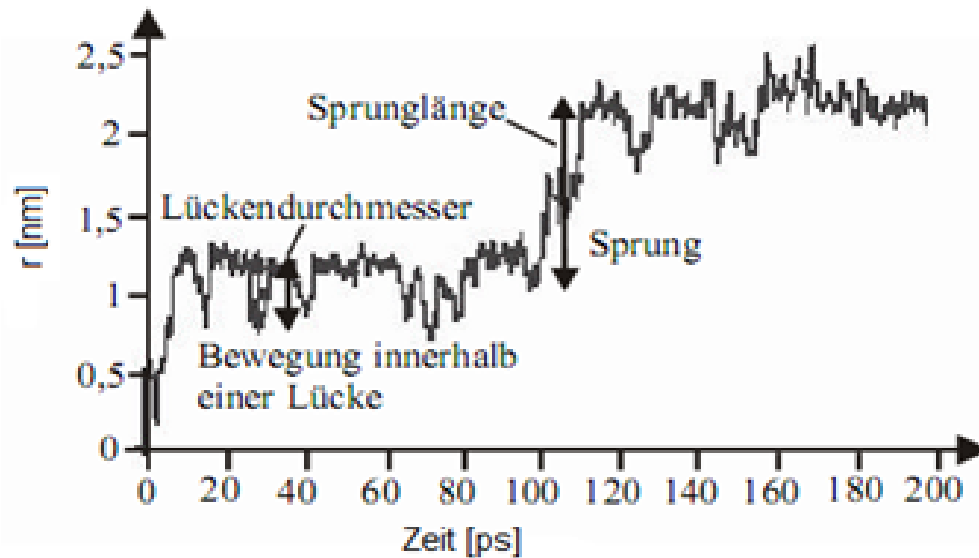


Abbildung 4: Bewegungen eines CO_2 Moleküls innerhalb einer Polymermatrix, wobei r den Abstand zum Ausgangspunkt der Bewegung angibt [6]

Unter Sorption versteht man die Adsorption eines Gasmoleküls an der Polymeroberfläche und in weiterer Folge der Lösung in der Polymermatrix. Um den Sorptionsprozess in einer polymerischen Membran nun näher betrachten zu können, muss man die Polymermaterialien zunächst in *glasartige und gummiartige* Polymere unterteilen. Darunter versteht man Polymere, die unter bzw. über ihrer jeweiligen Glasübergangstemperatur T_g verwendet werden. Die Gruppe der *gummiartigen* Polymere gehorchen bei der Sorption dem Henryschen Gesetz, wobei eine lineare Sorptionsisotherme beobachtet werden kann. Hierbei herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck und Gaskonzentration c_D .

$$c_D = k_D \cdot p$$

Gl.: 3

p ... Partialdruck
 k_D ... Henrykonstante

Bei den *glasartigen* Polymeren kommt es zu Abweichungen vom Henryschen Gesetz. Eine gute Vorstellung für die Sorption hierbei liefert das „*dual sorption model*“ nach Paul, Koros und Petropoulos [4]. Auf Grund des Einsatzes unterhalb der Glasübergangstemperatur und der damit deutlich verringerten Kettenbeweglichkeit bilden Teile des freien Volumens nicht-relaxierende Mikrohohlräume, in denen Gasmoleküle immobilisiert werden können. Die Gesamtkonzentration des Gases im Polymer teilt sich daher in zwei Anteile auf, nämlich der gelösten Konzentration $c_{D(\text{dissolved})}$, beschrieben durch das Henrysche Gesetz, siehe Gleichung 3, und der in den Mikrohohlräumen adsorbierten Gaskonzentration $c_{H(\text{oles})}$, beschrieben durch die

Langmuir-Adsorptionsisotherme. Der beschriebene Zusammenhang der beiden Gaskonzentrationen ist in Abbildung 5 graphisch dargestellt [2,4,9].

$$c_H = \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Gl.: 4}$$

c'_H ... Langmuirkapazität, die Sättigungskonzentration der adsorbierten Gasmoleküle
 b ... Lochaffinitätskonstante
 p ... Partialdruck

Daraus ergibt sich die Gesamtkonzentration c .

$$c = c_D + c_H = k_D \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Gl.: 5}$$

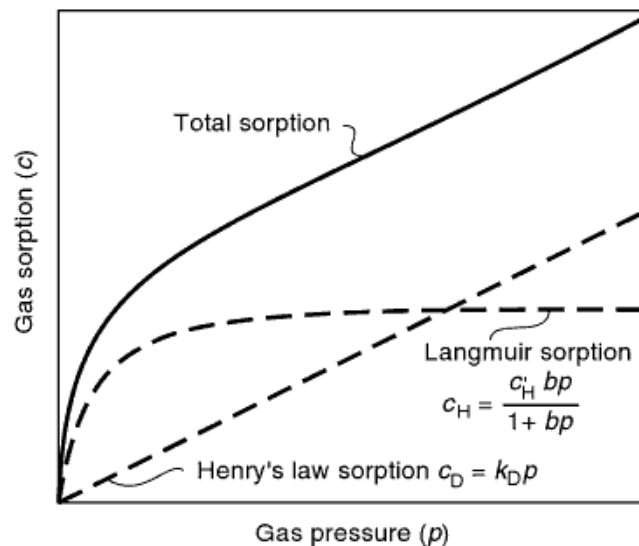


Abbildung 5: Darstellung der Langmuir-Sorption, der Henry-Sorption und der daraus resultierenden Gesamtlöslichkeit in einer *glassy* Polymermatrix [9]

3.1.4. Quantitative Beschreibung der Gaspermeation

Bereits 1866 gelang dem britischen Chemiker Thomas Graham, auf Basis von Experimenten mit Naturkautschukmembranen, die heute noch gültige Vorstellung des Durchtritts durch eine defektfreie Membran zu beschreiben. Das darauf basierende und heute allgemein anerkannte Modell des Lösungs-Diffusions-Mechanismus beinhaltet die beiden verantwortlichen Faktoren, die Sorption und die Diffusion. Ein System im Gleichgewichtszustand, das die Feedseite, die Permeatseite sowie die Membran beinhaltet, kann durch die Kombination des Henryschen Gesetzes mit dem 1. Fickschen Gesetz quantitativ beschrieben werden. Das Gesetz nach Henry mit

dem Löslichkeitskoeffizienten S beschreibt dabei die reale Löslichkeit (wie in Abbildung 5 dargestellt) des Gases in der Membran in Abhängigkeit des Partialdrucks [2,3,4,7].

$$c_i = S_i * p_i \quad \text{Gl.: 6}$$

c ... gelöste Gaskonzentration [mol/cm³]
 S ... Löslichkeitskoeffizient [mol/bar*m³]
 p ... Partialdruck [bar]

Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt den Stoffstrom durch Diffusion mittels dem Gradienten der Konzentration und dem Diffusionskoeffizient D_i .

$$J_i = -D_i * \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Gl.: 7}$$

Die Kombination von Gleichung 6 und Gleichung 7 ergibt:

$$J_i = -D_i * S_i * \frac{dp_i}{dx} \quad \text{Gl.: 8}$$

J ... Stoffstromdichte [mol/m²*s]
 D ... Diffusionskoeffizient [m²/s]

Nach Integration über die Membrandicke und Kombination mit der Definition der Permeabilität aus Gleichung 9 erhält man die Stoffstromdichte durch die Membran (Gleichung 10):

$$P_i = D_i * S_i \quad \text{Gl.: 9}$$

$$J_i = P_i * \frac{(p_i^f - p_i^p)}{d} \quad \text{Gl.: 10}$$

P ... Permeabilität [mol*m/m²*s*bar]
 p_i^f ... Partialdruck der Feedseite
 p_i^p ... Partialdruck der Permeatseite
 d ... Membrandicke [m]

Durch Ersetzen der Stoffstromdichte J_i [mol/m²s] durch die volumetrische Flussrate Q_i , welche den Gasfluss in Nml/s angibt¹, und Berücksichtigung der aktiven Membranfläche A erhält man schließlich durch Umformung den Permeabilitätskoeffizienten P_i [2,3,4,7].

¹ Nml nach DIN 1343 bei 0°C und 1,01325 bar

$$P_i = \frac{Q_i \cdot d}{A(p_i^f - p_i^p)} \quad \text{Gl.: 11}$$

Q_i ... volumetrische Flussrate [Nm³/s]
 A ... Membranfläche [m²]

Der Permeabilitätskoeffizient wird üblicherweise in der Einheit [barrer] angegeben [31].

Dabei gilt:

$$1 \text{ [barrer]} = 10^{-11} * \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{torr}} \right] \quad \text{Gl.: 12}$$

Für die Beurteilung der Trennleistung einer Membran ist die ideale Selektivität α von Bedeutung und ergibt sich aus dem Quotienten der Permeabilitäten der Reingasmessungen zweier Gase. Wobei definitionsgemäß der Index i für das bevorzugt permeierende Gas verwendet wird [2,3,4,7].

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i \cdot S_i}{D_j \cdot S_j} \quad \text{Gl.: 13}$$

Bei Gasmischungen und der realen Selektivität α_{real} gilt es, die Partialdrücke der Feedseite und der Permeatseite der beteiligten Gase zu berücksichtigen. Zusätzlich kann es zu Wechselwirkungen der permeierenden Gase kommen, wodurch in der Regel die reale Selektivität deutlich niedriger als die ideale Selektivität ist [2,3,4,7,11].

Membranen müssen selbstverständlich eine ausreichend hohe Gasreinheit, wie auch einen ausreichend hohen Gasfluss aufweisen, um diese in industriellen Anwendungen wirtschaftlich einsetzen zu können. Dies bedeutet, dass sowohl die Permeabilität wie auch die Selektivität bei der Membranauswahl zu berücksichtigen sind. 1991 wertete der Wissenschaftler Robeson, die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Daten der unterschiedlichen Membranmessungen aus. In einem Diagramm trug er die Permeabilität gegen die Selektivität doppellogarithmisch auf. Dies ist für die Gase H₂ und N₂ in Abbildung 6 dargestellt.

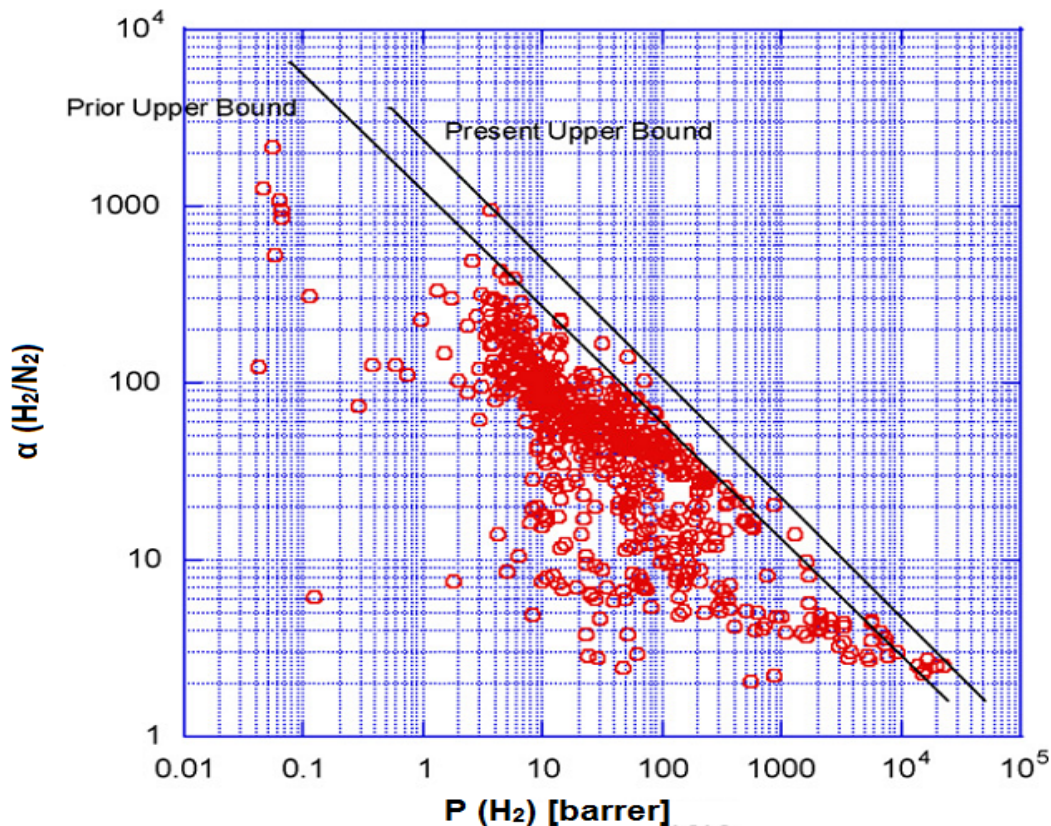


Abbildung 6: Upper-bound Korrelation für H_2/N_2 Separation [27]

Dabei zeigte sich eine Punkteschar, die einer imaginären Linie entgegenläuft. Zwar gelang es mit den umfangreichen Forschungen der letzten Jahre, die Grenze mit neuen Membranmaterialien zu überschreiten, es konnte allerdings nur eine neue, nach außen verschobene Grenze erzeugt werden. Diese lineare Begrenzung wurde „upper-bound“ oder nach seinem Entdecker „Robeson-bound“ benannt. Sie zeigt ein „trade-off“ Verhalten, das allen Membranmaterialien zugrunde liegt. Eine Erhöhung der Permeabilität führt zu einer Erniedrigung der Selektivität und umgekehrt [2,3,4,7,11].

3.2. Polymerische Membranen

Polymerische Membranen zählen heutzutage zu den bedeutendsten Membranen, die in industriellen Verfahren Anwendung finden. Diese sind beispielsweise die Abtrennung von CO_2 und H_2S aus Erdgas, die Rückgewinnung von Wasserstoff aus Abgasströmen, die Sauerstoffanreicherung in Luft oder die Entfernung von Alkanen und NO_x bzw. SO_x aus Abgasen. Die erste kommerzielle Polymermembran, die „Prism Separators“, wurde 1979 von der Firma „Monsanto“ zur Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgasströmen der Ammoniak bzw. Oxo-Synthese eingesetzt [6].

Die Vorteile, die polymerische Membranmaterialien gegenüber anderen Substanzen haben, sind [2,5,12]:

- Ausgezeichnete Verarbeitbarkeit
- Geringe Materialkosten und günstige Herstellungsverfahren
- Langzeitanwendungen unter milden Operationsbedingungen (Druck und Temperatur)
- Gute Skalierbarkeit
- Gezieltes Einstellen von Permeabilität und Selektivität durch gezielte Änderung der chemischen Struktur ist möglich
- Gute Druckstabilität gegenüber großen Druckgefällen

Dem gegenüber stehen die Nachteile [2,5,12]:

- Geringe chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien wie HCl, SO_x und auch CO₂
- Begrenzte mechanische Stabilität
- Geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen Temperaturen
- Sensibel gegenüber Quellungs- und Plastifizierungseffekten

Polymerische Membranen arbeiten wie bereits erwähnt nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Der Gasfluss durch die Membran ist abhängig vom Membranmaterial und von den kontaktierenden Gasen. Für das bessere Verständnis ist es sinnvoll die beiden Anteile Diffusion und Sorption getrennt zu betrachten. Die Geschwindigkeit der Diffusion sinkt mit steigender Molekülgröße. Als Maß für die Löslichkeit dient hingegen der Siedepunkt bzw. die kritische Temperatur eines Gases. Leichter kondensierbare Gase sind besser löslich als Permanentgase. Die Löslichkeit steigt daher mit dem Siedepunkt von Gasen. Die eben besprochenen Abhängigkeiten von Löslichkeit und Diffusion in dem *glasartigen* Polymer Polysulfon und dem *gummiartigen* Polymer Silikonkautschuk sind in Abbildung 7 nachvollziehbar [1].

- Polysulfon
- Silikonkautschuk

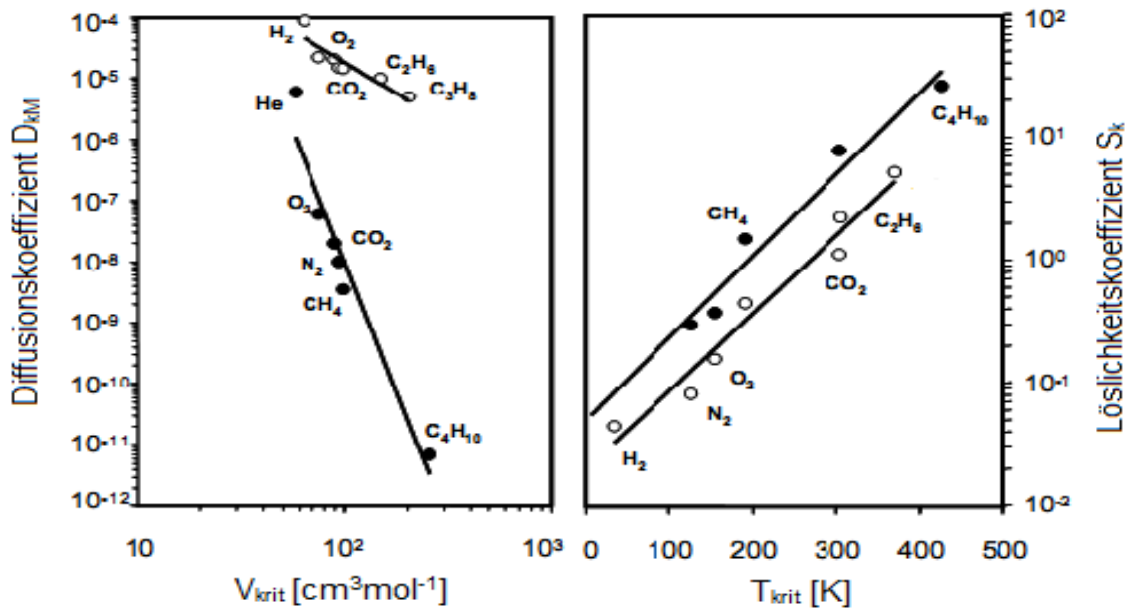


Abbildung 7: Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitskoeffizient verschiedener Gase in einem glasartigen und einem gummiartigen Polymer [1]

Wie in Kapitel 3.1.3. erwähnt, können Polymere in einem glasartigen (*glassy*) oder gummiartigen (*rubbery*) Zustand in Erscheinung treten, abhängig vom Einsatzbereich, der oberhalb oder unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur sein kann. Dies entscheidet auch über die Trennwirkung der Membranen. Der Löslichkeitskoeffizient der *glasartigen* und *gummiartigen* Polymere unterscheidet sich dabei nur gering. Die entscheidenden Unterschiede treten bei der Diffusion durch die Membranen auf. Die *glasartigen* Polymere befinden sich in einem erstarrten Zustand, demzufolge ist die Diffusion um mehrere Größenordnungen niedriger als bei *gummiartige* Polymeren. Wie bereits erwähnt beeinflusst die Molekülgröße deren Diffusionsverhalten. Große Moleküle diffundieren langsamer und werden zusätzlich durch die geringen Bewegungen der Polymerketten und den sich öffnenden Mikrohohlräumen stärker diskriminiert. Die Diffusion wird dabei zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dies führt letztendlich dazu, dass kleine Moleküle trotz ihrer geringeren Löslichkeit bevorzugt durch die Membranen wandern. Man spricht von diffusionsselektiven Membranen. In *gummiartigen* Polymermembranen ist die Löslichkeit der dominierende Faktor. Große Moleküle lösen sich deutlich besser und werden aus diesem Grund auch bevorzugt transportiert. Man spricht von löslichkeitsselektiven Membranen. Die Permeation in *gummiartigen* Polymeren ist dabei deutlich höher als in *glasartigen* Polymeren. Zusammenfassend bedeutet dies, dass man mit *glasartigen* Polymeren sehr selektiv die kleinen Moleküle der Permanentgase wie H_2 oder He aus einem Gasstrom abtrennen kann. *Gummiartige* Polymere eignen sich hingegen sehr gut um Kohlenwasserstoffe und andere kondensierbare Gase

abzutrennen. Eine wichtige Anwendung für *gummiartige* Polymere ist auch die Abtrennung von CO_2 aus einem H_2/CO_2 Gasgemisch. Abbildung 8 veranschaulicht das besprochene unterschiedliche Permeationsverhalten von Gasen in einer *glasartigen* Polyetherimidmembran und einer *gummiartigen* Silikonmembran [1].

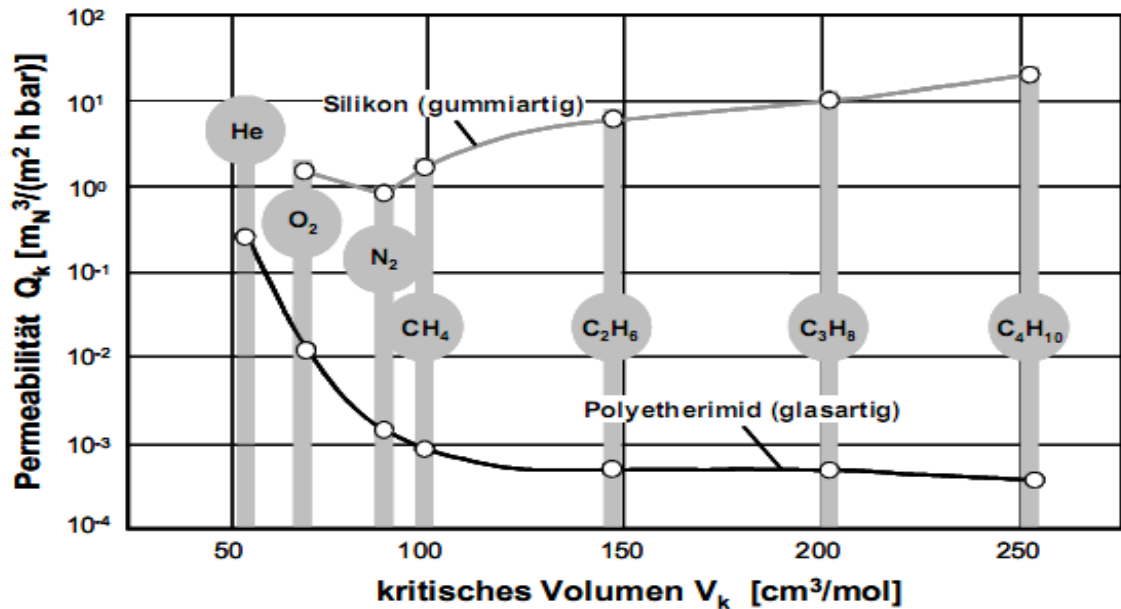


Abbildung 8: Permeabilitäten unterschiedlicher Stoffe durch eine Silikon- und eine Polyetherimid-Membran [1]

3.2.1. Struktur einer geeigneten polymerischen Membran

Die Struktur bzw. die Formation polymerischer Membranen lassen sich grob in folgende Gruppen einteilen:

- Symmetrische Membran
- Asymmetrische Membran
 - Integral-asymmetrische Membran
 - Kompositmembran

Symmetrische Membranen, wie sie auch in den Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurden, bestehen aus einem möglichst dünnen und defektfreien Film (siehe Abbildung 9). Üblicherweise werden Dicken zwischen 5 bis 150 μm verwendet. Dies garantiert eine gute Handhabbarkeit, eine ausreichende mechanische Stabilität und die Membran kann so als freitragender Film ohne Stützschiicht eingesetzt werden. Für industrielle Anwendungen besitzen symmetrische Membranen jedoch zu geringe Flüsse um kommerziell erfolgreich eingesetzt werden zu können. Hierzu werden Membranen benötigt, die eine aktive Trennschiicht von $< 0,5 \mu\text{m}$ aufweisen, um die Gaspermeation bei gleichbleibender Selektivität um mindestens 2 Größenordnungen zu erhöhen. Damit die mechanische Stabilität gewährleistet werden kann, sitzt diese Trennschiicht auf einer ausreichend porösen Stützschiicht, die üblicherweise eine Dicke von 30 – 200 μm besitzt [1,11].

Der Aufbau der asymmetrischen Membranen kann nun zusätzlich in integral-asymmetrische Membranen und Kompositmembranen unterteilt werden. Bei integral-asymmetrischen Membranen besteht die aktive Trennschicht und die Stützschrift aus demselben Polymer und geht dabei fließend ineinander über (siehe Abbildung 9). Eine Kompositmembran besteht hingegen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Materialien. Problematisch ist hierbei die Fertigung einer sehr dünnen defektfreien Membran und in weiterer Folge die Laminierung mit der Trägerschicht [1,11].

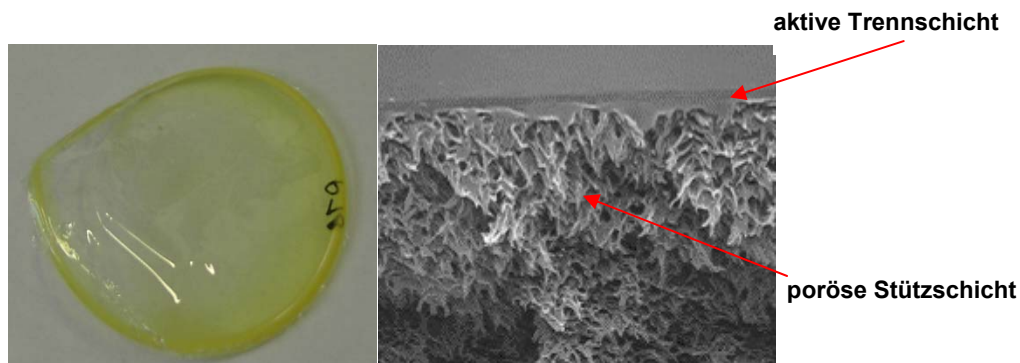


Abbildung 9: Aufbau von Polymermembranen als symmetrische Membran und asymmetrische Membran [11]

3.2.2. Membranmodule

Die Membranen werden unabhängig ihres Aufbaus in druckfesten Kammern, den sogenannten Modulen, montiert. Für die Auslegung eines solchen Moduls ist das Hauptaugenmerk auf einen möglichst großen Gasfluss zu legen, um die Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten. Zusätzlich gilt es folgende Punkte zu berücksichtigen [40]:

- eine hohe Packungsdichte
- eine gleichmäßige Strömung (keine Tot-Zonen, keine Kanalbildung)
- mechanische, thermische und chemische Stabilität
- geringe Druckverluste nach Außen
- eine kostengünstige Fertigung

Verschiedene Modulvarianten sind gegenwärtig im Einsatz:

- Rohrenförmige Membranen
 - Rohrmodul
 - Kapillarmodul
 - Hohlfasermodule
- Flachmembranen
 - Plattenmodul
 - Wickelmodul
 - Kissenmodul

In Rohrmodul sind die Membranen auf der Innenseite von druckfesten Rohren angebracht. Das zu trennende Medium strömt dabei von innen nach außen (siehe Abbildung 10).



Abbildung 10: Einzelne Rohrmodule und eine komplette Modulanlage [12]

Der grundsätzliche Aufbau von Kapillarmodulen und Hohlfasermodulen entspricht dem eines Rohrmoduls. Die Membranen sind im Modul allerdings als sehr dünne Faserbündel zusammengefasst (siehe Abbildung 11). Dies garantiert eine enorm hohe spezifische Membranoberfläche bei vergleichsweise geringen Kosten. Der Aufbau einer einzelnen Hohlfaser ist in Abbildung 12 dargestellt.

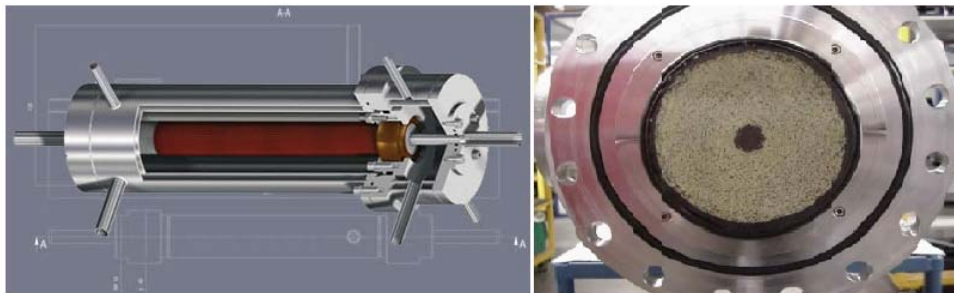


Abbildung 11: Hohlfasermodul [28]

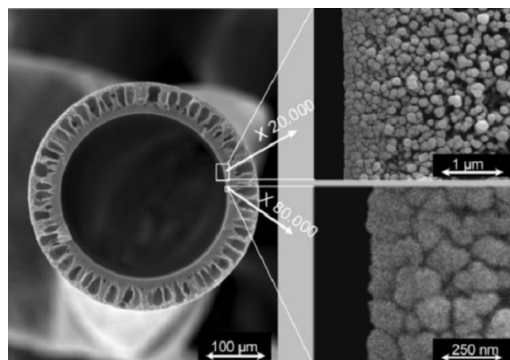


Abbildung 12: Vergrößerung einer asymmetrischen Hohlfaserdialysemembran [34]

Wickelmodule und Plattenmodule, dargestellt in Abbildung 13, kommen hauptsächlich zum Einsatz, wenn sich das Polymermaterial schlecht zu Hohlfasern verarbeiten lässt. Außerdem zeichnen sich diese Modularten durch eine höhere mechanische Stabilität aus.

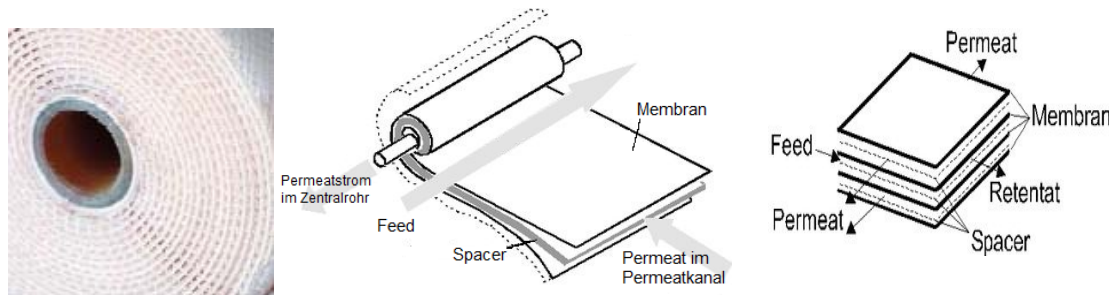


Abbildung 13: (v.l.n.r.) Wickelmodul [28], schematische Darstellung eines Wickelmoduls [30] und schematische Darstellung eines Plattenmoduls [30]

3.2.3. Industrielle Membranherstellung

Je nach gewünschter Membranformation und in Abhängigkeit der Verarbeitbarkeit der unterschiedlichen Polymere werden verschiedene physikalische und chemische industrielle Verfahren eingesetzt um Membranen herzustellen. Im Bereich der physikalischen Verfahren seien an dieser Stelle das Phaseninversionsverfahren, die Filmherstellung mittels Verdampfung, das Extrudieren und die Sinterung erwähnt. Um einen Film mit Hilfe von Verdampfung herzustellen wird das Polymer in einem geeigneten leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst und auf einem Träger aufgebracht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein dünner dichter Film am Träger. Für das Sinterungsverfahren wird ein Polymerpulver auf Sinteremperatur erhitzt. Dies führt zu einem Zusammenfließen an der Oberfläche, wodurch man Membranen mit Porendurchmessern von einigen μm erhält. Von großer Bedeutung ist das Phaseninversionsverfahren mit Hilfe der Nassfällung. Hierzu wird ein Polymer in einem Lösungsmittel, das gut mit Wasser mischbar ist (NMP, DMF, DMSO, DMAc, Aceton), gelöst. Die Lösung wird zu Beginn mittels eines Rakels auf eine Unterlage, bestehend aus einer Glasplatte oder einem Vlies, dünn aufgebracht. Ein Teil des Lösungsmittels verdampft und es reichert sich das Polymer an der Filmoberfläche an. Anschließend wird der Träger in ein Wasserbad getaucht und dabei das Lösungsmittel ausgewaschen. Das Polymer, das in Wasser nicht löslich ist, fällt aus. In der industriellen Fertigung folgen dem eigentlichen Herstellungsprozess weitere Nachbehandlungsschritte, wie Trocknung oder Imprägnierung mit Stabilisierungsmitteln[13]. Auf diese Weise erhält man asymmetrische Membranen mit der gewünschten schwammartigen Stützstruktur und einer sehr dünnen porenfreien Trennschicht. Der Vorgang des Lösungsmittelaustausches lässt sich dabei sehr gut mittels eines ternären Dreieckdiagramms erläutern (siehe Abbildung 14).

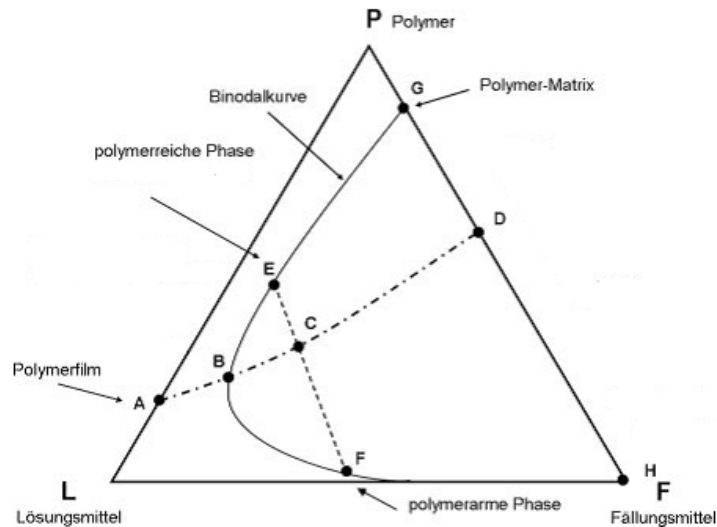


Abbildung 14: Membranbildung nach dem Phaseninversionsprozesses anhand eines Dreieckdiagramms [13]

Die Zusammensetzung der Polymerlösung nach dem Auftragen auf den Träger und dem teilweisen Verdampfen des Lösungsmittels ist im Punkt **A** zu finden. Durch den Kontakt mit dem Fällungsmittel Wasser kommt es zur Änderung der Massenverhältnisse in dem noch einphasigen Gebiet entlang der strich-punktiierten Linie. Der Punkt **B** zeigt den Schnittpunkt der Linie mit der Binodalkurve, die die Grenze zwischen Einphasengebiet und Zweiphasengebiet, darstellt. Der Übergang in die Mischungslücke führt zum Ausfallen des Polymers und zur Bildung einer polymerreichen Phase. Entlang einer Konode durch den Punkt **C** lassen sich die beiden getrennten Phasen, die polymerreiche Phase **E** und die polymerarme Phase **F** nachvollziehen. Der Lösungsmittelaustausch findet weiter entlang der Linie statt und erreicht im Punkt **D** den Endpunkt. Das Lösungsmittel ist nun vollständig durch das Wasser ausgetauscht (Punkt **H**) und das Polymer zur Gänze ausgefallen (Punkt **G**). Die Phaseninversion ist auch mittels thermischen Verfahrens möglich. Hierzu wird das Polymer in einem Lösungsmittel, in dem es bei hoher Temperatur löslich ist, gelöst. Beim gezielt gesteuerten Abkühlungsprozess kommt es zur Trennung der Phasen und zur Entstehung der Membranstruktur mit exakt definierter Beschaffenheit [1,13].

3.2.4. Polymere

Es steht eine Fülle an Polymeren zur Verfügung, welche sich für den Einsatz in Gasseparationsmembranen eignen. Die Polymere unterscheiden sich zum Teil sehr deutlich hinsichtlich ihrer Permeabilitäten und Selektivitäten gegenüber verschiedenen Gasen. Aus diesem Grund werden hier auch nur exemplarisch einige Bedeutende erwähnt.

Polydimethylsiloxane (PDMS) (siehe Abbildung 15) werden häufig als *gummiartige* Membranen für die Separation von Kohlenwasserstoffen aus Permanentgasen eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur aus (-123°C) und garantieren einen hohen Fluss durch einen flexiblen *backbone* und starke Segmentbewegungen. Eine weitere interessante Eigenschaft im Bereich der Membrantechnologie ist die hohe Permeation von O_2 und CO_2 [35].

Polyphenylenoxid (PPO) (siehe Abbildung 15) ist ein Thermoplast mit hoher Glasübergangstemperatur (T_g ca. 215°C). Im Bereich der Membrantechnologie erweist sich das Polymer auf Grund seiner deutlich höheren Permabilitäten gegenüber Permanentgasen und seiner Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen als interessantes Material. Probleme ergeben sich jedoch durch die vergleichsweise geringen Selektivitäten, sowie durch ihre geringe Beständigkeit gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln [36].

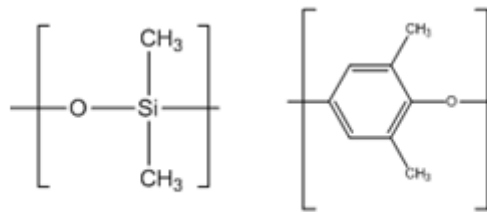


Abbildung 15: (v.l.n.r.) PDMS, PPO

Polyimide (PI) (siehe Abbildung 16) haben ein großes Potential im Bereich der Membrangasseparation. Die Trennleistung hinsichtlich Permeabilität und Selektivität ist anderen Polymeren, wie beispielsweise PSU, deutlich überlegen. Aus diesem Grund findet sich ein breites Anwendungsspektrum im Bereich Sauerstoff- und Stickstoff-Separation aus Luft, Wasserstoffabtrennung sowie Reinigung von Erdgas. Ein großes Interesse an diesen Polymeren hat man auch im Bereich der universitären und industriellen Forschung auf Grund der guten Möglichkeiten an gezielten Änderungen der chemischen Struktur, wodurch sich Verbesserungen im Bereich der Gaspermeationseigenschaften ergeben [37].

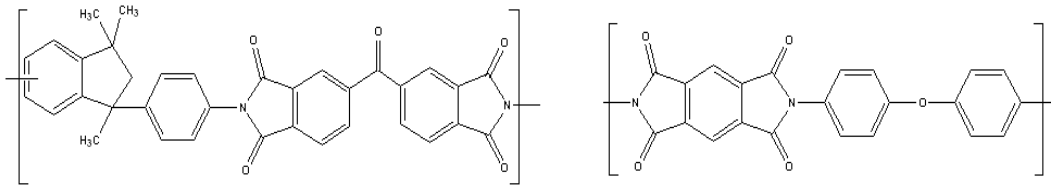


Abbildung 16: zwei PI, (v.l.n.r.) Matrimid und Kapton

Polyamid-imide (PAI) (siehe Abbildung 17) zeichnen sich durch ihre gute Beständigkeit gegenüber thermischer und mechanischer Belastung aus. Zwar besitzen diese Polymere keine herausragenden Gaspermeabilitäten, die sie als Membranmaterialien für Gastrennung besonders interessant machen würden, allerdings haben sie den Vorteil, dass die Möglichkeit besteht, durch Mischung mit anderen Polymeren (beispielsweise PI) die Anfälligkeit der Membranen gegenüber Plastifizierungseffekten zu verringern [38].

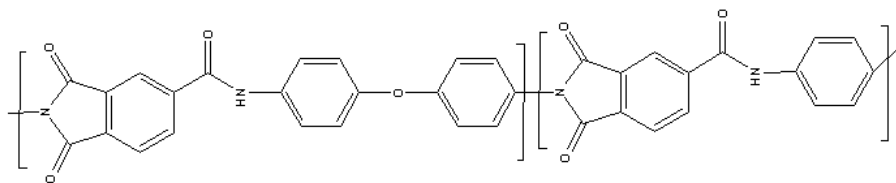


Abbildung 17: PAI Torlon

Polyetherimide (PEI) (siehe Abbildung 18) sind *glasartige* Polymere mit einem T_g von ca. 217°C. Das Polymer zeichnet sich durch eine hohe Selektivität gegenüber dem Gaspaar He/N₂ aus. Polyetherimide besitzen selbst bei Temperaturen über 200°C eine hohe mechanische Stabilität, weshalb sie von großem Interesse für Stützstrukturen von Kompositmembranen sind. Der hauptsächliche Einsatz dieses Polymers bleibt jedoch auf poröse Membranen im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration begrenzt [13,37].

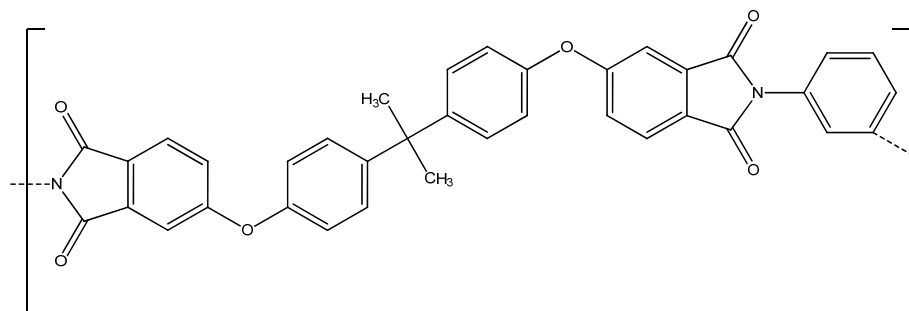


Abbildung 18: PEI

Polysulfone (PSU) (siehe Abbildung 19) (T_g ca. 190°C) eignen sich auf Grund ihrer hohen Permeabilitäten und Selektivitäten für die verschiedensten Anwendungen im Bereich der Gasseparation. Kommerziell erfolgreich und deshalb erwähnenswert ist die PSU Bisphenol A Struktur. Dieses Polymer eignet sich im Besonderen auf Grund der ausgezeichneten Trennleistung für die Gasgemische O_2/N_2 und CO_2/CH_4 [37].

Polyetheretherketone (PEEK) (siehe Abbildung 19) zeichnen sich durch eine hohe Temperatur- und Chemikalien-Beständigkeit aus. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von der Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus Erdgas- oder Produktgasströmen über die Abtrennung von Wasserdampf aus Gasströmen und die Anreicherung von O_2 in Luft bis zur Rückgewinnung von H_2 aus Gasgemischen [39].

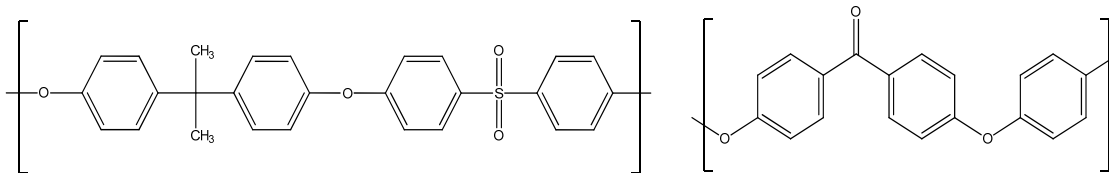


Abbildung 19: (v.l.n.r.) PSU und PEEK

4. Membranmaterialien

4.1. Auswahl der geeigneten Membranen

Zu Beginn der Masterarbeit galt es, die zu erwartenden Reaktionsbedingungen und Feedgaszusammensetzungen im Membranreaktor bei den Überlegungen zur Auswahl der Membranmaterialien zu berücksichtigen.

Das Produktgas eines Algenphotobioreaktors, das in weiterer Folge im Membranreaktor aufgearbeitet werden soll, verlässt ihn bei milden Bedingungen. Dies ist leicht verständlich, da die Gasproduktion mittels Algenkulturen eine, im Vergleich zu nichtbiologischen Anwendungen, langsame Produktionsrate ($< 6 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1} - \text{H}_2$) [15] besitzt und somit die Entstehung eines hohen Gasdrucks ausgeschlossen werden kann. Die Algenkultur wird im wässrigen Medium gezüchtet und besitzt ideale Produktionsraten bei einer Temperatur von ca. 28°C [15].

Ein wesentlicher Faktor bei der Auswahl der geeigneten Materialien ist somit die Temperatur. Polymerische Membranen arbeiten bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$, wohingegen alternative Materialien deutlich höhere Arbeitstemperaturen benötigen (Metallische Membranen $300 - 600^\circ\text{C}$, keramische und Zeolith-Membranen $600 - 900^\circ\text{C}$, Carbon-Membranen $500 - 900^\circ\text{C}$). Diese deutlich höheren Temperaturen würden einen enormen zusätzlichen Energiebedarf bedeuten, der sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Membrantrennverfahrens auswirken würde.

Bezüglich des Drucks ist zu beachten, dass das Produktgas den Photobioalgenreaktor mit annähernd Atmosphärendruck verlässt. Deshalb ist für den Einsatz des Membrantrennverfahrens in jedem Fall eine Druckerhöhung mittels Kompressor notwendig, um einen ausreichenden Gasfluss zu ermöglichen. Da der Druck also ohnehin erhöht werden muss, kann er auf die Bedingungen des Membranreaktors hinsichtlich mechanischer Stabilität und Gasfluss abgestimmt werden.

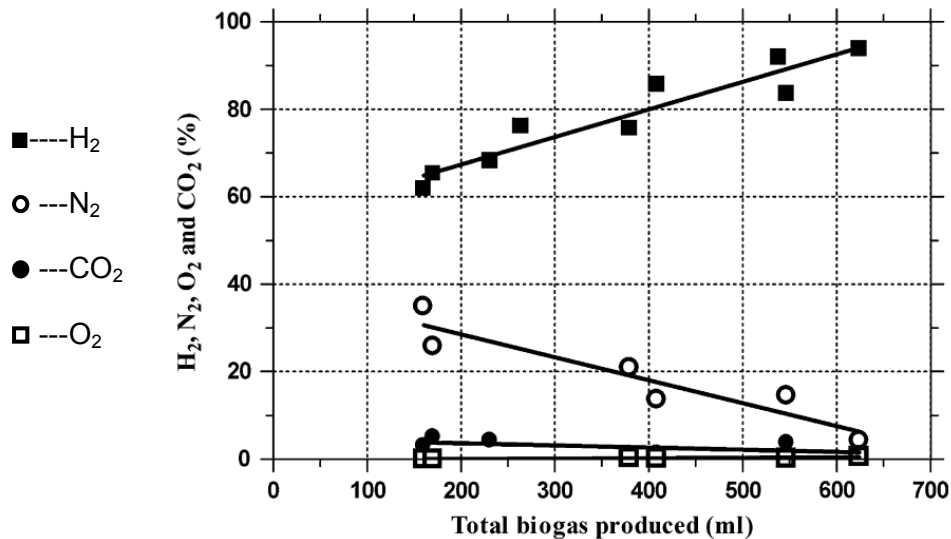


Abbildung 20: Produktgaszusammensetzung einer Algenbiogasanlage [15]

Unter optimalen Produktionsbedingungen wird, basierend auf Literaturdaten [15], von einer Produktgaszusammensetzung ausgegangen, wie sie in Abbildung 20 zu sehen ist, ausgegangen. Als Hauptanteil befindet sich darin $H_2 > 50\%$ und als Nebenbestandteil $N_2 < 25\%$. Aus diesem Grund wurden Membranmaterialien ausgewählt, die eine hohe H_2/N_2 -Selektivität aufweisen. Hierfür eignen sich dichte glasartige Polymere.

Ein Problem dieser Polymere ist die chemische Beständigkeit gegenüber H_2S , HCl und SO_x , die zu Degradation, dem sogenannten Fouling, führen kann. Ein Verlust der Permeabilität und Selektivität wäre die Folge. Die verwendete Literatur und die bisher erzielten Analyseergebnisse zeigen jedoch, dass mit der Anwesenheit eines dieser Komponenten nicht zu rechnen ist. Sehr wohl ist jedoch mit geringen Mengen an CO_2 ($< 5\%$) zu rechnen (siehe Abbildung 20). CO_2 führt bei polymerischen Membranen zu Quellungs- und Plastifizierungseffekten, die einen Selektivitätsverlust nach sich ziehen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des CO_2 näher untersucht (siehe Kapitel 6.2.9.).

Nach der Auswahl der geeigneten polymerischen Membranmaterialien, unter Berücksichtigung der besprochenen Anforderungen, wurden folgende Samples angefordert

- industriell gefertigte Polymerfolien
- Polymerrohstoffe in Pulver und Granulatform

Die in Tabelle 2 angeführten Materialien wurden vermessen:

Tabelle 2: Übersicht der vermessenen Membranmaterialien

Produktbezeichnung	Polymer	Form	Hersteller
Matrimid 5218	PI	Pulver	Huntsman
Torlon 4000TF	PAI	Pulver	Solvay
Udel P1700	PSU	Granulat	Solvay
Kapton 200 HN	PI	Polymerfilm	duPont
Lite U	PSU	Polymerfilm	Lipp Terler
Lite I	PEI	Polymerfilm	Lipp Terler
Lite TK	PEEK	Polymerfilm	Lipp Terler

4.2. Herstellung der Membranen

Für die Herstellung der Membranen aus den Polymeren wurden folgende Methoden angewendet:

- Lösungsmittelverdampfungsmethode
- Filmziehmethode

4.2.1. *Vorbehandlung der Polymere*

Die Polymere und Lösungsmittel wurden keiner speziellen Vorbehandlung unterzogen, sondern direkt aus den verwendeten Transportgefäßen eingewogen. Für die beiden angewandten Herstellungsmethoden wurden die Pulver und Granulate zu Beginn in geringer Konzentration (~10%) in geeignetem Lösungsmittel gelöst und durch Ruhenlassen von Luftblasen befreit.

Als Lösungsmittel dienten THF oder DMF der Fa. „Sigma-Aldrich“.

4.2.2. *Nachbehandlung der Polymerfilme*

Nach dem Ablösen von der Glasplatte bzw. der Entnahme aus den Petrischalen wurden die Polymerfilme trockengetupft und zwischen Zellstoff gelegt. Anschließend wurden sie für mindestens 20 Stunden bei 150°C im Ofen getrocknet.

Für das Vermessen der Membranen wurden die Filme auf ein Filterpapier (589 Schwarzband) gelegt und mit einem Stanzeisen mit dem Durchmesser von $d = 2,4$ cm ausgestanzt.

Die Dicke der Membrane wurde vor und nach der Messung mit dem Dickemessgerät „N02109S-10“ der Fa. „Mitutoyo“ mit einer Genauigkeit von 1 μm bestimmt. Es wurden 9 Messpunkte ermittelt und der Mittelwert errechnet (siehe Abbildung 21).

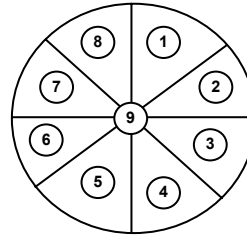


Abbildung 21: Messpunkte der Dickebestimmung

4.2.3. Lösungsmittelverdampfungsmethode

Die Methode des Lösungsmittelverdampfens wurde, in Anlehnung an die Dissertation „Thermische Alterung von 6FDA-Polyimiden“ von *Wieneke* [7], durchgeführt und erwies sich dabei als eine einfache und zeitsparende Herstellungsart für dünne und porenfreie Membranen.

Die Polymere werden in dem leichtflüchtigen Lösungsmittel THF gelöst und mit einer Spritze in eine Petrischale dosiert. Ein großer THF-Dampfraum über der Lösung und ein geringer Austausch mit der umgebenden Luft garantieren ein langsames und kontinuierliches Verdampfen des Lösungsmittels. Dies dauert zwischen 20 bis 24 Stunden und gewährt eine gleichmäßige dichte Membranoberfläche. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt eine durchsichtige Membran in der Petrischale. Diese kann durch Überschichten mit H_2O leicht aus der Schale gelöst werden.

Es gelang dünne Folien herzustellen, die eine Dicke zwischen 10 μm bis 50 μm aufwiesen. Dabei traten jedoch einige Probleme auf:

1. An der Oberfläche fanden sich Einschlüsse von Verunreinigungen. Diese waren meist Staub und nicht näher definierte Partikel. An diesen Stellen wiesen die Membranen verursacht durch die Kapillarkräfte wesentlich größere Dicken auf, wodurch ein negativer Einfluss auf die Permeabilität zu erwarten wäre.

Es wurde versucht durch Filtrieren (PTFE Einweg-Spritzenfilter, hydrophob $d = 30 \text{ mm}$ Porengröße 1,0 μm , Fa. Carl Roth) der Polymerlösungen mögliche Verunreinigen des Polymers zu beseitigen. Des Weiteren wurde durch das Abdecken der Petrischalen mit Trichtern und Filterpapier, sowie der Durchführung des Abdampfens im Exsikkator versucht die Verunreinigung der Membranen mit Staub zu verhindern.

Beide Maßnahmen zeigten keine Verbesserung hinsichtlich der Qualität der Membranoberfläche.

2. Die Membranen wiesen eine starke Variation hinsichtlich ihrer Dicken auf. In der Regel schwankten die Dicken innerhalb einer hergestellten Polymerfolie zwischen 5 μm und 25 μm . Ursache dafür waren die Unebenheiten der Petrischalen. Diese übertrugen sich auf die Dicken der Membranen.
3. Einige hergestellte Membranen trübten sich nach dem Kontakt mit Luft. Manche nur an einigen Stellen, manche vollständig. Dieses Phänomen zeigte sich bei den hergestellten PSU-Folien besonders stark. Eine Ursache oder eine Lösung für das Problem, durch geänderte Abdampfbedingungen, konnte nicht gefunden werden.
4. Die Reproduzierbarkeit der Membranherstellung zeigte hinsichtlich der Membrandicken eine starke Streuung (bis zu 50 μm Dickenunterschied). Variationen der Polymerlösungskonzentrationen, sowie der Dosierung der Volumina konnte nicht in Zusammenhang mit den hergestellten Dicken gesetzt werden. So ergaben beispielsweise Lösungen mit geringeren Konzentrationen (1,0%) manchmal dickere, manchmal dünnere Folien als deren Pendant mit 1,5% Polymerkonzentration. Dieses Phänomen zeigte sich auch bei unterschiedlichen Dosierungen (0,1 g/cm^2 bis 0,4 g/cm^2) der Polymerlösung in den Petrischalen.

Durch Variation der Abdampfbedingungen sowie Änderung des Drucks und der Temperatur, wurde versucht die Streuung der Dicken zu verringern und beeinflussen zu können. Die geänderten Parameter konnten jedoch nicht in Zusammenhang mit den erzielten Membrandicken oder deren Streuung gesetzt werden.

Die Membranen, die durch die oben beschriebene Abdampfmethode hergestellt wurden, erzielten schließlich auch bei den Messungen keine verwertbaren Ergebnisse. Die Permeabilitäten, verglichen mit Literaturwerten und mit den Membranen der Filmziehmethode, waren zum Teil deutlich geringer und wiesen eine starke Streuung auf.

4.2.4. *Filmziehmethode*

Die Polymerlösungen wurden mit dem Rakelmesser „elcometer 3580“ mit einer Rakelmesseröffnung von 250 μm auf eine Glasplatte aufgebracht. Der Membranfilm wurde anschließend mit dem „automatic Film Applicator elcometer 4340“ ausgezogen. Danach wurde eine Abdeckung auf den Film gestülpt, um diesen vor Staub zu schützen. Das abdampfende Lösungsmittel wurde mittels einer schwachen Absaugung entfernt.

Bei dem Lösungsmittel THF wurde der Film bei Raumtemperatur gezogen. Die Polymerlösungen in DMF wurden bei 75 $^{\circ}\text{C}$ bis 80 $^{\circ}\text{C}$ aufgetragen.

Nach 10 bis 15 Minuten waren Großteile des Lösungsmittels abgedampft und ein fester Polymerfilm war sichtbar. Die Filme verblieben mindestens weitere 20 Stunden auf der Glasplatte, um ein vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten. Danach wurde der Film von der Platte gelöst, indem man die Ränder mit H₂O bedeckte. Nach einiger Zeit unterspülte das Wasser den Film und dieser konnte von der Platte gehoben werden. Man erhielt dadurch Filme in etwa der Größe 20x15 cm.

Die hergestellten Polymerfilme wiesen eine durchgehend saubere Oberfläche auf, deren Dicke innerhalb einer Folie eine sehr geringe Streuung von ca. 1,5 bis 3 µm, dies entspricht einer Abweichung von ca. 7 bis 15 %, aufwiesen.

Die hervorragende Güte der Membranen mit Hilfe der Filmziehmethode bestätigte sich auch in den Permeationsmessungen hinsichtlich Trennleistung und Reproduzierbarkeit.

4.3. Zusammenfassung des Kapitels Membranmaterialien

Es wurden Membranen mit

- der Lösungsmittelverdampfungsmethode und
- der Filmziehmethode

hergestellt.

Die Membranen, die mit Hilfe Lösungsmittelverdampfungsmethode gewonnen wurden, konnten den gesteckten Zielen hinsichtlich Streuung der Dicke und Oberflächenbeschaffenheit nicht entsprechen. Dies zeigte sich auch beim Einsatz dieser Membranen im Versuchsreaktor. Um die genannten Anforderungen zu erfüllen, wäre es notwendig geeignete Schalen mit ausreichend planaren Böden anfertigen zu lassen. Zusätzlich müsste man die Abdampfbedingungen variieren können, weshalb dies idealerweise unter Schutzgas mit regelbarer Temperatur und variablen Druck erfolgen sollte. Dieser apparative Aufwand stand für diese Arbeit nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Permeationsmessungen auf diese Herstellungsmethode verzichtet.

Die Membranen der Filmziehmethode erzielten sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Dickeverteilung und Reproduzierbarkeit. Diese Methode wurde deshalb auch für die zahlreichen Messungen verwendet.

Es zeigte sich, dass bei der Herstellung und bei der Nachbehandlung die folgenden Punkte entscheidende Faktoren waren, um hochwertige Membranen zu erhalten:

- Die Polymerlösung muss luftblasenfrei sein und beim Auftragen auf die Filmziehapparatur muss das Einbringen von Luftblasen vermieden werden. Dies führt zu einem großen defektfreien Bereich der Folien.

- Ein Zusammenrollen oder Aneinanderhaften des Films muss ausgeschlossen werden, da dadurch Risse oder Kanten in dem Film entstehen können. Deshalb wird der Polymerfilm nach dem Ablösen rasch zwischen Zellstoff gelegt. Im Idealfall erfolgt dies unter einer sanften Streckspannung des Films und anschließend unter leichter Beschwerung des Zellstoffs.

- Vor einer Messung muss die Membran im Ofen getrocknet werden. Ohne diesen Trocknungsschritt kann es zu einer Abnahme der Permeabilität kommen. Dieses Phänomen ist reversibel und ein nachträgliches Trocknen führt schließlich wieder zu Permeabilitäten im gewohnten Bereich. Auf eine ausführliche Beschreibung des angesprochenen Phänomens wird in Kapitel 6.2.8. näher eingegangen. Ursache dafür ist vermutlich die Wasseraufnahme des Polymerfilms aus der Umgebungsluft und einem daraus resultierendem Permeabilitätsverlust.

5. Versuchsanlage

Für die Charakterisierung der polymerischen Membranen wurde eine Versuchsanlage geplant, in der ein Membranversuchsreaktor eingebaut werden konnte. Der Teststand beinhaltete die Zufuhr und Dosierung der Testgase, den Testreaktor selbst, die Analytik und Zu- und Ableitungen. Bei dieser Planung der Versuchsanlage und des Versuchsreaktors wurden folgende Anforderungen bei den Überlegungen berücksichtigt:

- Die Steuerung der Anlage muss automatisiert erfolgen können. Nur so ist es möglich verschiedene Messungen, die meist 20 Stunden dauern, durchzuführen.
- Der Reaktorquerschnitt musste so ausgelegt werden, dass Membranen mit einer möglichst großen Oberfläche eingebaut werden können, um einen großen Gasfluss zu ermöglichen. Eine Limitierung der Größe der Membranfläche ergab sich bei der Herstellung der Membranen. Nur ein Teil der hergestellten Folie besaß eine ausreichende Homogenität, welche für den Einbau im Reaktor notwendig war. Der Rest des Polymers musste verworfen werden.
- Die Gaszufuhr und Abfuhr im Testreaktor muss so gewählt werden, dass Gasträume ausgeschlossen sind.
- Der Einbau der Membran muss eine stützende Auflage beinhalten, die vor Schädigung schützt, da durch den angelegten Gasdruck eine enorme mechanische Beanspruchung entsteht. Diese Stützstruktur darf selbst keinen Gaswiderstand bieten.
- Die Konstruktion muss gasdicht von $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ bar bis 30 bar sein.

5.1. Steuerungs- und Regelungstechnik

5.1.1. *Anlagensteuerung*

Die Steuerung der Versuchsanlage wird mit einem „Mikroactivity Reference Reactor“ der Firma „PID Engineering & Technology“ durchgeführt (siehe Abbildung 22). Dieser ermöglicht eine vollautomatisierte Durchführung von Messprogrammen mit sich ändernden Gasflüssen, Drücken und Temperaturen. Die Daten werden dabei sekundengenau aufgezeichnet und können somit sehr einfach in die Auswertung miteinbezogen werden.



Abbildung 22: „Mikroactivity Reference Reactor“
der Fa. „PID Engineering & Technology“ [54]

5.1.2. Druckmessung und Druckregelung

Als Druckmesser dienen in den Messanordnungen (siehe Abbildungen 27 und 28):

- Im Reaktorbereich: **P1** - „Drucktransmitter A08“ der Fa. „Sensor-Technik Wiedemann GmbH“ mit einem Messbereich von 0 – 100 bar mit einer Genauigkeit von 0,1 %
- Im Permeatbereich: **P2** - „Baratron 626B12TBE“ der Fa. „MKS Instruments“ mit einem Messbereich von 0,1 – 100 Torr und einer Genauigkeit von ± 0.25 %
- Für die Volumbestimmung der Permeatseite: **P3** - „Cerabar T PMC 131“ der Fa. „Endress und Hauser“ mit einem Messbereich von 0,1 – 6 bar mit einer Genauigkeit von 0,5%

Der Gasdruck der Feedseite wird mit Hilfe des Druckreglers M, einem „micrometric regulating valve“ der Fa. „Hoke“ mit einem Regelbereich von 0 – 100 bar und einer Genauigkeit von 0,1 bar bis 200°C, sowie Gasflussabweichungen von $\leq 5\%$ (siehe Abbildungen 27 und 28) geregelt. Ein auf dem Nadelventil montierter Schrittmotor ermöglicht durch seine Öffnungscharakteristik eine exakte Regelung des Drucks.

5.1.3. Gasdosierung

Die Gasdosierung erfolgt mit thermischen Massendurchflussreglern „EL- flow select“ der Firma „Bronkhorst“.

5.1.4. *Gaszu- und Gasabfuhr*

Die Gaszu- und Gasabfuhr erfolgt mit 1/16“ und 1/8“ Edelstahlrohren mit Dk-Lok Fittings. Als Ventile dienen 2- und 3-Wege-Kugelventile für manuelle Bedienung.

5.1.5. *Vakuumpumpe*

Für die Time-lag-Messungen muss ein stabiles Vakuum im mbar Bereich angelegt werden. Dies erfolgt mit einer Drehschieberpumpe „DC 2.5“ der Firma „Pfeifer“.

5.2. Versuchsstand

In den Abbildungen 23 und 24 ist die Konstruktion des Versuchsstandes sowie des Testreaktors zu sehen. Besonderes Augenmerk wurde bei der Planung auf die Auslegung des Membraninnenraums gelegt.

Dabei wurde berücksichtigt, dass die Membran auf einer stützenden Struktur aufliegen muss, um dem anliegenden Druck (max. 27 bar) der Feedseite standhalten zu können. Diese Struktur durfte der Gaspermeation keinen Widerstand leisten. Dies wurde durch eine hochporöse Metallscheibe der Firma „Mott Corp“ mit einer Strukturfeinheit von 20 µm gewährleistet. Darauf lag ein Stück Filterpapier (589 Schwarzband), das die Membrane vor möglichen Schäden durch die Struktur der porösen Scheibe schützte.

Der Reaktor wurde in einem Druckbereich von $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ bar bis 27 bar betrieben. Um gasdicht zu sein wurde ein Viton O-Ring (Innendurchmesser = 16,5 mm, Schnurstärke = 10 mm) auf die Membran gesetzt. Durch die Auskerbung im Reaktoroberteil (siehe Abbildung 25 bzw. Anhang B Abbildungen 60 und 61) wurde der O-Ring beim Anziehen der vier Fixierschrauben gleichmäßig nach außen gepresst und dichtete dadurch den Reaktor ab.

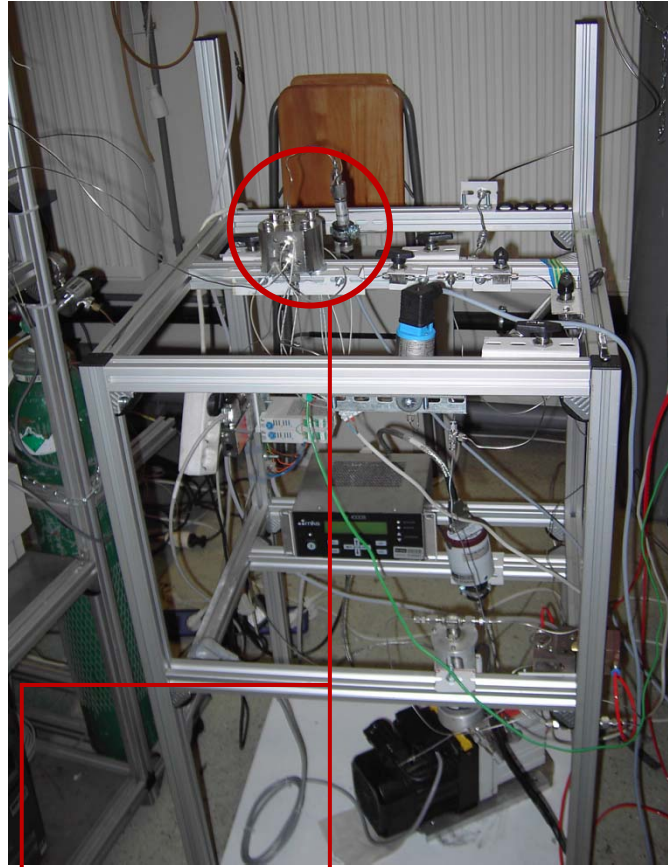


Abbildung 23: Teststand

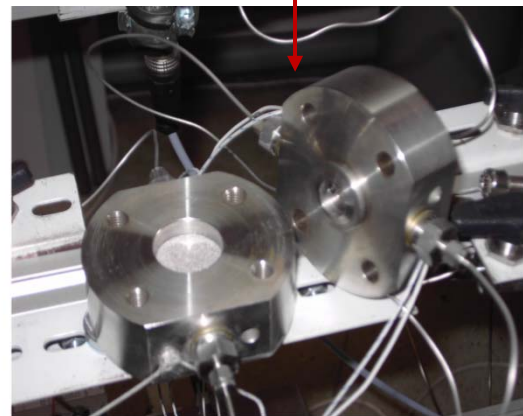
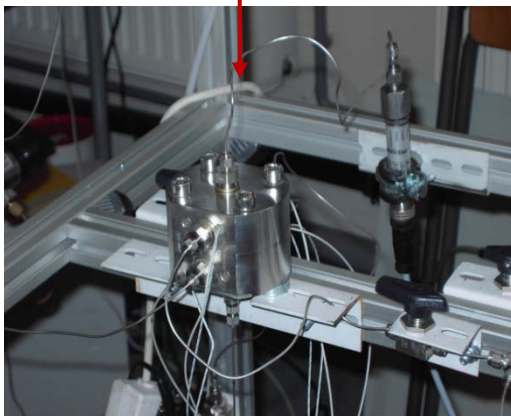


Abbildung 24: Testreaktor in geschlossenem und geöffnetem Zustand

Es zeigte sich, dass es durch den Anpressdruck zu starken Verformungen des O-Rings kam. Durch Temperaturänderungen während den Messungen kam es zu weiteren Verformungen des Dichtrings. Diese Bewegungen führten zu Faltenbildungen und Aufrauungen der Membranen und somit zu einer Schädigung. Aus diesem Grund wurden zwischen die Membran und dem O-Ring ein dünner Teflonring und darauf eine dünne Metallscheibe gelegt. Diese nahmen die mechanischen Beanspruchungen durch den O-Ring auf und schützten die Membran.

Der Teflonring ermöglichte zusätzlich die exakte Bestimmung der aktiven Membranoberfläche, welche für die Auswertung der Permeabilitäten erforderlich ist.

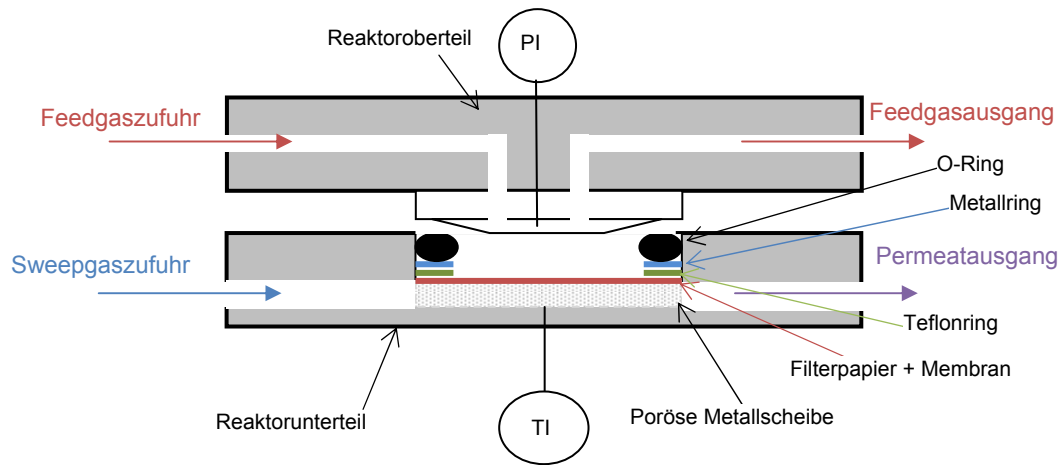


Abbildung 25: schematische Darstellung des Reaktors

Durch eine Bohrung im Oberteil des Reaktors wurde der Druck auf der Feedseite gemessen.

Eine weitere Bohrung im Unterteil ermöglichte die Montage eines Temperaturfühlers, der die Temperatur direkt an der porösen Metallscheibe maß.

Die Positionen der Bohrungen für die Gaszu- und Abfuhr auf der Feedseite und Permeatseite wurde so gewählt, dass es zu einer idealen Durchströmung des Innenraums bei den eingestellten Flüssen kam.

An der Außenseite befanden sich Bohrungen für die Montage von 4 Heizpatronen (maximale Leistung je 80 W), um die Permeationsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchführen zu können.

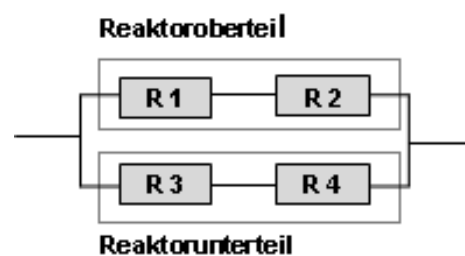


Abbildung 26: Schaltung der Heizpatronen

Die Fertigung des Reaktors wurde von der Zentralwerkstätte der TU Graz aus einem Edelstahlzylinder durchgeführt. (Edelstahl des Typs 1.4571 nach DIN 1013 von der Firma ZULTNER GmbH & Co KG)

5.3. Analytik

5.3.1. *Mikrogaschromatograph*

Für die Analysen der permeatseitigen Gase der Reingas/Gasmischungsmessungen wurde ein „Mikrogaschromatograph 30000“ des Herstellers „Agilent“ eingesetzt. Dieser arbeitete auf Basis eines zweistufigen Säulentrennsystems (dargestellt in Tabelle 3).

Tabelle 3: Säulentrennsystem des Mikrogaschromatograph

Modul	Inlet	Säule (Filmdicke/Innendurchmesser/Länge)	Detektor	Trägergas
A	Backflush	Molsieb: 12.00µm/320.00µm/10m Vorsäule: PLOTU: 30.00µm/320.00µm/3m	TCD	Ar
B	Fixed	PLOTU: 30.00µm/320.00µm/8m	TCD	He

Die verwendete Methode „GR2“ ist im Anhang B Abbildung 70 einzusehen

Der Mikrogaschromatograph wurde zu Beginn der Messserien für den zu erwarteten Konzentrationsbereich kalibriert (siehe Tabelle 4; die genaue Kalibrierung befindet sich im Anhang B Abbildung 72,73,74,75).

Tabelle 4: Kalibrierungsbereich des Mikro-GCs

Gas	Konzentrationsbereich [%]
Wasserstoff	0,1 - 100
Stickstoff	0,1 - 100
Sauerstoff	0,05 - 100
Kohlendioxid	0,05 - 100

5.3.2. *Flowmeter*

Der permeatseitige Gasfluss der Reingas/Gasmischungsmessungen wurde mit einem Durchflussmesser „ADM 2000“ der Firma „Agilent“ mitprotokolliert.

5.4. Reingas- und Gasmischungsmessungen

Eine schematische Darstellung der Apparatur für die durchgeführten Reingas- und Gasmischungsmessungen ist in Abbildung 27 dargestellt.

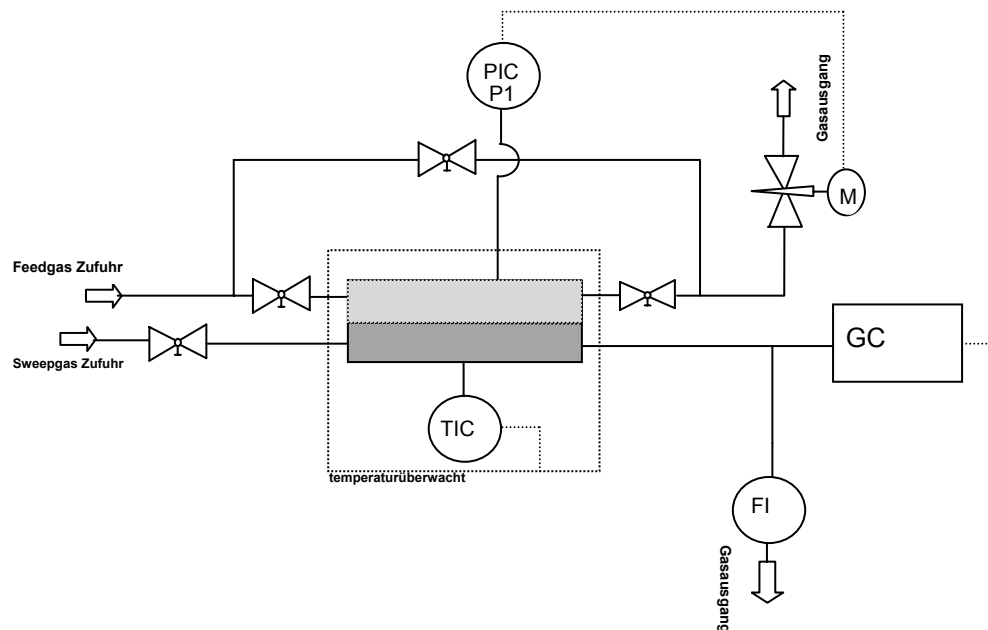


Abbildung 27: Fließbild der Reingas/Gasmischungsmessmethode

Es wurden feedseitig Gesamtdrücke von 5 bar bis 25 bar angelegt. Die einzelnen Schritte der drucksteigernden Stufenprogramme benötigten zwischen 1 bis 3 Stunden. So konnten einerseits genügend Werte im steady-state Zustand aufgenommen werden und andererseits mögliche Langzeiteffekte, wie Beschädigung oder Änderung der Membranmaterialien beobachtet werden.

Der Reaktor wurde während der Messungen auf 30°C temperiert und ermöglichte so den Vergleich der temperaturabhängigen Permeabilitätskoeffizienten.

Der Permeatbereich des Reaktors wurde mit einem konstanten Sweepgasfluss von 2 ml/min durchströmt und sorgte für den Abtransport der permeierenden Gase. Alle 3 Minuten wurde aus diesem Gasstrom eine Probe in den Gaschromatographen gesaugt und analysiert. Mit Hilfe der ermittelten prozentuellen Zusammensetzungen der Gasproben und dem bekannten Gasfluss des Sweepgases, konnte so auf die Gaspermeation in der Membran rückgerechnet werden.

Die Permeabilitätskoeffizienten der Gase wurden nach Gleichung 11 (siehe Kapitel 3.1.4.) berechnet.

Als Sweepgas wurde zu Beginn N_2 eingesetzt. Dieses lieferte eine sehr gute Trennung der Peaks im GC. Da Stickstoff eines der Testgase war, musste jedoch ein zweites Sweepgas gefunden werden. Argon konnte hierfür nicht verwendet werden, da dieses Gas als Trägergas im GC verwendet wurde und somit eine Quantifizierung der Gasproben nicht möglich gewesen wäre. Versuche mit Helium zeigten, dass die Trennleistung zwischen dem Heliumpeak und dem Wasserstoffpeak zu gering war. Dies führte zu einer Verfälschung der H_2 -Konzentrationen. Deshalb wurde O_2 als Sweepgas eingesetzt. Die Trennung der 3 relevanten Peaks H_2 , N_2 und O_2 in Säule 1 war ausreichend und Vergleichsmessungen ergaben eine reproduzierbare Detektion der H_2 -Permeation, unabhängig vom verwendeten Sweepgas N_2 oder O_2 .

5.4.1. Reingasmessungen

Am Beginn der Versuchsreihe standen die Messungen mit Reingasen. Dabei wurde die Permeation der 3 relevanten Gase H_2 , N_2 und CO_2 analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichten, durch Vergleiche mit Literaturwerten der jeweiligen Membranmaterialien, Rückschlüsse auf die Qualität der hergestellten Membranen und der Herstellungsmethoden, sowie des konstruierten Versuchsstandes. Außerdem konnten Vergleiche zwischen den zur Verfügung stehenden verschiedenen Polymerrohstoffen und fertigen Polymerfolien angestellt werden. Zu guter Letzt konnte damit eine Auswahl an Membranmaterialien getroffen werden, die für die weiteren Untersuchungen verwendet werden.

5.4.2. Gasmischungsmessungen

Bei den Durchführungen der Gasmischungsmessungen wurde das feedseitige H_2 -Gas mit den Gasen N_2 und CO_2 in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen gemischt. Die Konzentrationsbereiche wurden auf Grund der Angaben aus der in Kapitel 4.1. erwähnten Literatur [15] gewählt, welche den zeitlichen Konzentrationsverlauf des Algenproduktgases thematisiert. Diese Messungen sind deutlich näher am Realverhalten eines Membranreaktors als die Reingasmessungen, da im Betrieb das Feedgas stets aus einem Gasgemisch besteht aus dem eine Komponente abzutrennen ist. Die Messung der H_2 -Permeabilität lieferte Informationen über die Wechselwirkungen der beiden Konkurrenzgase mit Wasserstoff und deren Auswirkungen auf die H_2 -Abtrennung. Dies ermöglicht Ausaugen über maximal zu erreichende Trennleistungen einer Membran bei bekannter Feedgaszusammensetzung zu treffen.

5.4.3. *Schlüsse aus den Reingas/Gasmischungsmessungen*

Bei den Messungen zeigte sich, dass die Versuchsanlage der Reingas- und Gasmischungsmessungen nicht für die Messung der N_2 -Permeabilitäten geeignet war. Der Grund dafür ist die geringe Gaspermeation des Stickstoffs durch die eingesetzten Materialien. Durch den geringen Permeatstrom konnte mit dem Gaschromatographen selbst bei hohen Druckdifferenzen die Stickstoffkonzentration des Permeatstroms nicht quantifiziert werden.

Mit Hilfe einer größeren aktiven Membranfläche und damit einem größeren Testreaktor wäre es möglich, die N_2 -Konzentration im Permeat zu erhöhen. Allerdings müsste die Membranfläche um rund einen Faktor 10 vergrößert werden, um den N_2 -Permeatstrom gut detektieren zu können. Diese große Membranoberfläche erfordert jedoch eine sehr gute homogene Membranqualität, welche bei der Planung des Reaktors noch nicht erzielbar war. Alternativ könnte auch eine Analytik mit einem sensitiveren Detektor für N_2 -Konzentrationen eingesetzt werden.

5.5. Time-Lag-Messungen

Die Time-Lag-Methode ist eine häufig eingesetzte Messmethode zur Bestimmung von Gaspermeationen. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber der Reingas/Gasmischungsmessungen liegt dabei in der deutlich verbesserten Sensitivität der Bestimmung der Permeabilitätskoeffizienten und der kürzeren Messzeit. Ein Nachteil dieser Methode ist der größere apparative Aufwand und die geringere Automatisierbarkeit der Messkonstruktion.

Mit Hilfe der Time-Lag-Messungen konnten die Permeabilitätskoeffizienten für alle drei Testgase bestimmt werden. Dies ermöglichte auch eine Verifizierung der bereits ermittelten Permeabilitäten der Gase H_2 und CO_2 aus der Reingasmessung. Ein Fließbild für die Time-Lag-Messungen ist in Abbildung 28 zu sehen.

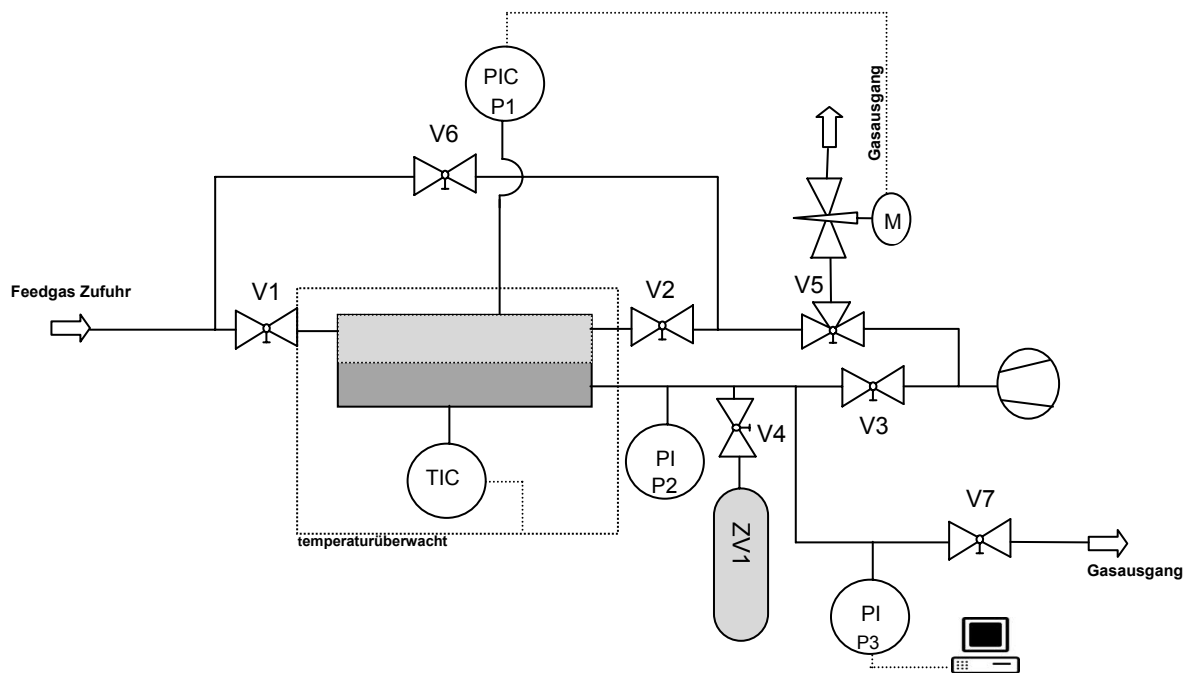


Abbildung 28: Fließbild der Time-Lag-Messmethode

Für den Start einer Time-lag-Messung wurde wie folgt vorgegangen:

- I. Zu Beginn wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 20°C temperiert.
- II. Es wurden die Ventile V1 und V7 geschlossen und der Feed- und Permeat-Bereich der Versuchsanlage mit Hilfe der Vakuumpumpe evakuiert. Dabei wurde ein Unterdruck von ca. 1,5 Torr (= 200 Pa = 2 mbar) erreicht.
- III. Anschließend wurde das Ventil V2 geschlossen und mit Hilfe des 3-Wegeventils V5 der Feedbereich vom Permeatbereich getrennt.
- IV. Durch Schließen des Ventils V3 wurde die Vakuumpumpe vom System getrennt.
- V. Abschließend wurden die Ventile V1 und V2 zeitgleich geöffnet und das Testgas strömte mit dem eingestellten Druck über die Membran.

Für die Messung wurde die Änderung des Permeatdrucks über die Zeit bis zu einem Druck von ca. 25 Torr aufgezeichnet.

Der zeitliche Druckverlauf gliedert sich in 2 Bereiche - einen instationären Zustand und einen stationären Zustand (siehe Abbildung 29). Ein Beispiel zur Auswertung der Ergebnisse der Time-Lag-Methode wird untenstehend gegeben.

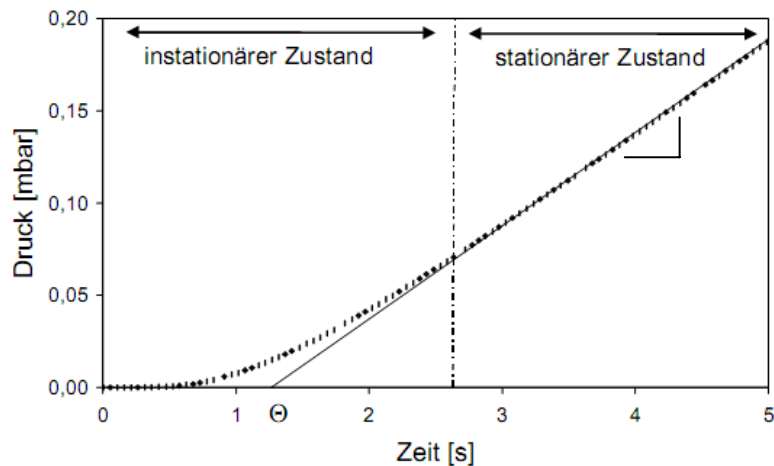


Abbildung 29: Druckanstiegskurve der Permeatseite einer Time-Lag-Messung [2]

Mit Hilfe der Steigung des linearen Druckanstiegs im stationären Bereich und folgender Formel kann der Permeabilitätskoeffizient P_i berechnet werden:

$$P_i = \frac{V_{\text{sys}} \cdot k \cdot T_{\text{norm}} \cdot d}{T_{\text{sys}} \cdot p_{\text{norm}} \cdot A \cdot (p_F - p_P) \cdot 10^{-11}} \quad \text{Gl.: 14}$$

$P_i \dots$	Permeabilitätskoeffizient [barrer]
$V_{\text{sys}} \dots$	Permeatvolumen = 16,39 [ml]
$k \dots$	Steigung der Geraden [torr s ⁻¹]
$T_{\text{norm}} \dots$	Normtemperatur = 298,15 [K]
$d \dots$	Membrandicke [cm]
$T_{\text{sys}} \dots$	Systemtemperatur = 293,15 [K]
$p_{\text{norm}} \dots$	Normdruck = 760 [torr]
$A \dots$	Membranfläche [cm ²]
$p_F \dots$	Feeddruck [torr]
$p_P \dots$	Permeatdruck [torr]

Für die Auswertung der Permeabilitätskoeffizienten gibt es drei Punkte zu beachten:

- Um die Undichtheit des Systems zu berücksichtigen muss vor den Messungen eine Korrekturkurve zur Bestimmung der Leckrate aufgenommen werden. Die Vorgehensweise ist ident mit der Durchführung einer Messung, allerdings wird die Feedseite mit nicht-permeierendem Argon gefüllt. Der Steigung der Korrektur wird von der Steigung der Messgeraden abgezogen.
- Für die Berechnung der Permeabilitätskoeffizienten ist die Quantifizierung des Volumens der Permeatseite notwendig.

Dies erfolgte, indem zuerst das Volumen des Zusatzvolumens ZV1 (siehe Abbildung 28) inklusive des Absperrventils V4 durch Befüllen mit Isopropanol gravimetrisch bestimmt wurde. Das Permeatvolumen inklusive des

angeschlossenen Zusatzvolumen ZV1 wurde danach auf Unterdruck p_1 gebracht. Durch Schließen des Ventils V4 wurde das Zusatzvolumen ZV1 vom Permeatbereich getrennt. Danach wurde der Permeatbereich wieder auf Atmosphärendruck p_2 gebracht. Nach dem erneuten Öffnen des Ventils V4 stellte sich im System ein Druck p_3 ein, der mit Hilfe des Drucksensors P2 gemessen wurde.

Das Permeatvolumen V_P wurde mit folgender Formel berechnet:

$$p_2 * V_{\text{Sys}} + p_1 * ZV1 = p_3 * (V_{\text{Sys}} + ZV1) \quad \text{Gl.: 15}$$

p_1 ... Druck nach dem Evakuieren = 0,01 [bar]
 p_2 ... Atmosphärendruck = 1 [bar]
 p_3 ... sich eingestellter Systemdruck = 0,4 [bar]
 V_{Sys} ... Permeatvolumen = 16,39 [ml]
 $ZV1$... Zusatzvolumen = 25,47[ml]

- Je nach Permeabilität des Testgases erfolgte die Messung mit oder ohne das Zusatzvolumens ZV1. H_2 und CO_2 als stark permeierende Gase wurde mit, N_2 ohne das Zusatzvolumen gemessen. Auf diese Weise konnte die Zeitauflösung des Druckanstiegs entsprechend den Permeationsraten eingestellt werden.

Die Extrapolation des linearen Druckanstiegs und Schnittpunkt mit der Zeitachse (siehe Abbildung 29) liefert den Wert für den time-lag θ . Mit Hilfe der Formeln 16 und 17 können der Diffusionskoeffizient und der Löslichkeitskoeffizient berechnet werden.
 [2]

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \quad \text{Gl.: 16}$$

$$P = S \times D \quad \text{Gl.: 17}$$

P ... Permeabilität [Barrer]
 d ... Membrandicke [cm]
 θ ... time-lag [s]
 D ... Diffusionskoeffizient [$cm^2 s^{-1}$]
 S ... Löslichkeitskoeffizient [$cm^3 bar^{-1} (cm^3)^{-1}$]

5.6. Zusammenfassung

Es kamen 2 verschiedene Messmethoden zur Anwendung:

- Time-lag-Messung
- Reingas/Gasmischungsmessung

Die Time-lag-Messungen waren notwendig, um die niedrigen Permeabilitätskoeffizienten der Membranen zu bestimmen. Zusätzlich erlaubte sie eine Verifizierung der Ergebnisse der Reingas/Gasmischungsmessung. Dabei zeigten sich jedoch auch die Nachteile der Time-lag-Messung. Für eine einzelne Messung ist ein verhältnismäßig großer zeitlicher Aufwand notwendig. Dies wird durch die langen Absaugzeiten der Vakuumpumpe und die Notwendigkeit der manuellen Bedienung der Absperrventile verursacht. Außerdem ist ein hoher apparativer Aufwand für die Konstruktion des Systems im Vakuumbereich notwendig.

Um zusätzlich eine Auswertung des Lag-Bereichs (siehe Abbildung 28) durchführen zu können und somit Rückschlüsse auf die Diffusivität und Löslichkeiten der Gase in den Membranen zu ermöglichen wäre Verfeinerung der Konstruktion notwendig:

- Die Kugelventile müssen durch automatisch steuerbare Magnetventile ersetzt werden, um ein zeitgleiches Schalten der Ventile im Bruchteil einer Sekunden zu ermöglichen.
- Die Auswertung des nichtlinearen Bereichs setzt geringe Drücke von < 1 Torr voraus. Um dies zu erreichen, wäre die Verwendung eines zweistufigen Vakuumpumpensystems notwendig.
- Um signifikanten Messwerte im Druckbereich < 1 Torr messen zu können, ist eine geringer Leckrate des Systems Voraussetzung. Hierzu müsste eine Neuverrohrung des Prüfstandes erfolgen und die Verbindungen so wenig wie möglich bewegt werden.

Die obigen Punkte standen für diese Arbeit nicht zur Verfügung, weshalb auf die Auswertung des Lag-Bereiches verzichtet werden musste.

Die Reingas/Gasmischungsmessung ermöglichte die Messung der Permeabilitäten der Reingase als auch den Einfluss von Gasgemischen auf die Trennleistung der Membranen. Auf Grund der langen Messzeiten ermöglichte diese Messmethode auch die Untersuchung von Phänomenen die bei den Time-lag-Messungen nicht zum Tragen kommen. Dazu zählen die Konditionierung der Membranen und der Einfluss der CO₂-Plastifizierung auf die Trennleistung.

6. Charakterisierung der Membranen

Es wurden Reingasmessungen zum Permeationsverhalten an verschiedenen Membranmaterialien mit den Gasen H_2 , N_2 und CO_2 durchgeführt. Hierzu wurde der auf $30^\circ C$ temperierte Reaktor mit einem konstanten Feedgasfluss und bei konstantem Feeddruck durchspült. Der Druck wurde stufenweise von 5 bis 25 bar erhöht. Das permeierende Gas wurde von einem Sweepgas (O_2) aus dem Permeatbereich des Reaktors gespült. Aus diesem Gasstrom wurden Gasproben entnommen und mittel GC analysiert. Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse und der daraus ermittelten Permeabilitätskoeffizienten ist es möglich Aussagen über folgende Punkte zu tätigen:

- Beurteilung des Reaktorteststands
- Beurteilung der hergestellten Membranen, sowie der Herstellungsmethode
- Ermittlung der idealen Selektivitäten und Beurteilung der Trenneigenschaften der Membranmaterialien

6.1. Versuchsdurchführung

Ein Beispiel eines durchgeführten Versuches ist in den Abbildungen 30, 31 und 32 dargestellt. Abbildung 30 zeigt die Zunahme der %-Volumenanteile der Testgase H_2 und CO_2 im Permeat auf Grund der Drucksteigerung des Feeds. Der %-Volumenanteil des Sweepgases O_2 nimmt im Gegenzug im gleichen Maße ab. Abbildung 31 stellt die Druckstufen des Feeds, sowie die konstante Reaktortemperatur dar. Abbildung 32 zeigt die konstanten Feedgasflüsse von 200 ml/min der Testgase H_2 und CO_2 sowie des Edelgases Ar zur Spülung.

Vor einer Messung wurde der Reaktor auf Gasdichtheit und die Membran auf Defektfreiheit überprüft. Hierzu wurde die Membran mit einem nicht permeierenden Gas (Ar) kontaktiert. Die Messung konnte gestartet werden, wenn kein Gasfluss mit Hilfe des Flowmeters auf der Permeatseite detektiert werden konnte. Als Sweepgas auf der Permeatseite wurde O_2 verwendet.

Tabelle 5: Exemplarischer Versuchsablauf einer PSU Reingasmessung

Vergangene Zeit [min]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	H ₂ -Fluss [ml/min]	CO ₂ -Fluss [ml/min]	Ar-Fluss [ml/min]
0	1	30	-	-	200
30	5	30	200	-	-
90	10	30	200	-	-
150	15	30	200	-	-
210	20	30	200	-	-
270	25	30	200	-	-
330	1	30	-	-	200
360	5	30	200	-	-
420	10	30	200	-	-
480	15	30	200	-	-
540	20	30	200	-	-
600	25	30	200	-	-
660	1	30	-	-	200
690	5	30	-	200	-
750	10	30	-	200	-
810	15	30	-	200	-
870	20	30	-	200	-
930	25	30	-	200	-
990	1	30	-	-	200
1080	5	30	-	200	-
1140	10	30	-	200	-
1200	15	30	-	200	-
1260	20	30	-	200	-
1320	25	30	-	200	-

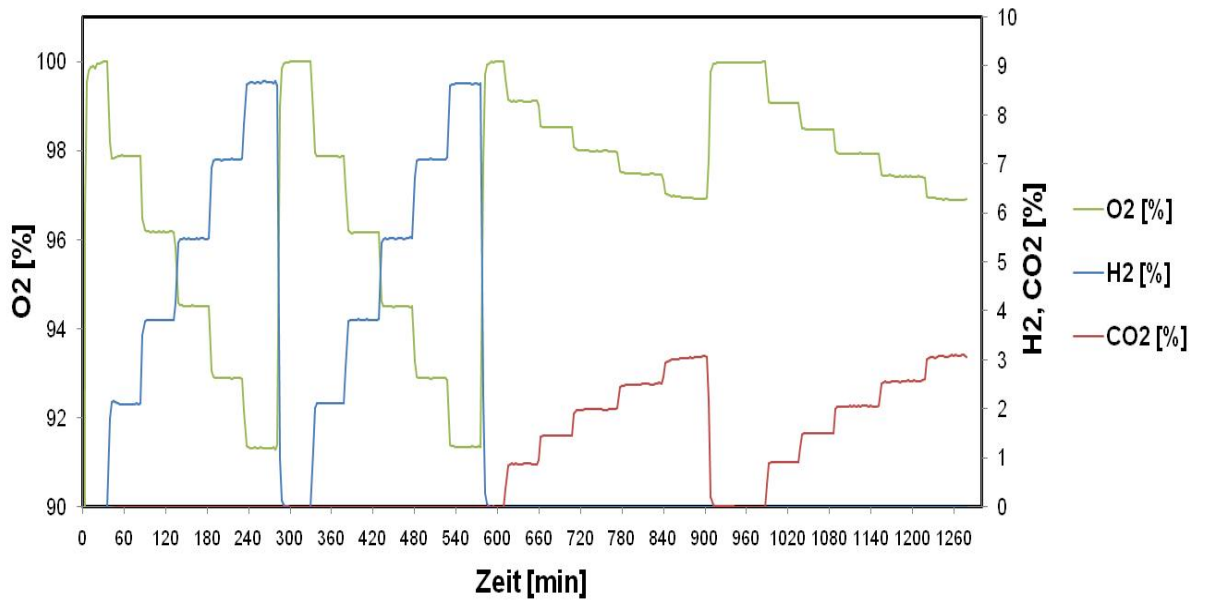


Abbildung 30: Messverlauf dargestellt anhand der GC-Messungen und der dabei ermittelten Permeatzusammensetzungen

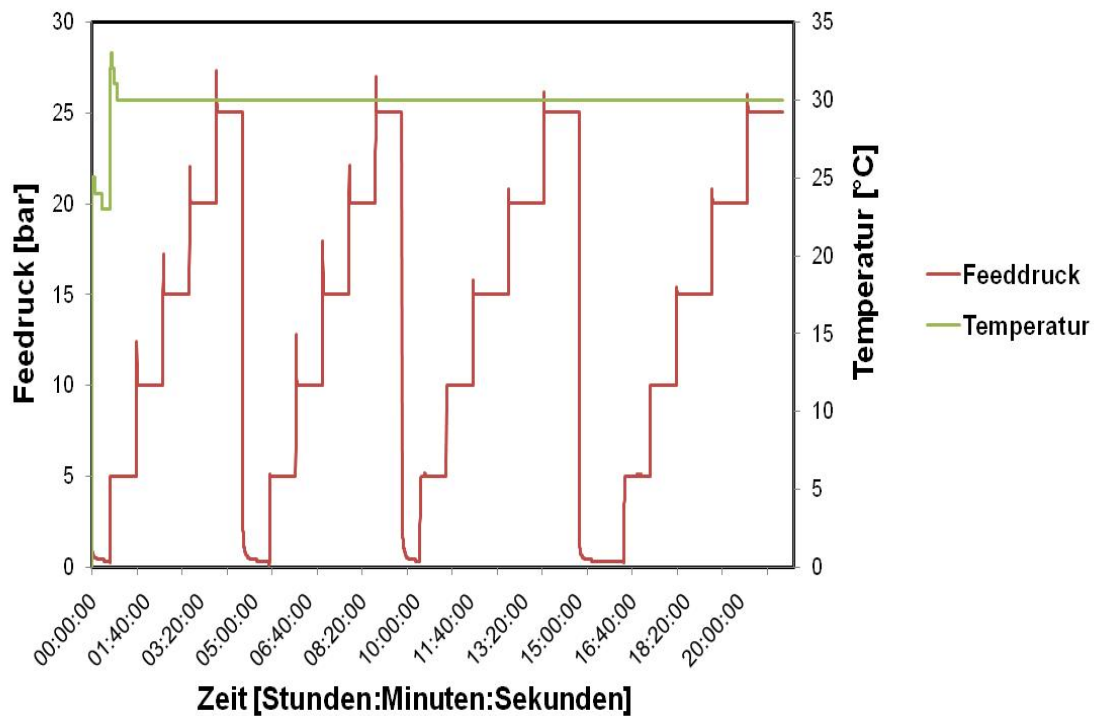


Abbildung 31: Druckverlauf und Temperaturverlauf während einer Messserie

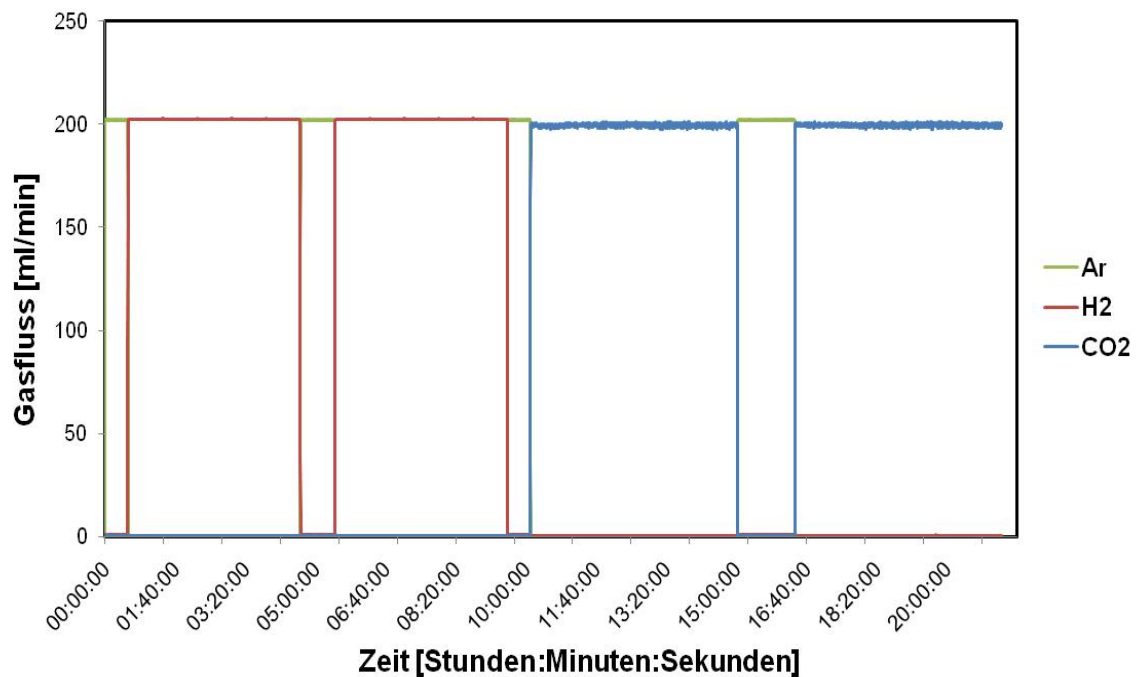


Abbildung 32: Gasflüsse im Feed während einer Messserie

6.2. Reingasmessungen

6.2.1. Beurteilung der Reaktorqualität und der Messwerte

Zunächst gilt es, eine Fehlerbeurteilung der erhaltenen Messwerte durchzuführen. Der größte verursachte Fehler wird mit Hilfe der linearen Fehlerfortpflanzung ermittelt [33]. Dabei gilt für den größten Fehler Δf einer Funktion f :

$$f(x, y) = x * y \quad \text{Gl.: 18}$$

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| * \Delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| * \Delta y \quad \text{Gl.: 19}$$

f...	Funktion
x...	Variable
y...	Variable
Δf...	größter Fehler der Funktion f
$\partial f/\partial x$...	1. Ableitung der Funktion f nach x
$\partial f/\partial y$...	1. Ableitung der Funktion f nach y
Δx...	größter Fehler der Variable x
Δy...	größter Fehler der Variable y

Dies vereinfacht sich für den relativen Fehler $\Delta f/f$ zu:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} \quad \text{Gl.: 20}$$

Der verursachte Fehler bei der Dosierung des Volumenstroms des Sweepgases Q_{sw} liegt bei ca. 5%. Die Fehler der Gaszusammensetzungen, die bei den GC-Messungen verursacht wurden, liegen sowohl beim Sweepgas als auch bei den Testgasen bei jeweils ca. 0,1%. In Gleichung 21 ist die Formel zur Berechnung des Volumenstroms eines Testgases Q_i , angegeben. Daraus ergibt sich auf Basis der linearen Fehlerfortpflanzung ein maximaler Fehler des Volumenstroms Q_i von ca. 5,2% (siehe Gleichung 22).

$$Q_i = \frac{Q_{sw}}{X_{sw}} * X_i \quad \text{Gl.: 21}$$

$Q_{i...}$ volumetrische Flussrate des Testgases [Nml/s]
 $Q_{sw...}$ volumetrische Flussrate des Sweep [Nml/s]
 $X_{i...}$ Volumenanteil des Testgases [%]
 $X_{sw...}$ Volumenanteil des Sweep [%]

$$\frac{\Delta Q_i}{Q_i} = \frac{\Delta Q_{sw}}{Q_{sw}} + \frac{\Delta X_{sw}}{X_{sw}} + \frac{\Delta X_i}{X_i} \quad \text{Gl.: 22}$$

$\Delta Q_i/Q_{i...}$ relativer Fehler der volumetrische
 Flussrate des Testgases = 5,2 [%]
 $\Delta Q_{sw}/Q_{sw...}$ relativer Fehler der volumetrische
 Flussrate des Sweep = 5 [%]
 $\Delta X_i/X_{i...}$ relativer Fehler des Volumenanteils
 des Testgases = 0,1 [%]
 $\Delta X_{sw}/X_{sw...}$ relativer Fehler des Volumenanteils
 des Sweep = 0,1 [%]

Nach Gleichung 23 wird die Permeabilität P_i eines Gases berechnet. Für den größten verursachten Fehler der Permeabilität gilt es den Fehler des Volumenstroms des Testgases Q_i (5,2%) und die Fehler der Druckdifferenz, der Membrandicke d sowie der Membranfläche A zu berücksichtigen. Die Druckdifferenz zwischen Permeatseite und Feedseite ist, in Abhängigkeit des angelegten Feeddrucks, mit einem Fehler von 0,4 % - 2 % behaftet, da der Feeddruck mit einer Genauigkeit von 0,1 bar detektiert wird. Der Durchmesser der aktiven Membranfläche kann mit einer Genauigkeit von 0,1 mm bestimmt werden. Aus der Definition der Fläche (siehe Gleichung 24) ergibt sich ein Fehler von ca. 1,3 % (siehe Gleichung 25). Der größte Fehler wird bei der Bestimmung der Membrandicke verursacht. Die Dicken der Membranen werden mit

einer Genauigkeit von 1 μm bestimmt. Dies ergibt in Abhängigkeit der Membrandicke einen Fehler von ca. 4 % - 6,7 %. Der insgesamt verursachte Fehler der Permeabilitätsmessungen bei Reingasmessungen und Gasmischungsmessungen liegt somit im Bereich zwischen ca. 11 % - 15 % (siehe Gleichung 26).

$$P_i = \frac{Q_i \cdot d}{A \cdot (p_F - p_P)} \quad \text{Gl.: 23}$$

P... Permeabilität [$\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$]
 $p_{i,f}^f$... Partialdruck der Feedseite [bar]
 $p_{i,p}^p$... Partialdruck der Permeatseite [bar]
d... Membrandicke [m]
A... Membranfläche [m^2]

$$A = \frac{\varnothing^2 \cdot \pi}{4} \quad \text{Gl.: 24}$$

\varnothing ... Membrandurchmesser [m]

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta \varnothing}{\varnothing} + \frac{\Delta \varnothing}{\varnothing} \quad \text{Gl.: 25}$$

$\Delta \varnothing / \varnothing$... relativer Fehler des Membrandurchmessers
 = 0,6 [%]
 $\Delta A / A$... relativer Fehler der Membranfläche
 = 1,3 [%]

$$\frac{\Delta P_i}{P_i} = \frac{\Delta Q_i}{Q_i} + \frac{\Delta d}{d} - \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta (p_F - p_P)}{(p_F - p_P)} \quad \text{Gl.: 26}$$

$\Delta d / d$... relativer Fehler der Membrandicke
 = 4 - 6,7 [%]
 $\Delta (p_F - p_P) / (p_F - p_P)$... relativer Fehler der Druckdifferenz
 = 0,4 - 2 [%]
 $\Delta P_i / P_i$... relativer Fehler des
 Permeabilitätskoeffizienten = 11 - 15 [%]

Dieser Fehler entspricht den angegebenen Fehlern der Gaspermeabilitätsmessungen anderer veröffentlichter Studien, welche im Bereich von ~10 % [16], 8 – 12 % [17] und 5 – 10 % [7] liegen. Die Fehlerbeurteilung erfolgte mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung unter Angabe der Fehlergrenzen.

Es ist nun möglich durch Vergleiche der Messergebnisse der industriell gefertigten Folien mit Literaturwerten die Qualität des Versuchsstandes einzuschätzen.

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Permeabilitäten mit Literaturwerten

Membran	P (H₂) [barrer]	P (CO₂) [barrer]	α (H₂/CO₂)
Lite U - PSU	11,5	4,40	2,61
Literatur PSU [22]	13,2	6,5	2,03
Literatur PSU [23]	12,6	5,32	2,37
Literatur PSU [24]	14,0	5,6	2,5
Literatur PSU [21]	12,1	6,05	2,0
Lite I - PEI	5,34	0,81	6,59
Literatur PEI [21]	7,8	1,3	5,9
Lite TK ² - PEEK	2,13	0,39	5,44
Kapton - PI	1,75	0,62	2,81
Literatur Kapton [56]	1,46	0,26	5,56

Die Werte der Permeabilitätskoeffizienten stimmen, wie man aus der Tabelle 6 ablesen kann, unter Berücksichtigung der Messfehler, sowie der unterschiedlichen Messtemperaturen von max. $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, mit den gefundenen Literaturdaten überein.

6.2.2. Untersuchung des Einflusses der Sweepgasströmung

Das Permeat wurde mit Hilfe eines Sweepgases aus dem Reaktor gespült. Hierzu wurde O₂ mit einer Flussrate von 2 ml/min verwendet. Es war notwendig einen geringen Sweepgasfluss zu verwenden, da die Permeationsrate der Testgase sehr langsam ist (zwischen 0,001ml/min und 0,5 ml/min). Eine zu hohe Sweepgasflussrate hätte das Permeat zu stark verdünnt und somit eine reproduzierbare analytische Auswertung unmöglich gemacht.

² geeignete Literaturwerte für Vergleiche wurden nicht gefunden

Aus diesem Grund wurden Permeabilitätsmessungen an einer Membran mit sich ändernden Sweepgasflussraten durchgeführt. Das Sweepgas senkt den Partialdruck des Testgases auf der Permeatseite der Membran auf null. Ein zu geringer Sweepgasfluss würde einen Partialdruck $p_{\text{Permeat}} > 0$ bedeuten. Da der Stoffstrom durch die Membran proportional zur Differenz aus dem Partialdruck der Feedseite und dem Partialdruck der Permeatseite ist ($p_{\text{Feed}} - p_{\text{Permeat}}$; siehe hierzu auch Gl. 10, S. 12) bedeutet eine zu geringe Sweepgasflussrate eine geringere Permeationrate des Testgases.

Bei den durchgeführten Messungen konnte keine Steigerung der Permeabilität mit zunehmendem Sweepgasfluss festgestellt werden (siehe Abbildung 33). Dies lässt darauf schließen, dass es zu ausreichender Durchspülung des Permeatraums kommt und eine Änderung der Druckdifferenz ausgeschlossen werden kann.

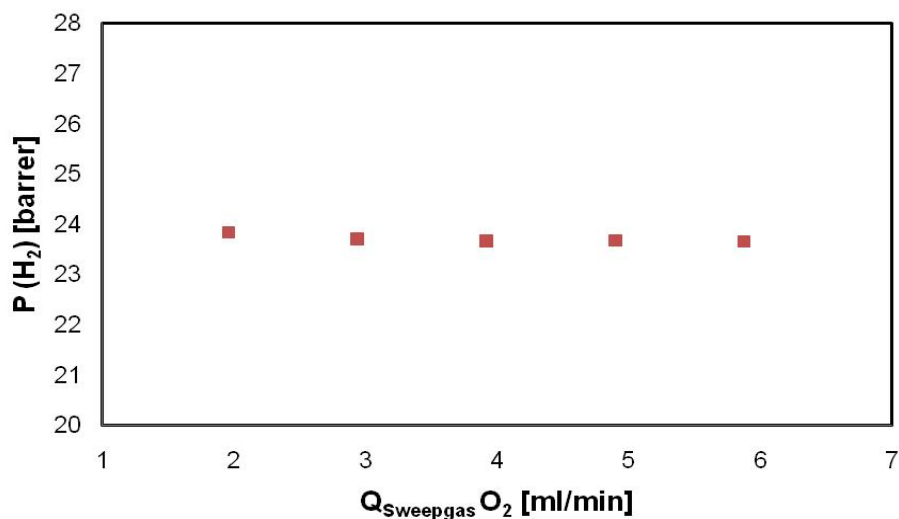


Abbildung 33: Einfluss der Sweepgasflussrate auf die Permeabilität einer Matrimidmembran

6.2.3. Beurteilung der Membranherstellung

Es wurden Membranen mit Hilfe zweier Herstellungsmethoden (siehe Kapitel 4.2.), der Lösungsmittelverdampfungsmethode und der Filmziehmethode, gefertigt. Durch Vergleiche der Wasserstoffpermeabilitäten der Membranen untereinander und mit Literaturwerten, konnte die Qualität der Herstellungsmethoden beurteilt werden. Eine Auswahl an gemessenen Permeabilitätskoeffizienten ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Vergleich der H₂-Permeabilitäten der beiden angewandten Herstellungsmethoden

Matrimid (PI)		
Probe	Herstellungsmethode	P (H₂) [barrer]
P59	Verdampfungsfilm	9,40
P50	Verdampfungsfilm	19,1
P41	Verdampfungsfilm	9,21
P13-III	Filmziehmethode	18,2
P19-IV	Filmziehmethode	21,1
P13-I	Filmziehmethode	20,2
P19-VI	Filmziehmethode	21,2
P13-IV	Filmziehmethode	18,6
P13-III	Filmziehmethode	18,2
P19-IV	Filmziehmethode	21,1
Literatur [26]	Filmziehmethode	17,07
Literatur [20]	Filmziehmethode	17,78
Literatur [18]	Verdampfungsfilm	27,2
Literatur [21]	-	28,1

PSU		
Probe	Herstellungsmethode	P (H₂) [barrer]
P52	Verdampfungsfilm	13,7
P26	Verdampfungsfilm	2,8
P24-I	Filmziehmethode	12,7
P15-V	Filmziehmethode	12,1
P15-III	Filmziehmethode	12,3
P24-IV	Filmziehmethode	12,3
Literatur [23]	Extrudieren	13,6
Literatur [21]	-	12,1
Literatur [22]	Extrudieren	13,2
Literatur [23]	Filmziehmethode	12,6

Dabei zeigte sich, dass mit Hilfe der Lösungsmittelverdampfungsmethode keine reproduzierbaren Ergebnisse, unabhängig vom verwendeten Polymer, erzielt werden konnten. (vergleiche P59, P46, P50, P47). Einige gemessenen H_2 -Permeabilitäten lagen durchaus im Rahmen der gefundenen Literaturwerte (Bsp.: die Matrimidmembranen P47, P50 sowie die PSU-Membran P52). Diese Ergebnisse konnten jedoch nicht mit weiteren Membranen derselben Herstellungsmethode wiederholt werden. Die Formation der Membranstruktur konnte während des Herstellungsprozesses nicht ausreichend durch Einstellung der Verdampfungsbedingungen beeinflusst werden, was eine Inhomogenität der Foliendicke sowie starke Verunreinigung durch Partikel zur Folge hatte. Die Qualität blieb sehr stark vom Zufall abhängig.

Die angegebenen Permeabilitäten zeigen den Vorteil der Filmziehmethode. Diese Permeabilitäten liegen sowohl bei den Matrimidmembranen als auch bei den PSU-Membranen im Bereich der Literaturwerte. Auffallend hoch ist die Reproduzierbarkeit dieser Herstellungsmethode. Diese zeigt sich nicht nur hinsichtlich der Foliendicken, wie in Kapitel 4.2. besprochen, sondern auch hinsichtlich der ermittelten Permeabilitätskoeffizienten. Dies lässt daraus schließen, dass mit Hilfe der Filmziehmethode eine homogene und defektfreie Formation der symmetrischen, porenlosen Membranstruktur möglich ist. Für die weitere Beurteilung der Membranen und deren Materialien wurde deshalb ausschließlich auf die Filmziehmethode zurückgegriffen.

Auffallend sind im Falle des Polyimids Matrimid die stark streuenden Literaturwerte. Für die Permeabilität durch PSU konnten diese enormen Unterschiede nicht gefunden werden. Zu erklären ist dies durch die Vielzahl an Studien, die im Bereich der Gasseparation auf Basis von Polyimiden, wie Matrimid, durchgeführt wurden. Für die Herstellung der Membranen werden die verschiedenen Herstellungsmethoden, die bereits in Kapitel 3.2.3. besprochen wurden, im Labormaßstab durchgeführt. Dabei versucht man durch Variation der Herstellungsparameter die Verfahren zu optimieren. Dies führt schlussendlich zu unterschiedlichen Qualitäten der Membranformationen, hinsichtlich „freies Volumen“ und Packungsdichte. Dies beeinflusst den Diffusionsterm und spiegelt sich schließlich in den Permeabilitäten wieder. Dieser Effekt konnte bei der Herstellung der Matrimidmembranen durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel bestätigt werden und wird in Kapitel 6.2.7. näher erläutert. Der Einfluss der unterschiedlichen Herstellungsbedingungen auf die Permeationseigenschaften der Membranen wird in anderen Studien bestätigt [41, 42, 43,46]. Zusätzlich werden in den verschiedenen Studien unterschiedliche Testapparaturen und Versuchsabläufe angewandt. Die Unterschiede finden sich dabei im Bereich der Reaktortemperatur, des Feeddrucks, der Feedgasflussrate, der Sweepgasflussrate, der Membrandicke und der Membranfläche. Zwar sollte in der Theorie der Permeabilitätskoeffizient von diesen Werten unabhängig sein (ausgenommen Temperatur), allerdings zeigt sich im Realverhalten, dass auch hier mit Abweichungen zu rechnen ist. Der Einfluss des Feedgasdrucks auf die

Permeabilität wird hierfür als Beispiel näher in Kapitel 6.2.6. erläutert. Letztendlich führt die Summe dieser Einflüsse zu einer teils starken Streuungen der Permeabilitäten.

Zum Thema Präzision und Reproduzierbarkeit von Permeabilitätsmessungen unterschiedlicher Labore wurde eine Round-Robin Evaluierung mit zehn teilnehmenden Laboren durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Genauigkeit der Messergebnisse sehr stark variiert und primär von der Art der Membranen sowie der eingesetzten Testgase abhängt, dabei aber keine Vorhersehbarkeit möglich ist [53].

6.2.4. Beurteilung der Trennleistung der Membranen

Es wurden Permeationsmessungen der zur Verfügungen stehenden Membranen mit den Gasen H_2 , CO_2 und N_2 durchgeführt. Die N_2 -Messungen wurden wegen der geringen Permeatrate mit Hilfe der Time-Lag-Messung durchgeführt (siehe Kapitel 6.4.). Durch Vergleiche der Permeabilitätskoeffizienten sowie der idealen Selektivitäten wurden anschließend geeignete Membranen für die weiterführenden Messungen ausgewählt.

Tabelle 8: Übersicht über die Permeabilitätskoeffizienten aller gemessener Membranen

Polymer	P (H_2) [barrer]	P (CO_2) [barrer]	P (N_2) [barrer]	α (H_2/N_2)	α (H_2/CO_2)
Matrimid – PI	22,5	7,24	0,16	140	3,11
Udel – PSU	12,6	4,83	0,17 [23]	74,1	2,55
Torlon – PAI	2,69	0,44	0,014 [56]	120 [25]	6,17
Lite U – PSU	11,5	4,40	0,17 [23]	74,1 [23]	2,62
Lite I – PEI	5,34	0,81	0,1 [58]	53	6,59
Lite TK – PEEK	2,13	0,39	-	-	5,44
Kapton – PI	1,75	0,62	0,035 [57]	50	2,81

Die in Tabelle 8 dargestellte Zusammenfassung der Ergebnisse der Reingasmessungen bietet einen guten Vergleich der Trennleistungen der unterschiedlichen Membranen. In den Abbildungen 34 und 35 ist die H_2 -Permeabilität als Funktion der H_2/N_2 - bzw. der H_2/CO_2 -Selektivität aufgetragen.

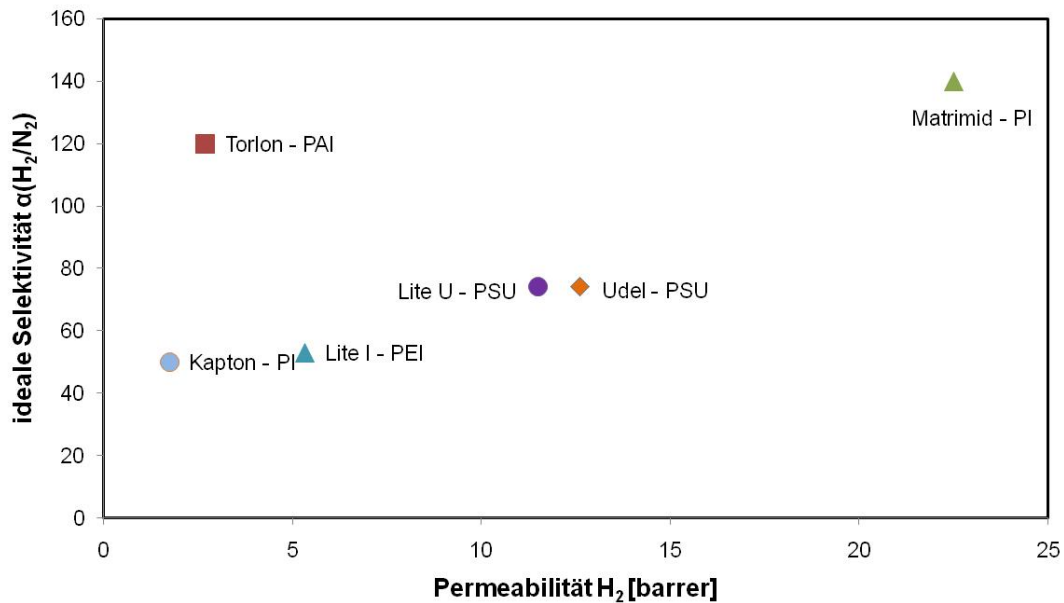


Abbildung 34: Übersicht über die Wasserstoffsepartionseigenschaften der Membranmaterialien durch Auftragen der H₂-Permeabilität gegen die ideale Selektivität H₂/N₂

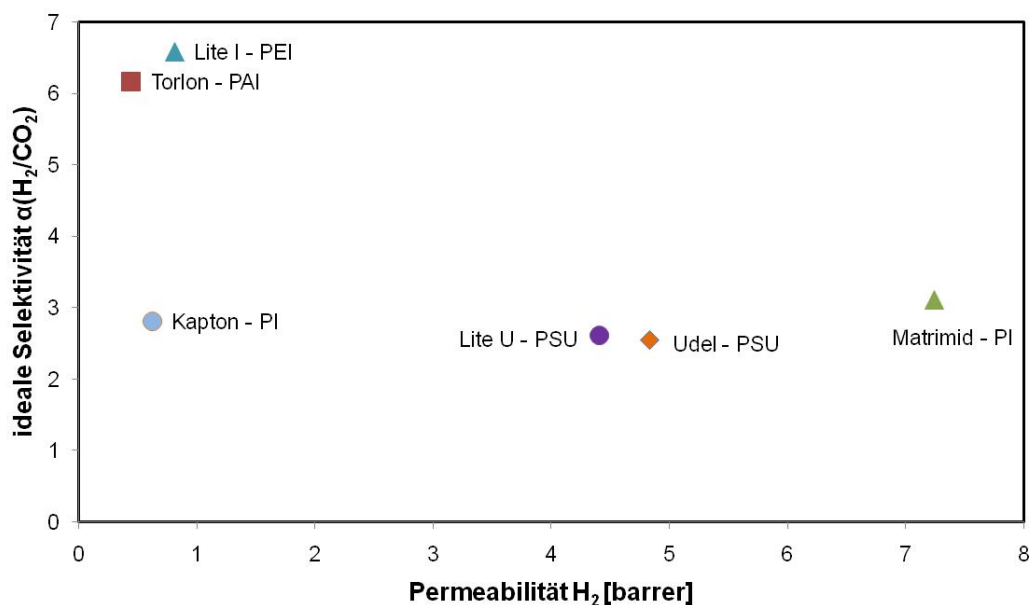


Abbildung 35: Übersicht über die Wasserstoffsepartionseigenschaften der Membranmaterialien durch Auftragen der H₂-Permeabilität gegen die ideale Selektivität H₂/CO₂

Abbildung 34 verdeutlicht, dass sich für eine Abtrennung von Wasserstoff aus einem Produktgas das PI Matrimid sehr gut eignet. Sowohl die Wasserstoffpermeation durch die Membran als auch die Selektivität H₂/N₂ sind gegenüber Vergleichsmaterialien sehr hoch. Ein Nachteil der Matrimidmembranen ist die vergleichsweise geringe Selektivität H₂/CO₂ gegenüber den Alternativen, sowie die starke Neigung des Polymers zur CO₂-Plastifizierung (siehe hierzu Kapitel 6.2.9.).

Die Vergleichsmaterialien können mit der Performance des Matrimid nicht konkurrieren. Das Hauptproblem ist stets die deutlich geringere H₂-Permeabilität. Die Selektivitäten H₂/N₂ und H₂/CO₂ einiger Membranen liegen durchaus im Bereich der Matrimidmembran. So zeigten Torlonmembranen eine ähnliche H₂/N₂-Trennleistung. Überlegen sind die verglichenen Materialien im Bereich der H₂/CO₂-Separation. Hier weisen die Materialien PAI, PEI und PEEK deutlich höhere Selektivitäten und höhere Stabilitäten hinsichtlich CO₂-Plastifizierung auf.

Für die weiterführenden Messungen wurde auf Grund der guten Trennleistung von H₂/N₂ und der hohen H₂-Permeation das Polymer Matrimid verwendet. Zusätzlich wurden für Vergleichszwecke ähnliche Messungen mit PSU-Membranen auf Grund der vergleichsweise hohen H₂-Permeation durchgeführt. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Materialien gegenüber den verwendeten, industriell hergestellten Folien ist, dass durch die eigene Herstellung der Membranen auch ein größerer Einfluss auf die Beschaffenheit und die Membrandicken genommen werden konnte. Somit war es möglich auftretende Unregelmäßigkeiten zu deuten und näher zu beleuchten. Die industriell gefertigten Membranfolien boten hingegen, auf Grund von Produktionsgeheimnissen, zu wenige Zusatzinformationen über das Herstellungsverfahren sowie Vor- und Nachbehandlungen. Diese Prozessschritte haben entscheidende Einflüsse auf das Permeationsverhalten der verschiedenen Gase. Fehlen diese Informationen ist es schwierig auftretende Phänomene zu erklären.

6.2.5. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

Es wurden Permeationsmessungen der Polymere Matrimid und PSU durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Trennleistung beurteilen zu können. Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität kann mit Hilfe eines Arrheniusansatzes beschrieben werden. Dabei gilt es die beiden Faktoren Diffusion und Löslichkeit, die beide von der Temperatur abhängen, zu berücksichtigen [1].

$$D_i(T) = D_{i0} * e^{\left[-\frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad \text{Gl.: 27}$$

D... Diffusionskoeffizient [cm² s⁻¹]
 E_a... Aktivierungsenergie der Diffusion [J mol⁻¹]
 R... allgemeine Gaskonstante [J K⁻¹ mol⁻¹]
 T... Temperatur [K]

$$S_i(T) = S_{i0} * e^{\left[-\frac{\Delta H_L}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad \text{Gl.: 28}$$

S... Löslichkeitskoeffizient [cm³ bar⁻¹ (cm³)⁻¹]
 ΔH_L... Lösungswärme [J mol⁻¹]

Durch Kombination der Gleichungen 27 und 28, mit Hilfe der Definition der Permeabilität aus Gleichung 9 (S. 12), ergibt sich:

$$P_i(T) = P_{i0} * e^{\left[-\frac{E}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad \text{Gl.: 29}$$

mit

$$E = E_a + \Delta H_L \quad \text{Gl.: 30}$$

$$\begin{array}{ll} E... & \text{Parameter [J mol}^{-1}\text{]} \\ P... & \text{Permeabilität [cm}^3 \text{ cm s}^{-1} \text{ (cm}^2\text{)}^{-1} \text{ bar}^{-1}\text{]} \end{array}$$

Der Parameter E für die Temperaturabhängigkeit der Gaspermeation durch Membranen setzt sich aus der Aktivierungsenergie E_a der Diffusion und der Lösungswärme ΔH_L zusammen. Während E_a stets positive Werte annimmt, kann die Lösungswärme je nach Art des Gases positiv oder negativ sein. Im Falle von Permanentgasen kann auf Grund geringer Löslichkeit ΔH_L vernachlässigt werden und die diffusive Aktivierungsenergie ist der dominierende Faktor. Im Falle besser löslicherer Gase, wie Kohlenwasserstoffe, nimmt ΔH_L große negative Werte an und wird zum dominierenden Faktor. Die Parameter E nimmt dann negative Werte an und als Folge sinkt die Permeabilität P mit steigender Temperatur [1].

Die Abbildungen 36 und 37 zeigen den besprochenen Zusammenhang zwischen Permeabilität und Temperatur der Gase H_2 und CO_2 . In beiden Polymeren ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Die Permeabilitäten beider Gase steigen mit zunehmender Temperatur. Auffallend ist der deutlich stärkere Anstieg des H_2 gegenüber dem CO_2 . Die geringe Steigung des CO_2 erklärt sich durch die deutlich bessere Löslichkeit des Gases gegenüber H_2 . Für dieses Gas kann ΔH_L nicht mehr vernachlässigt werden. Da die Steigung positiv ist, ist noch gültig, dass: $E > \Delta H_L$ ist.

Die unterschiedlichen Steigungen führen letztendlich auch zu einer Zunahme der Selektivität $\alpha(H_2/CO_2)$. Dieser Trend wird in Vergleichsstudien bestätigt [46]. Zu erwähnen ist noch, dass der dargestellte Zusammenhang zwischen Permeabilität und Temperatur nicht über einen größeren Temperaturbereich gültig ist. Nähert man sich dem Bereich der Glasübergangstemperatur ist mit einer anderen Entwicklung zu rechnen. Bei Annäherung an den T_g geht das Polymer in einen *gummiartigen* Zustand über. Infolge dessen wird die Löslichkeit der Gase zum dominierenden Faktor und somit permeieren besser lösliche Gase bevorzugt durch die Membran. Dies bedeutet, dass der Gasfluss beider Gase zunehmen würde. Hauptsächlich CO_2 würde jedoch durch die Membran permeieren und die Selektivität H_2/CO_2 in Folge dessen < 1 werden.

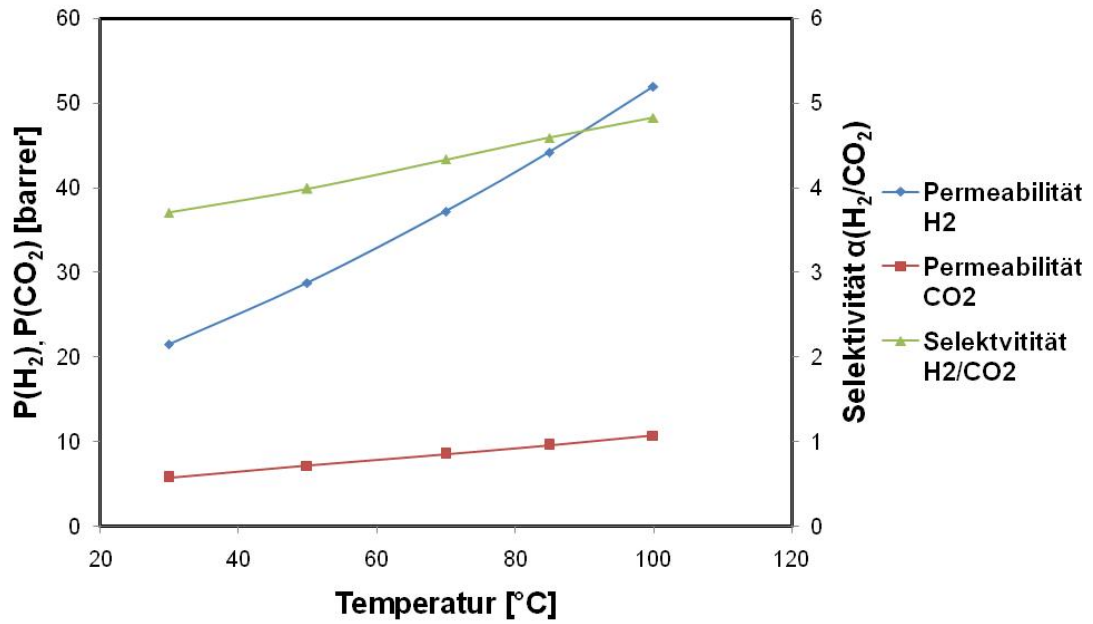


Abbildung 36: Abhängigkeit der Permeabilität und der Selektivität von der Temperatur, der Gase H₂ und CO₂ einer Matrimidmembran

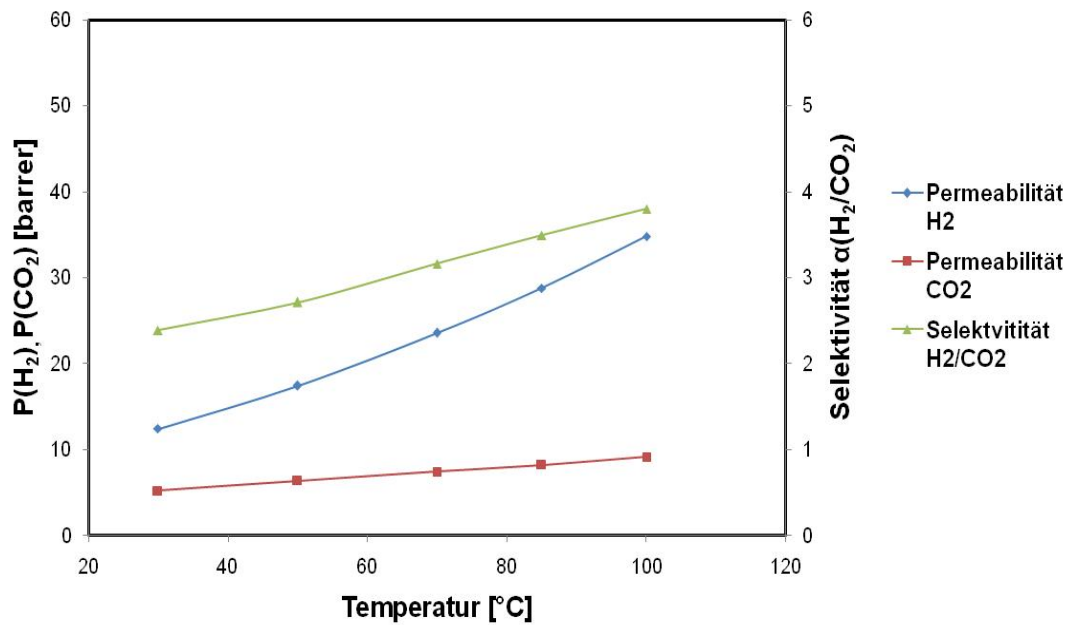


Abbildung 37: Abhängigkeit der Permeabilität und der Selektivität von der Temperatur, der Gase H₂ und CO₂ einer PSU-Membran

6.2.6. Druckabhängigkeit der Permeabilität

Wie in Kapitel 3.1.4. erläutert, ist die Permeabilität vom angelegten Feeddruck unter Idealbedingungen unabhängig. Bei höheren Drücken macht sich jedoch bei manchen Gasen eine Abweichung vom Henryschen Gesetz bemerkbar. Aus diesem Grund ist ein Einfluss des Feeddrucks auf die Permeabilität zu beobachten.

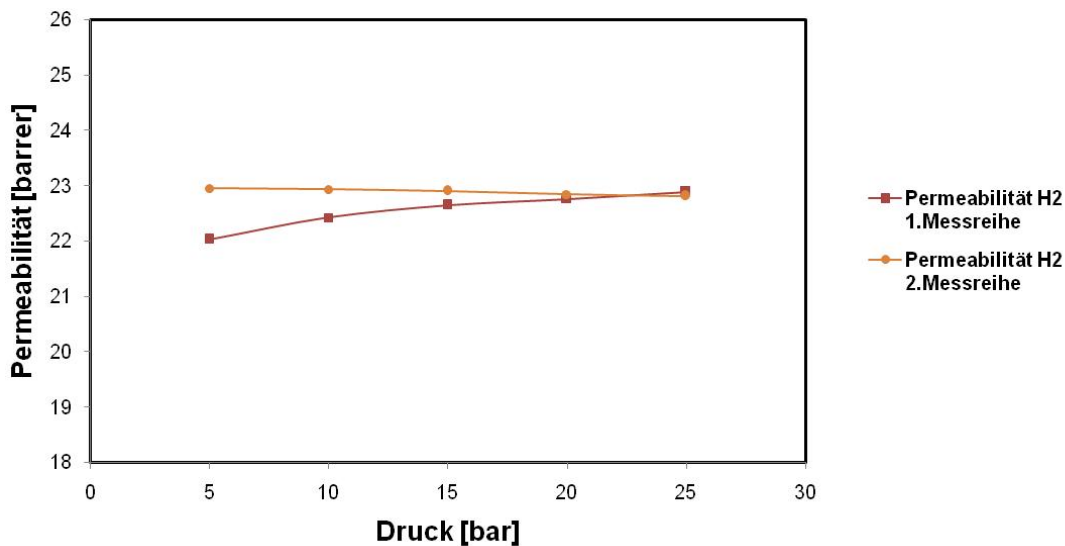


Abbildung 38: H₂-Permeabilität in Abhängigkeit des Feeddrucks einer Matrimidmembran

Abbildung 38 zeigt den Zusammenhang zwischen Permeabilität und Feeddruck von Wasserstoff. Hierbei fällt auf, dass die Permeabilität der Membranen in den ersten Messdurchläufen einen nichtlinearen Anstieg erfährt. Dieses unerwartete Verhalten ist in den darauffolgenden Messserien nicht zu beobachten. Der Theorie nach sollte keine oder nur eine geringe Abnahme (im Vergleich zu beispielsweise CO₂) der Permeabilität mit steigendem Druck festzustellen sein. Die Ergebnisse der 2. Messserie entsprechen diesen Erwartungen. Der Permeabilitätsanstieg der 1. Messserie lässt sich aus diesem Grund nur durch einen nicht identifizierten Konditionierungseffekt der Membranen erklären. Bei Feeddrücken ab 20 bar scheint dies abgeschlossen zu sein. Es wurde versucht, durch Anlegen eines H₂-Drucks von > 25 bar für einige Minuten vor dem Start der Messungen diesen Effekt zu beeinflussen. Ein Einfluss konnte nicht festgestellt werden. Es ist nicht gelungen dieses Phänomen näher zu identifizieren bzw. zu erklären. Ursache hierfür könnten adsorbierte Moleküle an der Membranoberfläche sein, beispielsweise Wasser oder Permanentgase. Eine andere Erklärung ist, dass sich die Ketten der Polymermatrix unter dem Gasdruck in eine für die Permeabilität bessere Lage ausrichten, wodurch durch Änderungen der Packungsdichte und Hohlraumzusammensetzung eine Erhöhung der Permeabilität zu beobachten ist. In jedem Fall muss beim Betrieb

davon ausgegangen werden, dass die Membranen eine gewisse Einlaufzeit bei erhöhtem Druck benötigen.

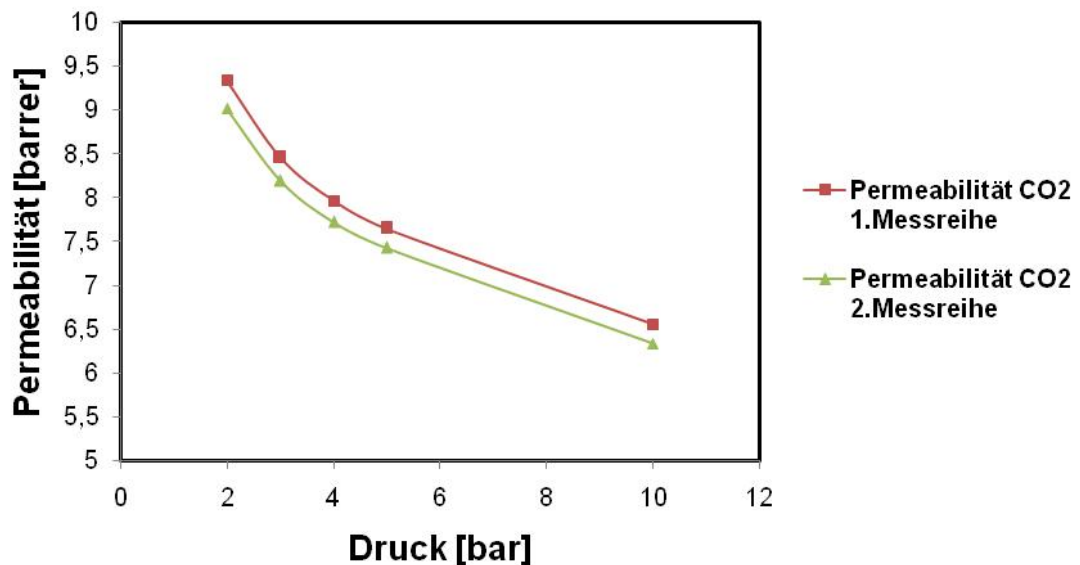


Abbildung 39: CO₂-Permeabilität in Abhängigkeit des Feeddrucks einer Matrimidmembran

Die Abbildung 39 zeigt die angesprochene Abweichung vom Idealverhalten der CO₂-Permeabilität. Die Erhöhung des Drucks führt demnach zu einer Erniedrigung des Permeabilitätskoeffizienten. Da CO₂ eine hohe Löslichkeit im Polymer besitzt ist die Abweichung vom Idealverhalten deutlich ausgeprägt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen anderer Quellen [26]. Hierbei gilt es zu erwähnen, dass der dargestellte Zusammenhang für CO₂ nur gültig ist, solange Plastifizierungseffekte ausgeschlossen werden können. Diese würden auf Grund von Wechselwirkungen mit der Polymermatrix zu einer Erhöhung der Permeabilität führen. Eine nähere Erläuterung dieses Effekts erfolgt im Kapitel 6.2.9.

6.2.7. Lösungsmiteleinfluss auf die Membranformation

Im Zuge der Membranherstellung wurden Parameter variiert und untersucht ob sich eine Änderung der Filmqualität zeigt. Dabei erfolgte unter anderem auch der Wechsel des Lösungsmittels von THF auf DMF. Auf Grund des höheren Siedepunkts von DMF (153°C) gegenüber THF (ca. 66°C), war ein Aufziehen des Polymerfilms ohne ein frühzeitiges Abdampfen des Lösungsmittels möglich. Für das darauf folgende Verdampfen des Lösungsmittels musste bei der Verwendung von DMF die Apparatur auf ca. 75°C temperiert werden. Die Entstehung des Films dauerte gesamt um einige Minuten länger. Es stellte sich bereits bei der optischen Beurteilung der Oberfläche

heraus, dass ein deutlich homogenerer Film hergestellt werden konnte. Die Dickeverteilungen zeigten bei beiden Lösungsmitteln ähnlich geringe Streuungen.

Mit Hilfe von Reingasmessungen wurde untersucht, ob die unterschiedlichen Lösungsmittel, die zu einer Änderung im Bereich der Membranformation geführt haben, einen Unterschied im Bereich der Gaspermeation zeigen. Ein positiver Einfluss des DMFs konnte mit Hilfe der Permeabilitätsmessungen festgestellt werden. In Tabelle 9 sind anhand einer Auswahl der Messergebnisse die Permeabilitätsunterschiede, verursacht durch die beiden Lösungsmittel, dargestellt. Eine Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Membranformation. Zwar ist es schwer diese messtechnisch zu erfassen, allerdings ist verständlich, dass durch Temperaturänderungen und verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten der Lösungsmittel, Unterschiede im Bereich des freien Volumens entstehen. Dieses wirkt sich in weiterer Folge wiederum auf die Permeabilität aus. In zahlreichen Studien [44,45,46,47] werden die Optimierungsmöglichkeiten der Membranmaterialien poröser und nichtporöser Membranen durch Variationen im Bereich der Herstellungsverfahren untersucht. Auch wenn diese häufig im Bereich der asymmetrischen Membranen erfolgen, sind diese Erkenntnisse auch für symmetrische Membranen gültig. So zeigt sich, dass die Herstellungsparameter großen Einfluss auf die Membranformationen haben und diese wiederum, wie bereits erwähnt, beeinflussen die Trenneigenschaften der Membranen. Beide Lösungsmittel wurden auch für die Herstellung der PSU-Membranen eingesetzt. Ein ähnlicher Effekt, durch geänderte Permeabilitäten konnte bei PSU nicht festgestellt werden.

Tabelle 9: Vergleich ausgewählter Permeabilitäten und deren Unterschiede auf Grund unterschiedlicher Lösungsmittel bei der Herstellung von Matrimidmembranen und PSU-Membranen

Matrimid				
Lösungsmittel	Permabilität (H₂) [barrer]			
THF	18,3	17,4	18,3	20,2
DMF	23,9	23,7	21,2	22,7
PSU				
Lösungsmittel	Permabilität (H₂) [barrer]			
THF	12,3	12,9	12,5	12,6
DMF	12,3	12,7	12,3	12,7

6.2.8. Wasseraufnahme der Matrimidmembran

Die Membranen wurden vor den Messungen für ca. 20 Stunden bei 150°C im Ofen getrocknet, um Lösungsmittelrückstände der Herstellung sowie aufgenommenes

Wasser aus der Umgebungsluft zu entfernen. Um den Einfluss der Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft zu untersuchen wurden Reingasmessungen von Membranen einer Matrimidfolie mit und ohne Trocknung durchgeführt. Hierzu wurde die gesamte Folie zu Beginn vorgetrocknet, anschließend eine Membran ausgestanzt und die H₂-Permeabilität bestimmt. Die restliche Folie wurde danach an der Umgebungsluft gelagert. Aus dieser Folie wurden zwei weitere Membranen (in einem Abstand von mehreren Tagen) ausgestanzt und vermessen. Hierbei konnte ein deutlicher Abfall der H₂-Permeabilität gegenüber der ersten, ausreichend getrockneten, Membran festgestellt werden. Zum Abschluss wurde die Folie wieder für mehrere Stunden getrocknet und vermessen. Die Permeabilität erholte sich wieder auf den Anfangswert. Ursache hierfür ist die Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft. Polyimid besitzt eine gute Aufnahmefähigkeit von H₂O (ca. 3%) [13]. Während der Lagerung in der Umgebungsluft konnte sich somit Wasser in der Membranmatrix lösen. Die adsorbierten H₂O-Moleküle beeinflussten die Kettenbewegungen des Polymers bei der Diffusion des H₂ bzw. wechselwirkten direkt mit den H₂-Molekülen. Daraus resultierte ein Permeabilitätsverlust. Das beschriebene Phänomen wurde ebenfalls für PSU-Folien untersucht, konnte jedoch nicht festgestellt werden. Dies erklärt sich durch die deutlich geringere Wasseraufnahmefähigkeit dieses Polymers von 0,6 % [13] gegenüber PI. Der beschriebene Zusammenhang ist in der folgenden Tabelle 10 sowie in Abbildung 40 noch einmal dargestellt.

Tabelle 10: Änderung der Permeabilität auf Grund von H₂O-Aufnahme einer Matrimidmembran und einer PSU-Membran

Matrimid			
Datum der Messung	P (H₂) [barrer]	Zeit [Tage]	
09.11.2010	17,7	0	getrocknet
10.11.2010	14,0	1	H ₂ O-Aufnahme
29.11.2010	14,5	20	H ₂ O-Aufnahme
03.12.2010	18,3	24	getrocknet
PSU			
Datum der Messung	P (H₂) [barrer]	Zeit [Tage]	
18.11.2010	12,4	0	getrocknet
24.11.2010	12,9	6	nicht getrocknet

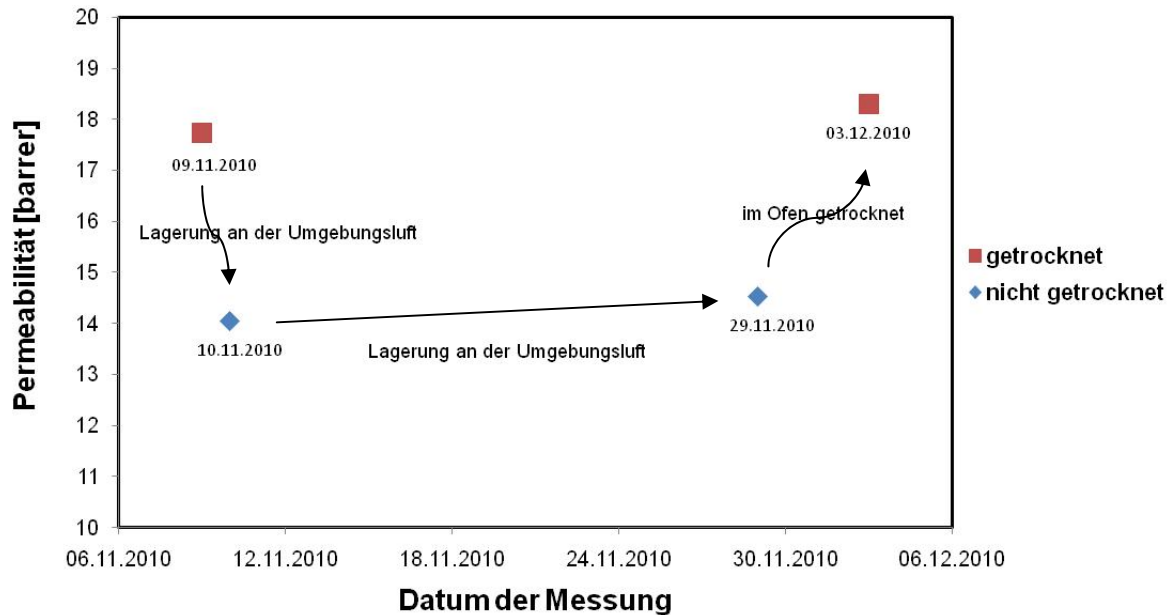


Abbildung 40: Änderung der Permeabilität auf Grund von H₂O-Aufnahme einer Matrimidmembran

6.2.9. CO₂-Messungen - Plastifizierungseffekt

Gase mit einer hohen Löslichkeit, beispielsweise CO₂ oder Methan, können in polymerischen *glasartigen* Membranen zu einer Änderung der Trenneigenschaften führen. Ist eine ausreichende Gaskonzentration, abhängig vom Partialdruck des Gases, im Polymer gelöst, kommt es zur Quellung der Membran. Dies führt zur Vergrößerung des freien Volumens und zu stärkeren Kettenbewegungen [48]. Diese Materialveränderung wird als Plastifizierung bezeichnet, da sich der Zustand des Polymers einem gummiartigen Zustand annähert. Ein deutlicher Anstieg der Permeabilität und ein Verlust der Selektivität, auf Grund der geringer werdenden Unterschiede der Diffusionskoeffizienten, sind die Folgen [1,38]. Aus diesem Grund ist das Auftreten des Plastifizierungseffekts unbedingt zu vermeiden.

Das Verhalten der Membranen auf unterschiedliche CO₂-Drücke wurde untersucht. Dabei zeigte sich (siehe Abbildung 41), dass das Polyimid Matrimid sehr leicht plastifiziert. Bis ca. 10 bar entspricht der Verlauf der roten Kurve den Erwartungen, also eine Abnahme der Permeabilität mit zunehmendem Druck auf Grund der Abweichung vom Henryschen Gesetz, die sich durch Abweichungen der linearen Adsorptionsisotherme erkennbar machen. Ab 10 bar zeigt sich ein starker Anstieg der Permeabilität auf Grund des Plastifizierungseffekts. Zwischen der ersten und der zweiten Messreihe erfolgte eine mehrstündige Spülung mit Argon (bei 5 bar). Man erkennt deutlich, dass die Permeabilität der zweiten Messreihe bereits bei 5 bar Feeddruck auf einem höheren Niveau liegt. Dies lässt den Schluss zu, dass durch die Argonspülung keine Regeneration der Plastifizierung der Membran erfolgt ist. Ein

anderer durchgeführter Regenerationsversuch, durch Spülung mit Wasserstoff bei (25 bar), zeigte ebenfalls keine Wirkung. Die zweite Messkurve zeigt bei höheren Drücken den, durch die Plastifizierung verursachten, Anstieg der Permeabilität und nähert sich dabei der ersten Messkurve an. Wobei beide Kurven einem gemeinsamen Maximum entgegenlaufen, was auch in Abbildung 42 ersichtlich ist.

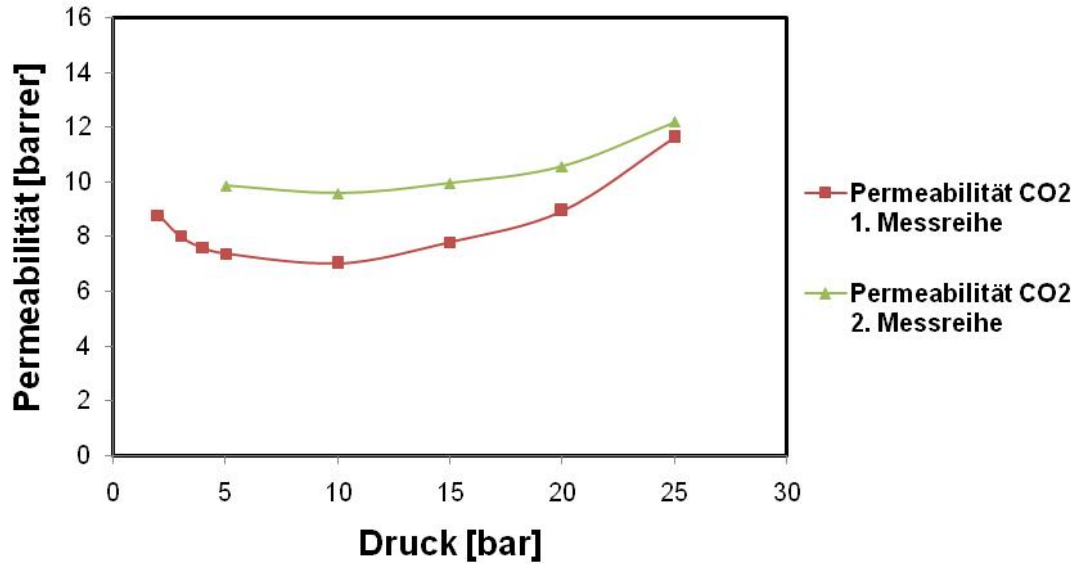


Abbildung 41: Änderung der CO₂-Permeabilität einer Matrimidmembran auf Grund von Plastifizierung

Die hier dargestellten Messpunkte sind dabei nur eine Momentaufnahme des Plastifizierungseffekts. Betrachtet man die Änderung der Permeabilität über die Zeit, bei konstantem CO₂-Feeddruck, so zeigt sich ein Anstieg als Funktion der Zeit (über mehrere Stunden), der sich einem Maximum annähert. Diese Änderung über die Zeit ist in Abbildung 42 bei einem Feeddruck von 25 bar dargestellt.

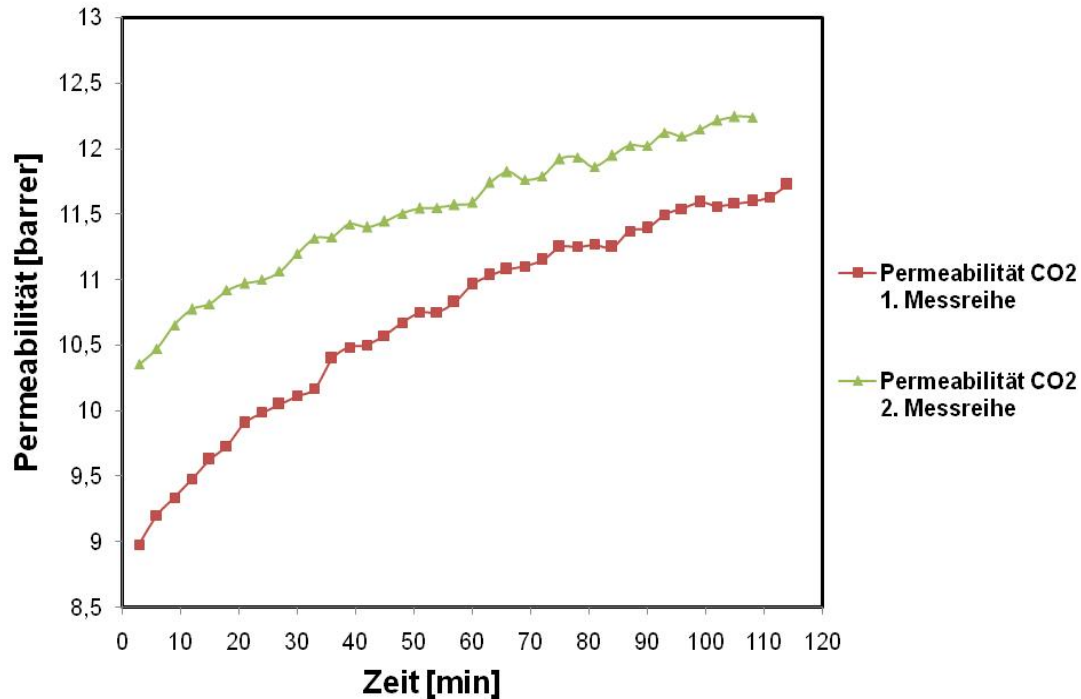


Abbildung 42: Änderung der CO₂-Permeabilität einer Matrimidmembran bei konstantem Feeddruck von 25 bar

Der CO₂-Partialdruck bei dem der Beginn des Plastifizierungseffekts feststellbar ist, wird als Plastifizierungsdruck bezeichnet und unterscheidet sich bei den unterschiedlichen Materialien. Aus diesem Grund wurde auch der Plastifizierungseffekt bei PSU- Membranen sowie Torlon-Membranen (PAI) untersucht. In den Abbildungen 43 und 44 sind diese Ergebnisse dargestellt. Es zeigte sich dabei, dass bis zu dem gemessenen Druck von 25 bar bei beiden Polymeren kein Plastifizierungseffekt auftrat. Diese Erkenntnisse, sowie die dargestellte Plastifizierung der Matrimidmembran decken sich mit den Ergebnissen der Literatur [38, 48]. Bei höheren Drücken tritt schließlich auch die Plastifizierung bei den PSU-Membranen und Torlon-Membranen auf. Die jeweiligen Plastifizierungsdrücke sind $p(\text{PSU}) = \text{ca. } 34 \text{ bar}$ [48], $p(\text{Torlon}) = \text{ca. } 86 \text{ bar}$ und $p(\text{Matrimid}) = \text{ca. } 10 \text{ bar}$ [38]. Diese beiden Materialien sind also deutlich unsensibler gegenüber CO₂-Plastifizierung.

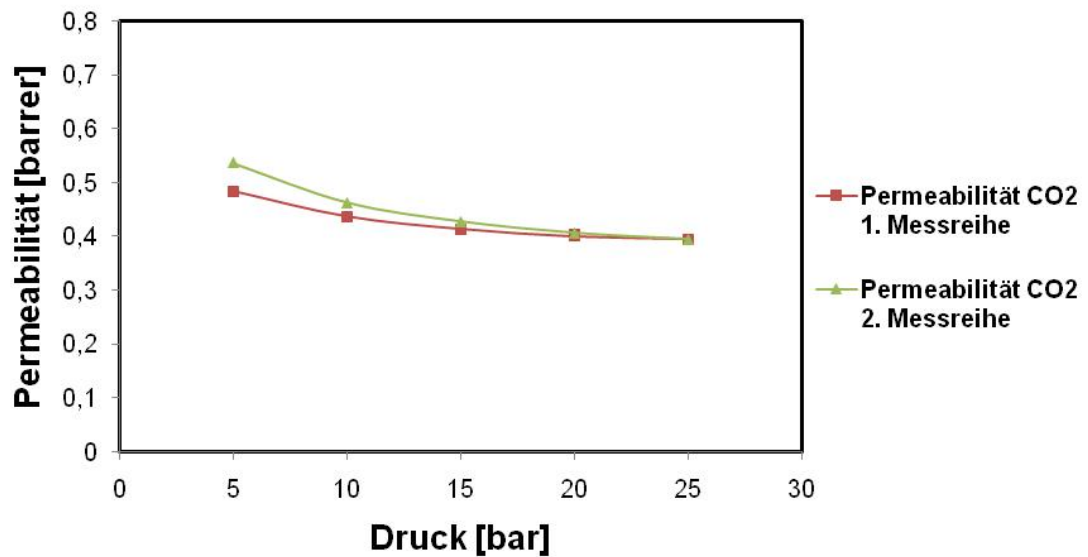


Abbildung 43: Änderung der CO₂-Permeabilität einer Torlonmembran auf Grund von Plastifizierung

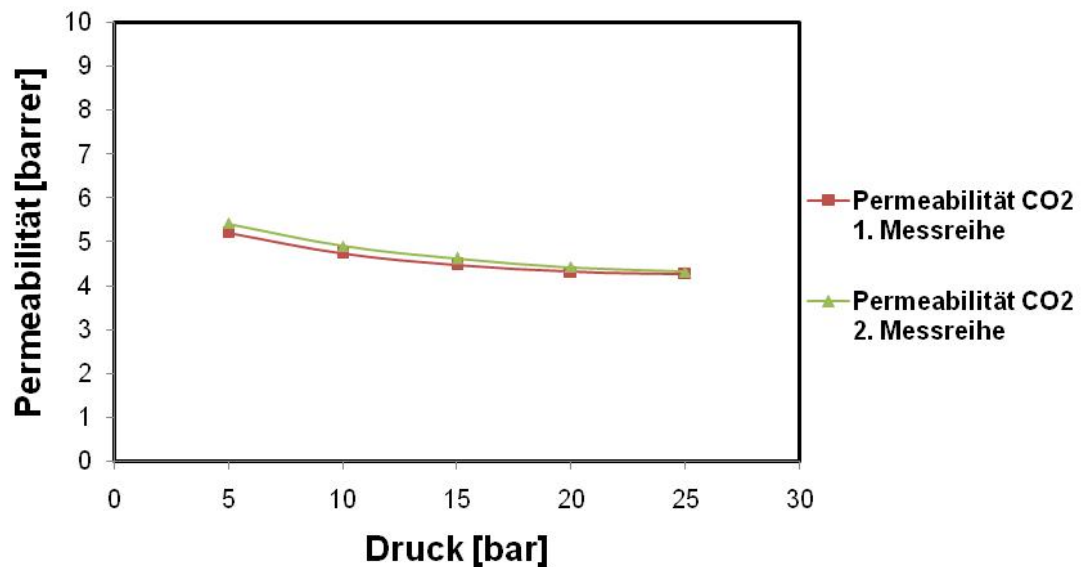


Abbildung 44: Änderung der CO₂-Permeabilität einer PSU-Membran auf Grund von Plastifizierung

Um Membranen gegenüber Plastifizierungseffekten widerstandsfähiger zu machen, gibt es verschiedene Möglichkeiten, mit denen sich im Bereich der Forschung auseinander gesetzt wird. Diese sind beispielsweise Temperaturbehandlung [51,52], Cross-Linking [50] der Polymermatrix sowie die Verwendung von Polymerblends [38].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Matrimid sehr leicht plastifiziert. Dies muss beim Betrieb eines Membranreaktors vermieden werden, um eine effiziente Gastrennung zu gewährleisten. Im Falle der Planung eines Membranmoduls für die Algenwasserstoffproduktion, wie ihn Kapitel 4.1. erwähnt, relativiert sich jedoch die Gefahr der Plastifizierung auf Grund der zu erwartenden geringen CO₂-Konzentrationen im Feedgas (siehe Abbildung 20, S.26).

6.2.10. *Polymerblends*

Um die Möglichkeit der Einflussnahme auf das Auftreten der Plastifizierung einer Matrimidmembran zu untersuchen, wurden im Zuge dieser Arbeit CO₂-Permeationsmessungen mit Polymerblends durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in diesem Kapitel besprochen.

Plastifizierung führt zu einem Verlust der Trennleistung. Deshalb wurde die Möglichkeit untersucht Matrimidmembranen widerstandsfähiger gegen diesen Effekt zu machen. Hierzu wurden, in Anlehnung an die Studie „Miscibility study of Torlon® polyamide-imide with Matrimid® 5218 polyimide and polybenzimidazole“ [59], Polymermischungen hergestellt. Matrimid wurde mit den beiden Polymeren Torlon und PSU, die beide eine höhere CO₂-Toleranz aufweisen, vermischt. Damit soll die Möglichkeit der Reduktion der CO₂-Plastifizierung mit Hilfe von Polymerblends untersucht werden.

Die verwendeten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 11 ersichtlich. Das Herstellungsverfahren entspricht jeweils dem einer reinen Matrimidfolie (siehe Kapitel 4.2.4.). Die oben angeführte Studie bestätigt eine Mischbarkeit der beiden Polymere „Torlon 4000T“ und „Matrimid 5218“ über den gesamten Mischungsbereich. Dies wird in der Studie mit Hilfe der Analysemethoden DSC, MDSC, FTIR und DMA bestätigt. Ein Indiz für die Mischbarkeit der Polymere ist das Auftreten von nur einem T_g bei einer Messung des Wärmeflusses als Funktion der Temperatur mit Hilfe einer DSC-Messung. Der gefundene T_g sollte dabei zwischen den beiden Glasübergangstemperaturen der reinen Polymere liegen. Werden zwei Glasübergangstemperaturen gefunden, kann auf eine Nichtmischbarkeit geschlossen werden.

Die Folien, hergestellt aus den Polymerblends, sowie Folien bestehend aus nur einem Polymer, wurden im Zuge dieser Untersuchungen mit Hilfe des DSC-Messgeräts STA 449C Jupiter der Firma Netzsch analysiert und die Glasübergangstemperaturen bestimmt. Hauptaugenmerk galt dabei nicht der exakten Bestimmung der Glasübergangstemperaturen, vielmehr galt es die Trends dieser zu erkennen und die Werte mit der verwendeten Studie zu vergleichen. Mit Hilfe der DSC-Messungen wurden die Mischungen Matrimid/Torlon 50/50 bzw. 75/25 und Matrimid/PSU 50/50 auf ihre Mischbarkeit untersucht. Des Weiteren wurden auch die

Glasübergangstemperaturen einer reinen Torlon-Folie und einer reinen PSU- Folie bestimmt.

Vor den Messungen wurde eine Korrekturkurve mit einem Leertiegel aufgenommen. Die Proben wurden anschließend im Temperaturbereich von 100°C – 400°C mit einer Heizrate von 20 K/min aufgeheizt. Das DSC-Signal in μV wurde gegen die Temperatur aufgetragen. Die Auswertungen der DSC-Messungen sind im Anhang B Abbildungen 64 – 69, S. 98 – 100, angeführt. In Tabelle 11 sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen sowie Vergleichswerte angegeben.

Tabelle 11: Ermittelte Glasübergangstemperaturen, Vergleichswerte der Literatur sowie die Selektivitätsverluste der Permeationsmessungen der Polymerblends und der reinen Folien

Polymermischung	Mischungsverhältnis [%]	T_g [°C]	T_g Literatur [°C]	Selektivitätsverlust [%]
Matrimid/PSU	50/50	193 u. 310	187 u. 307 ³ [61]	17,2
Matrimid/Torlon	50/50	301	304,1 [59]	5,56
Matrimid/Torlon	75/25	304	313 ⁴ [59]	18,3
Matrimid	100	316	320,8 [59]	40,9
Torlon	100	292	274,7 [59]	
PSU	100	187	190 [60]	

Man erkennt deutlich, dass die ermittelten Werte der Glasübergangstemperaturen sehr gut mit den angegebenen Literaturwerten übereinstimmen. Die Matrimid/Torlon-Mischungen zeigten ähnliche Trends wie in der verwendeten Studie. Es zeigte sich nur jeweils ein T_g der Polymerblends, der zwischen denen der Homopolymeren lag. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die hergestellten Polymerblends vollkommen mischbar sind.

Auffallend sind die beiden Glasübergangstemperaturen von 193°C und 310°C der Mischung Matrimid/PSU 50/50. Eine Studie [61], die sich mit der Mischbarkeit von Polysulfonen und Polyimiden näher beschäftigte, zeigte, dass im Mischungsverhältnis 50/50 diese Polymermischung im ersten Schritt ein einphasiges System bildet. Werden die Proben jedoch Temperaturen nahe dem T_g von reinem Matrimid (ca. 320°C) ausgesetzt, kommt es zur Entmischung der Phase und die beiden Glasübergangstemperaturen der gemischten Homopolymere werden sichtbar.

Die in dieser Masterarbeit eingesetzte Matrimid/PSU-Polymermischung wurde nie über eine Temperatur von 150°C erhitzt. Allerdings wurden die Folien über mehrere Tage bei 150°C im Ofen getrocknet. Dies lässt den Schluss zu, dass es auf Grund dieser langen Zeit im Trockenschrank zu einer Phasenseparation gekommen ist und

³ Aus Figure 5b abgelesen und in °C umgerechnet

⁴ Interpoliert aus den Werten T/M 2:8 = 314,3 °C und T/M 3:7 = 311,7 °C

aus diesem Grund die beiden Glasübergangstemperaturen der Polymere Matrimid und PSU erkennbar wurden.

In den Abbildungen 45 und 46 sind die H_2 -Permeabilitäten zweier aufeinander folgender Messserien der Polymermischungen und einer reinen Matrimidmembran abzulesen. Dabei zeigen sich die erwarteten Ergebnisse. Die reine Matrimidmembran besitzt die höchste H_2 -Permeabilität. Durch das Zumischen von Polymeren mit schlechteren H_2 -Permeationseigenschaften sinkt der Wasserstofffluss in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses. Auffällig ist jedoch die hohe H_2 -Permeabilität der Matrimid/PSU 50/50 Membran, die nur knapp unter der einer reinen Matrimidfolie liegt. Die Erklärung hierfür ist vermutlich in der erfolgten Entmischung der Polymerphase während des Trocknens, wie sie in den vorhergehenden Absätzen beschrieben wurde, zu suchen.

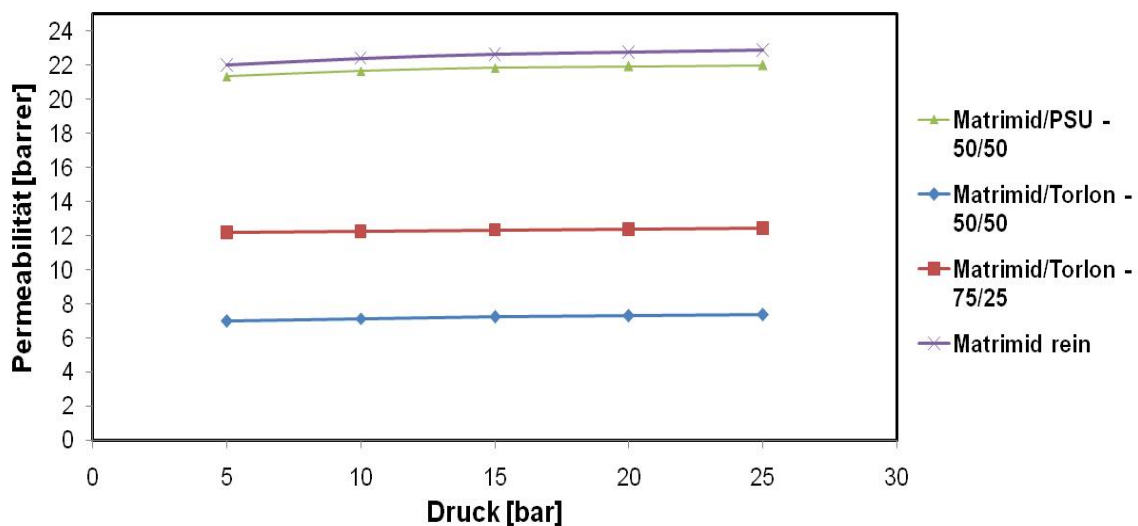


Abbildung 45: H_2 -Permeabilitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

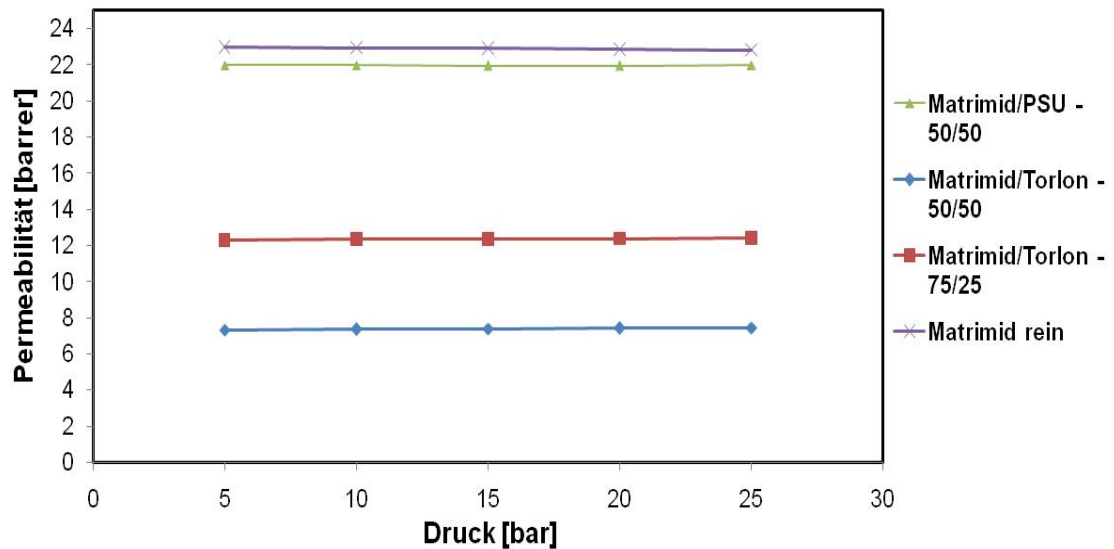


Abbildung 46: H₂-Permeabilitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

Die Abbildungen 47 und 48 zeigen nun anhand der CO₂-Permeabilität die Neigung zur Plastifizierung. Alle gemessenen Membranen zeigen einen Plastifizierungseffekt, mit einem Plastifizierungsdruck von ca. 10 bar. Vergleicht man außerdem die Permeabilitäten der beiden Messserien bei den jeweiligen Drücken miteinander, ist stets eine erhöhte Permeabilität in Messserie 2 zu erkennen. Die Ursache ist die, bereits während Messserie 1 eingetretene, Plastifizierung der Membranen. Den deutlichsten Plastifizierungseffekt zeigt dabei das reine Matrimid. Die Matrimid/Torlon-Mischungen hingegen zeigen nur einen geringen Anstieg der Permeabilität verglichen mit reinen Matrimidmembranen. Verantwortlich ist hierfür das zugemischte Torlon, das einen deutlich höheren Plastifizierungsdruck und damit eine höhere Toleranz gegenüber CO₂ aufweist (vergleiche Kapitel 6.2.9.). Die PSU/Matrimid Membran zeigt ein deutliches Plastifizierungsverhalten hinsichtlich des Permeabilitätsanstieges, wenn auch gegenüber reinem Matrimid in etwas abgeschwächter Form. Die zweiten Messreihen aller Membranen zeigen eine deutlich geringere Permeabilitätsänderung mit steigendem CO₂-Druck. Dies erklärt sich durch den bereits in den ersten Messreihen eingetretenen Plastifizierungseffekt, der irreversibel ist.

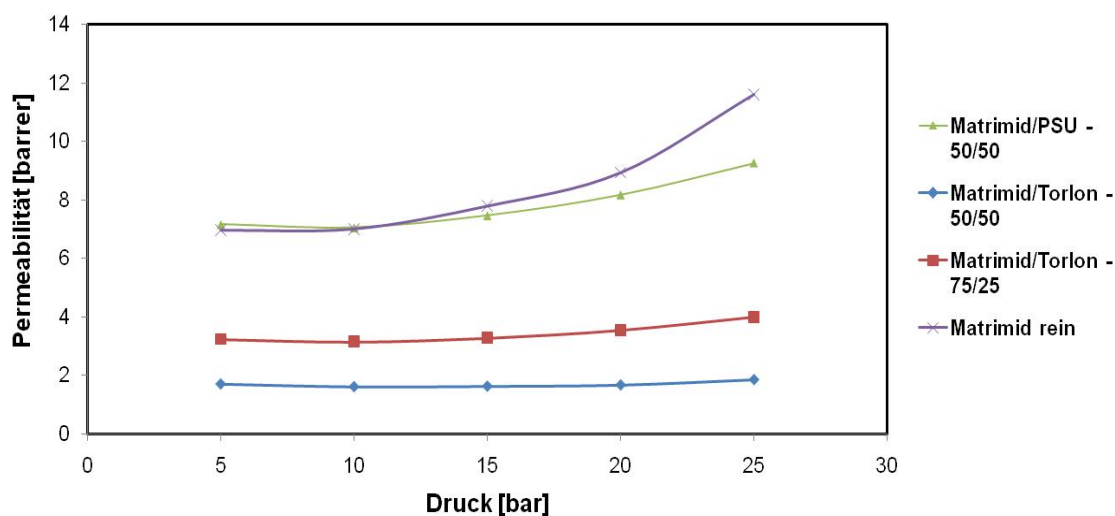


Abbildung 47: CO₂-Permeabilitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

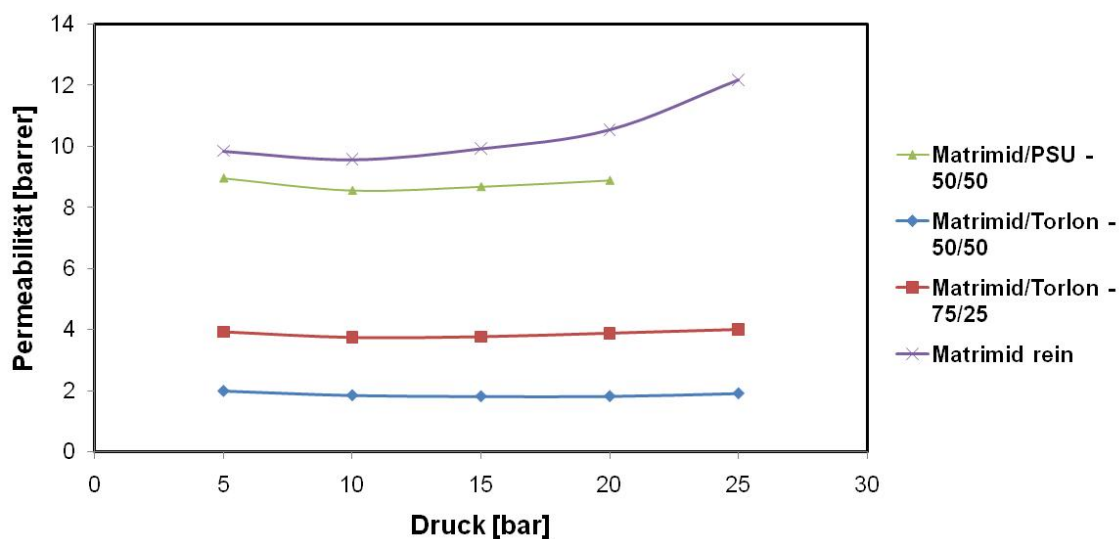


Abbildung 48: CO₂-Permeabilitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

Die Änderungen der Selektivitäten sind in den Abbildungen 49 und 50 dargestellt. Die Torlon/Matrimid 50/50 Mischung weist die höchste Selektivität auf, die sich beim Auftreten des Plastifizierungseffekts nur geringfügig ändert. Die prozentuelle Abnahme der Selektivitäten der Membran Matrimid/PSU 50/50 und der Membran Matrimid/Torlon 75/25 liegen in etwa im selben Bereich. Allerdings besitzt Erstere insgesamt eine vergleichsweise niedrigere Selektivität. Matrimid zeigt wie erwartet einen enormen Verlust der Selektivität auf Grund der Plastifizierung. Die Selektivitätsverluste in % bezogen auf den jeweiligen Ausgangswert sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Zu erwähnen ist noch die erkennbare

Selektivitätssteigerung der Membranen bei Drücken von 10 – 20 bar. Dies ist durch die bereits in Kapitel 6.2.6. erwähnte Abnahme der CO_2 -Permeabilität auf Grund von Abweichungen vom Henryschen Gesetz zu erklären.

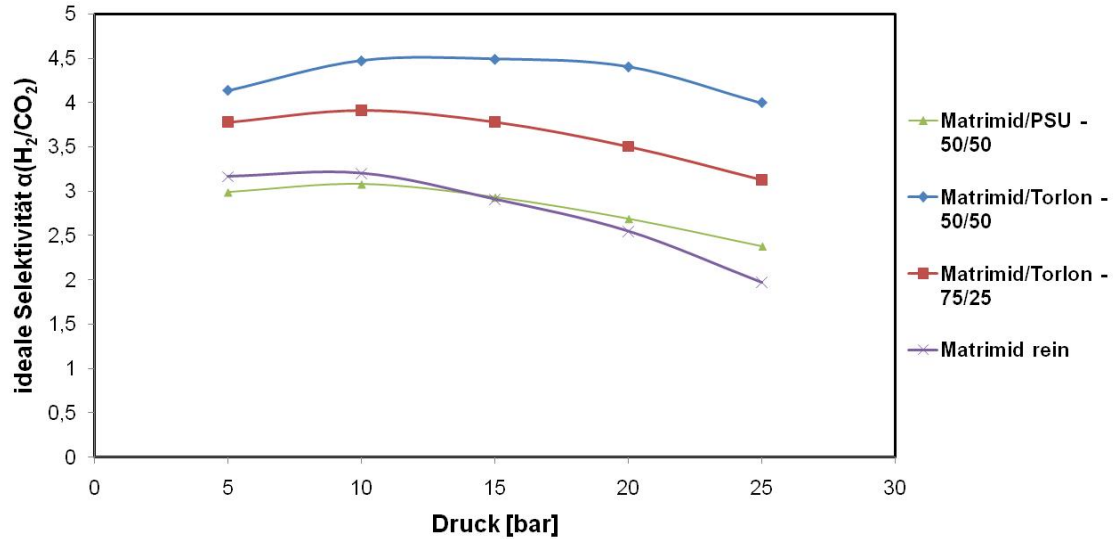


Abbildung 49: Selektivitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

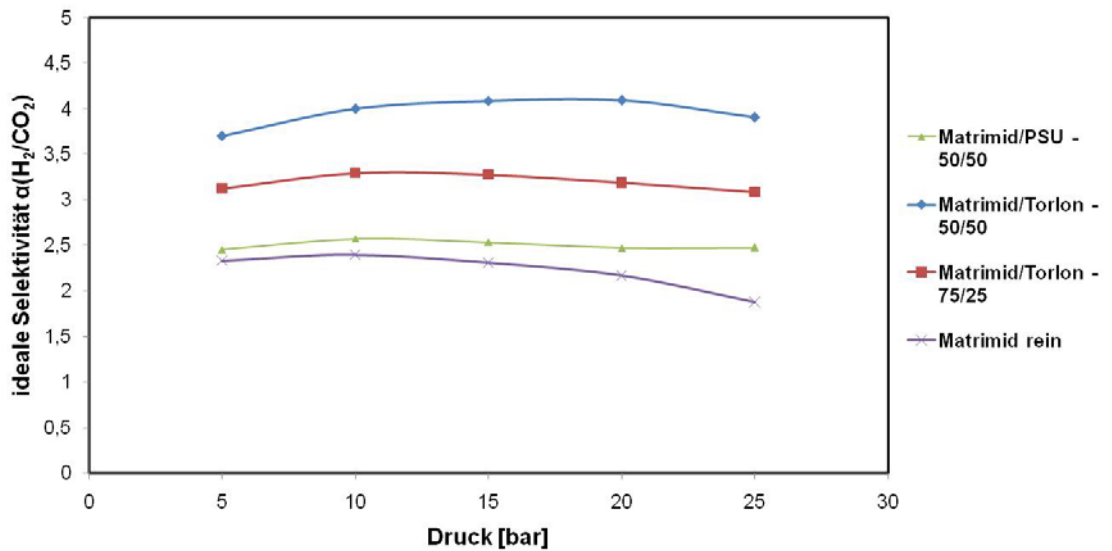


Abbildung 50: Selektivitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Messungen mit Polymerblends gezeigt haben, dass mit vergleichsweise einfachen Methoden eine Optimierung des Membranverfahrens hinsichtlich Permeabilität und Selektivität sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Plastifizierung möglich ist. Dies bedeutet, dass in

Abhängigkeit der Gaszusammensetzung des Feedgases und der gewünschten Reinheit des Permeats ein optimales Polymermischungsverhältnis gewählt werden kann und so eine Steigerung der Gesamteffizienz des Membranmoduls erreicht werden kann. Die Neigung zur Plastifizierung kann mit Hilfe von Polymerblends ebenfalls sehr leicht gesenkt werden, dies geht jedoch stets auf Kosten der Wasserstoffpermeation.

6.3. Gasmischungsmessungen

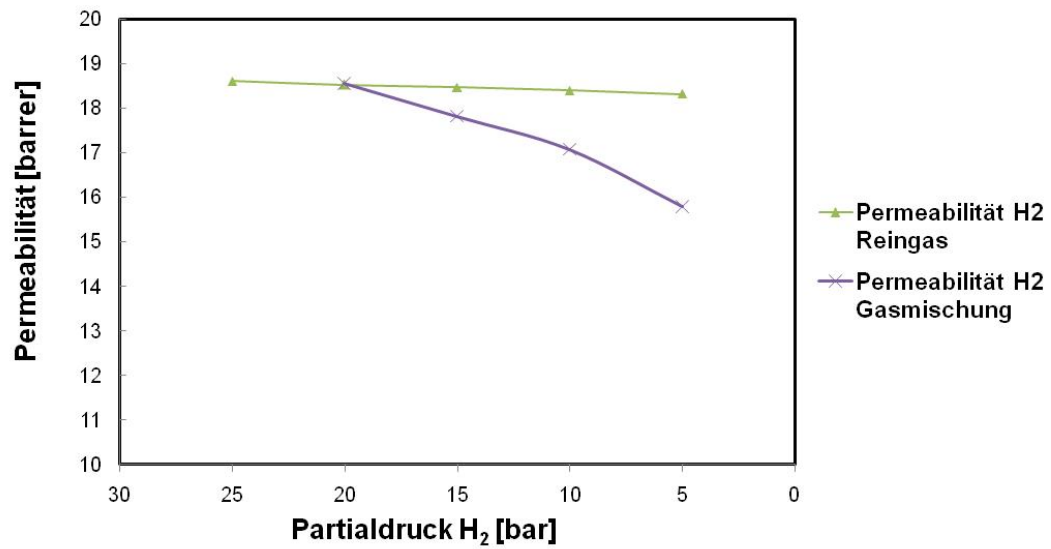
Die durchgeführten Gasmischungsmessungen ermöglichten die Einflüsse eines zweiten Gases auf die Permeabilitäten zu untersuchen, die auf Grund von Wechselwirkungen der Gase zustande kommen. Hierzu wurde bei gleichbleibender H_2 - Flussrate (200 ml/min) und konstantem Gesamtdruck von 20 bar schrittweise ein zweites Gas (N_2 oder CO_2) zugemischt. Die Ermittlung der Permeabilitäten erfolgt nach demselben Prinzip wie bei einer Reingasmessung (siehe Kapitel 5.4.1., S. 38). Allerdings gilt es, statt dem Gesamt-Feeddruck, die jeweiligen Partialdrücke der gemischten Gase zu berücksichtigen.

6.3.1. *H_2/N_2 -Gasmischungsmessungen*

Der Einfluss auf die Wasserstoffpermeabilität von N_2 im Gasgemisch wurde untersucht, indem stufenweise die N_2 -Konzentration im Feed erhöht wurde. Ein exemplarischer Versuchsablauf einer H_2/N_2 Gasmischungsmessung ist in Tabelle 12 nachvollziehbar. In den Abbildungen 51, 52 und 53 ist die Auswirkung von Stickstoff im Feedgas auf die Wasserstoffpermeabilität dargestellt. Man erkennt, dass mit sinkendem H_2 -Partialdruck, verursacht durch die Zunahme der N_2 -Konzentration, die Wasserstoffpermeabilität annähernd linear abfällt. Die grünen Messlinien zeigen als Vergleich den Zusammenhang zwischen Permeabilität und H_2 -Partialdruck eines reinen H_2 -Feedgases.

Tabelle 12: Exemplarischer Versuchsablauf einer H₂/N₂-Gasmischungsmessung

Vergangene Zeit [min]	Gesamtdruck [bar]	Temperatur [°C]	H ₂ -Fluss [ml/min]	N ₂ -Fluss [ml/min]
60	20	30	200	0
120	20	30	200	65
180	20	30	200	200
240	20	30	200	600
300	20	30	200	0
360	20	30	200	65
420	20	30	200	200
360	20	30	200	600

Abbildung 51: H₂-Permeabilitätsänderung einer H₂/N₂-Gasmischungsmessung einer Matrimidmembran

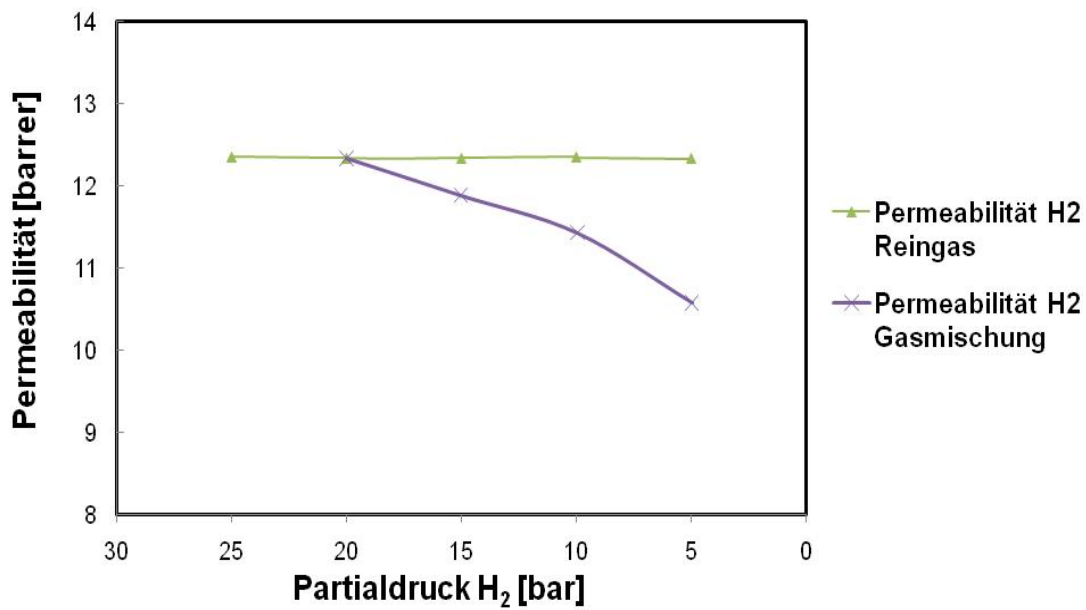


Abbildung 52: H₂-Permeabilitätsänderung einer H₂/N₂- Gasmischungsmessung einer PSU-Membran

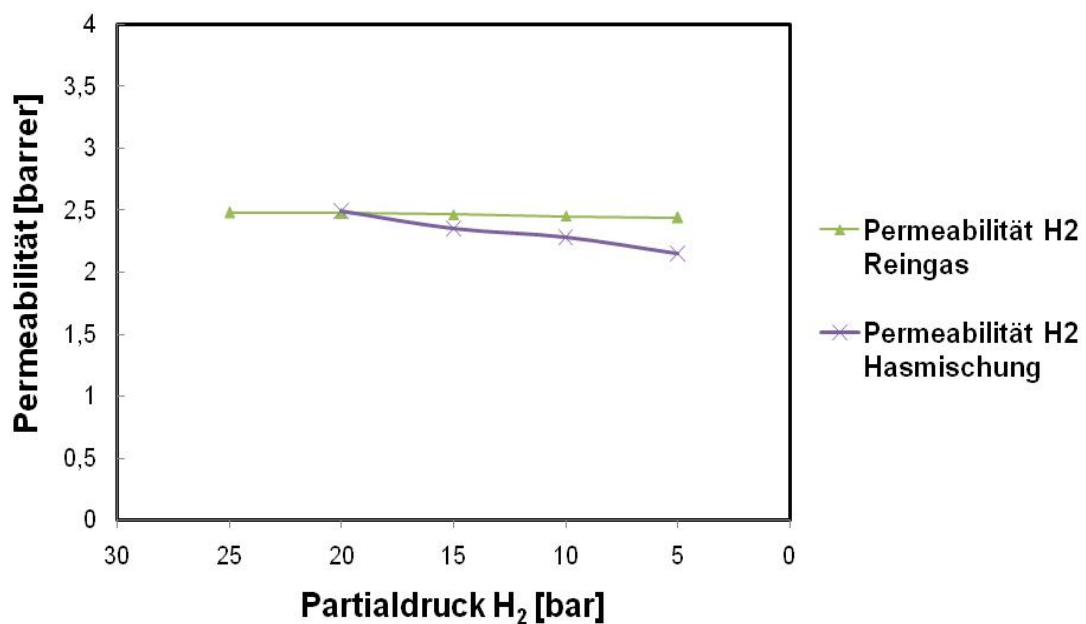


Abbildung 53: H₂-Permeabilitätsänderung einer H₂/N₂- Gasmischungsmessung einer Torlonmembran

Die Gasmischungsmessungen H₂/N₂ zeigen, dass es auf Grund der zunehmenden N₂-Konzentration im Feed zu einer Abnahme der H₂-Permeabilität kommt. Die Abnahme folgt dabei einem annähernd linearen Verlauf und lässt sich mit Hilfe des Lösungs-Diffusions-Mechanismus erklären. Die beiden Gase H₂ und N₂ weisen eine

vergleichbare Löslichkeit in der Membran auf. Der Unterschied besteht in der Diffusion. H_2 bewegt sich um rund zwei Größenordnungen schneller durch die Membran. Das vorhandene N_2 permeiert langsam und blockiert auf diese Weise Hohlräume, die anderen Falls für den H_2 -Transport zur Verfügung stehen könnten. Eine Verringerung des effektiven freien Volumens ist die Folge und daraus resultiert die sinkende H_2 -Permeabilität. In Abbildung 54 ist der %-Permeabilitätsverlust, bezogen auf die Reingaspermeabilitäten der drei Membranen, dargestellt. Hierbei fällt auf, dass alle drei Membranen dem selben Verlauf folgen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Permeabilitätsabnahme ein materialunabhängiges Phänomen ist und ausschließlich auf Grund von Wechselwirkungen zwischen den Gasen verursacht wird.

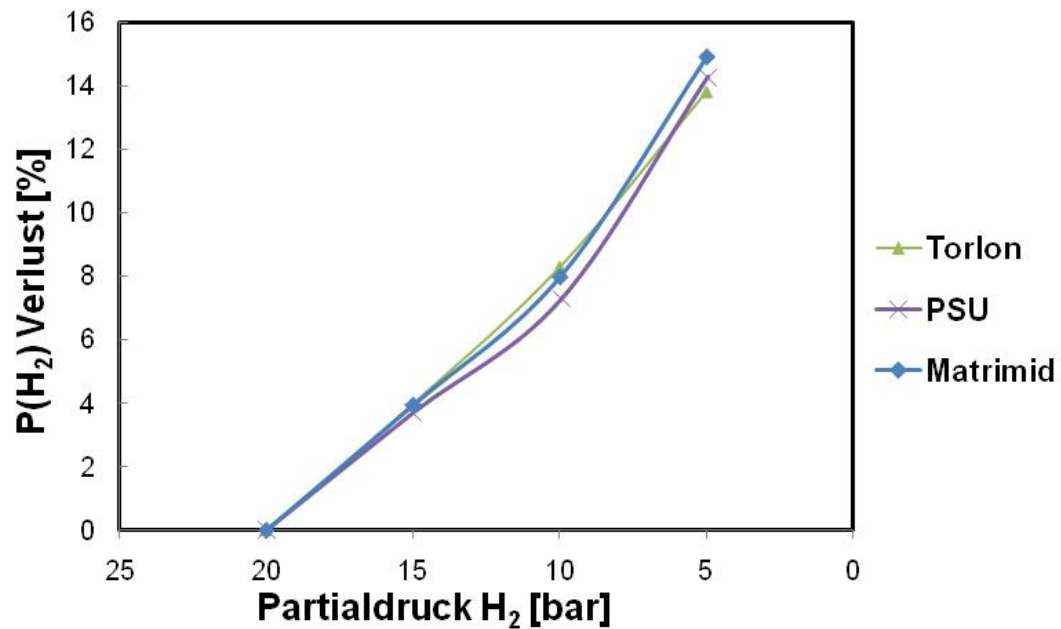


Abbildung 54: Prozentueller Selektivitätsverlust der verschiedenen Membranen einer H_2/N_2 -Gasmischungsmessung

6.3.2. H_2/CO_2 -Gasmischungsmessungen

Es wurde der Einfluss von CO_2 im Gasgemisch auf die Wasserstoffpermeabilität untersucht, indem stufenweise die CO_2 -Konzentration im Feed erhöht wurde. Ein exemplarischer Versuchsablauf einer H_2/CO_2 -Gasmischungsmessung ist mittels Tabelle 13 nachvollziehbar.

Tabelle 13: Exemplarisches Versuchsablauf einer H_2/CO_2 -Gasmischungsmessung

Vergangene Zeit [min]	Gesamtdruck [bar]	Temperatur [°C]	H_2 -Fluss [ml/min]	CO_2 -Fluss [ml/min]
60	20	30	200	0
120	20	30	200	4
180	20	30	200	8
240	20	30	200	12
300	20	30	200	17
360	20	30	200	22
420	20	30	200	50
480	20	30	200	85
540	20	30	200	135
600	20	30	200	200
660	20	30	200	0
720	20	30	200	4
780	20	30	200	8
840	20	30	200	12
900	20	30	200	17
960	20	30	200	22
1020	20	30	200	50
1080	20	30	200	85
1140	20	30	200	135
1200	20	30	200	200

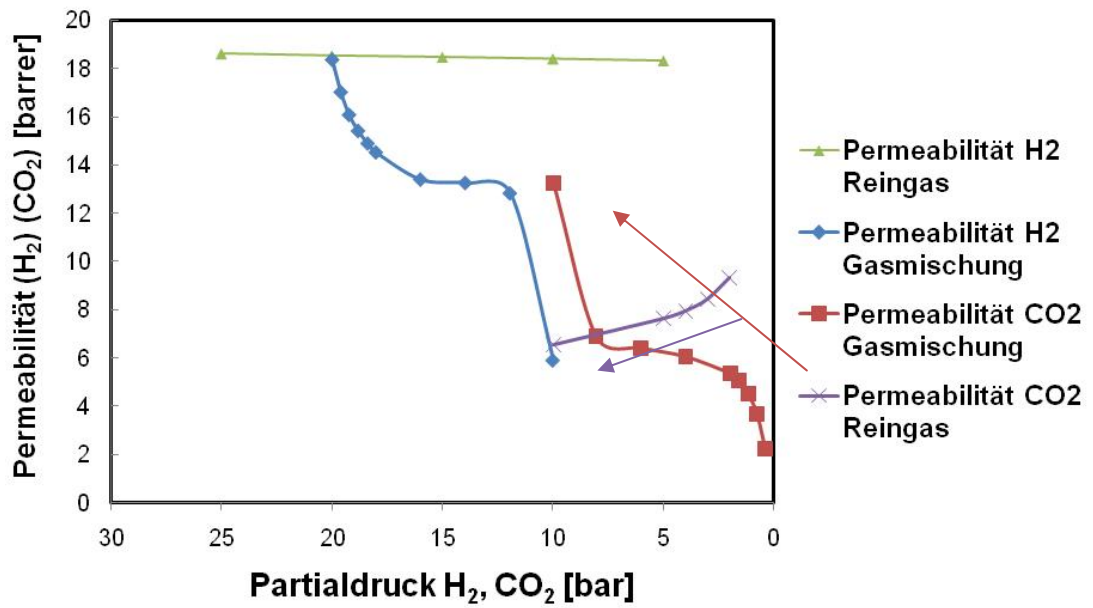


Abbildung 55: Permeabilitätsänderungen (H₂ und CO₂) einer H₂/CO₂-Gasmischungsmessung einer Matrimidmembran

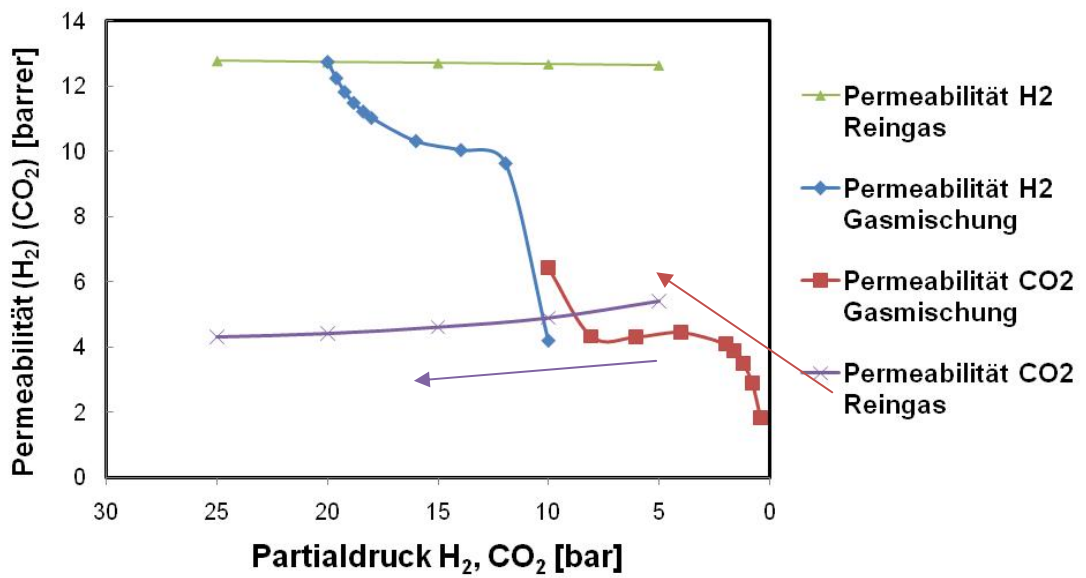


Abbildung 56: Permeabilitätsänderungen (H₂ und CO₂) einer H₂/CO₂-Gasmischungsmessung einer PSU-Membran

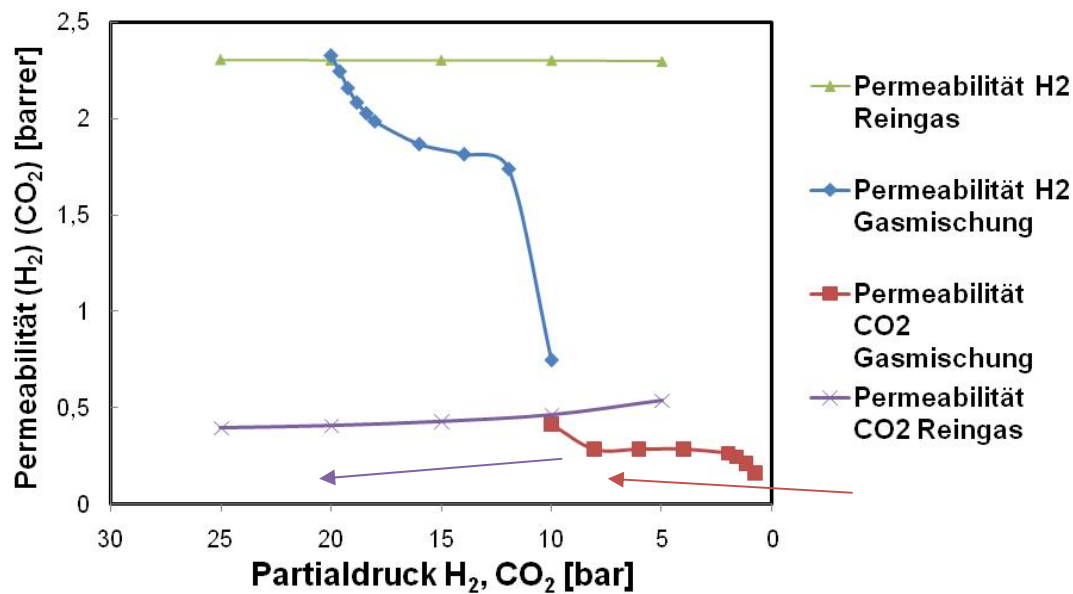


Abbildung 57: Permeabilitätsänderungen (H₂ und CO₂) einer H₂/CO₂-Gasmischungsmessung einer Torlonmembran

In den drei Abbildungen 55, 56 und 57 ist der Permeabilitätsverlust auf Grund des Zumischens von CO₂ dargestellt. Hierbei fällt auf, dass bereits bei geringen CO₂-Konzentrationen und einer minimalen Änderung des H₂-Partialdrucks von 20 bar auf ca. 18 bar ein deutlicher Abfall der H₂-Permeabilitäten feststellbar ist. Anschließend ist ein Plateau erkennbar, da sich die Wasserstoffpermeabilität im Bereich zwischen ca. 16 – 12 bar nur gering ändert. Ab ca. 12 bar ist erneut eine starke Abnahme erkennbar. Die CO₂-Permeabilität zeigt, in Richtung des Pfeils gelesen, mit steigendem Partialdruck, auf Grund zunehmender CO₂-Konzentration im Feedgas, denselben, wenn auch verständlicherweise gespiegelten Verlauf. Als Vergleich sind in den drei Abbildungen 55, 56 und 57 zusätzlich die Permeabilitätsverläufe der CO₂-Reingasmessungen dargestellt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Entwicklung der H₂-Permeabilität auf Grund der zunehmenden CO₂-Konzentrationen für alle drei gemessenen Membranmaterialien ähnlich ist. Dies lässt sich anhand der in Abbildung 58 dargestellten %-Permeabilitätsabnahme bezogen auf die Reingaspermeabilität nachvollziehen. In Abbildung 59 ist eine Vergrößerung der Abbildung 58 im Druckbereich von 20 - 11 bar dargestellt. Es werden in dieser Abbildung die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen, die in den 3 vorhergehenden Abbildungen verwendet wurden, sowie die Ergebnisse der weiteren durchgeführten Messserien dargestellt. Diese zusätzlichen Messkurven können den identen Verlauf der Permeabilitätsverluste bestätigen. Auffallend ist, dass die beiden Matrimidkurven (Messserie 1 und Messserie 2) von den Verläufen der anderen Membranmaterialien abweichen. Zwar zeigen, die beiden Kurven die selben Verläufe der H₂-Permeabilitätsverluste, allerdings sind Unterschiede der %-Verlust-Werte deutlich erkennbar. Betrachtet man die Kurve der 1. Matrimid-Messserie, so fällt auf, dass

Abweichungen von den anderen Materialien erst bei einem H_2 -Partialdruck von 14 bar (dies entspricht einem CO_2 -Partialdruck von 6 bar) auftreten. Die anschließende Abweichung der Kurve ab diesem Punkt erklärt sich durch das Auftreten von Plastifizierungseffekten. In Kapitel 6.2.9. wurde erwähnt, dass der CO_2 -Plastifizierungseffekt einer Matrimidfolie bei ca. 10 bar CO_2 -Partialdruck auftritt. Bei den sehr langen Messzeiten von 5 Stunden pro Druckstufe, wie sie bei den H_2/CO_2 -Gasmischungsmessungen verwendet wurden, ist der beginnende Plastifizierungseffekt bereits bei niedrigeren CO_2 -Partialdrücken erkennbar. Die Abweichungen der 2. Matrimid-Messerserie erklären sich ebenfalls durch die Plastifizierung. Da diese jedoch bereits in der ersten Messserie stattgefunden hat und irreversibel ist, sind die Abweichungen von Anfang an erkennbar.

Die in den Abbildungen 55 - 59 präsentierten Ergebnisse konnten mit keiner der zur Verfügung stehenden Literatur bestätigt werden. Um diese unerwarteten Auswirkungen eines H_2/CO_2 -Gasmisches auf die H_2 -Permeabilität besser verstehen zu können, wären weitere Messungen nötig. Vor allem zusätzliche Messpunkte im H_2 -Partialdruckbereich von 12 - 10 bar wären notwendig, um ein besseres Verständnis für den plötzlichen Permeabilitätsabfall zu erhalten. Diese erforderlichen Messungen konnten im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Trotzdem wird nun in weiterer Folge versucht eine Erklärung für die dargestellten Permeabilitätsänderungen zu liefern.

Die erste nichtlineare Abnahme im Partialdruckbereich von 20 – 16 bar kann auf die deutlich höhere Löslichkeit des CO_2 im Polymer zurückgeführt werden. Das CO_2 löst sich deutlich besser im Polymer als das H_2 , diffundiert aber anschließend langsamer durch die Membran und blockiert auf diese Weise die H_2 -Diffusion. Dies führt ähnlich wie bei den H_2/N_2 -Gasmischungen zu einer Reduktion des für die H_2 -Permeabilität zur Verfügung stehenden freien Volumens. Auf Grund der deutlich besseren Löslichkeit des CO_2 gegenüber N_2 ist die anfängliche H_2 -Permeabilitätsabnahme jedoch deutlich stärker als bei H_2/N_2 -Gasmischungen (vergleiche Abbildungen 51, 52 und 53).

Anschließend erfolgt im Partialdruckbereich von 16 – 12 bar ein linearer Verlust der H_2 -Permeabilität (dies ist in Abbildung 59 gut zu erkennen). Diese lineare Abnahme der H_2 -Permeabilität zeigte sich bereits bei den H_2/N_2 -Gasmischungen. Sie lässt darauf schließen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen der Löslichkeit und Diffusion zwischen H_2 und CO_2 eingestellt hat.

Bei ca. 12 bar kommt es zu einer sprunghaften Abnahme der H_2 -Permeabilität und im Gegenzug zu einem Anstieg der CO_2 -Permeabilität. Für diese Permeabilitätsänderung konnte bislang keine Erklärung gefunden werden. Es scheint jedoch, dass es zu einer Art „Beschleunigung“ der CO_2 -Permeation kommt, die auf Kosten der H_2 -Permeation geht. Dies führt letztendlich dazu, dass die CO_2 -Permeabilität über oder auf dem Niveau der Reingase- CO_2 -Permeabilität liegt.

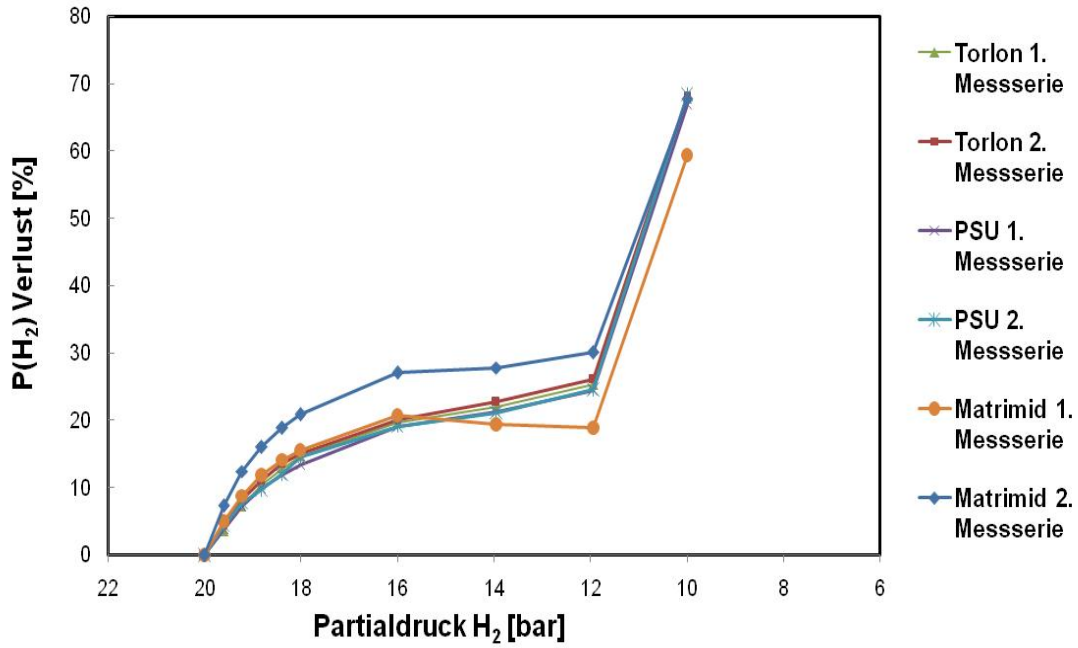


Abbildung 58: Prozentueller Selektivitätsverlust der verschiedenen Membranen einer H₂/CO₂-Gasmischungsmessung

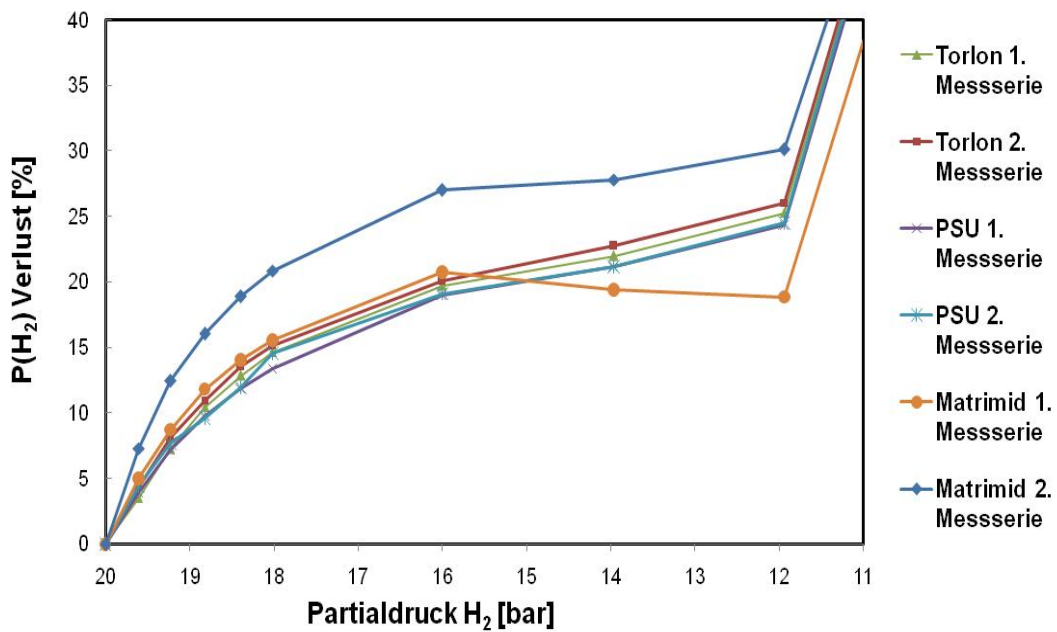


Abbildung 59: Vergrößerter Ausschnitt der prozentueller Selektivitätsverluste der verschiedenen Membranen einer H₂/CO₂-Gasmischungsmessung

6.4. Time-Lag-Messungen

Die Time-Lag-Messung ist eine sehr genaue Methode zur Bestimmung von Reingaspermeabilitäten und idealen Selektivitäten. Mit Hilfe der Messungen konnten die Stickstoff-Permeabilitäten der Membranen bestimmt werden. Dies war im Aufbau der Reingas/Gasmischungsmessungen auf Grund der geringen N_2 -Permeationsraten ($< 0,002$ ml/min) durch die Membranen nicht möglich.

Die Versuchsanlage wurde im Unterdruckbereich von ca. 1 – 25 Torr (\approx ca. 1,3 – 26,3 mbar) und einer konstanten Temperatur von 20°C betrieben. Dabei wurde die Änderung des Permeatdrucks gegen die Zeit aufgenommen. Zusätzlich wurde eine Korrekturkurve aufgenommen, um die Leckrate des Systems berücksichtigen zu können. Die Steigung der Leckratenkurve wurde in der Auswertung von der Steigung der Messkurve abgezogen. Der genaue Ablauf des Startvorgangs der Messung ist in Kapitel 5.5. beschrieben. Ein Beispiel einer Time-Lag-Messung einer PSU-Membran, inklusive der Korrekturkurve, ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen mit Hilfe der Time-Lag-Messung sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

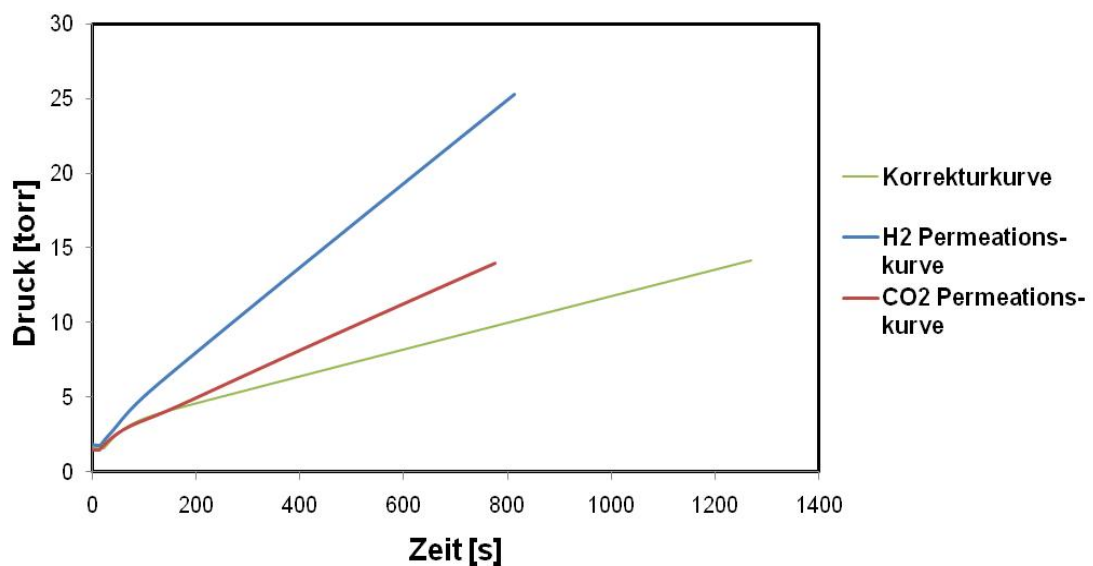


Abbildung 60: exemplarische Time-Lag-Messung einer PSU-Membran

Tabelle 14: Ergebnisse der Time-Lag-Messungen

		Matrimid	PSU	Torlon	Lite U
Time-Lag-Messungen	P(H ₂) [barrer]	19,1	10,7	1,55	10,6
	P(CO ₂) [barrer]	6,3	4,2	-	4,3
	P(N ₂) [barrer]	0,16	0,03	0,001	0,03
	α (H ₂ /CO ₂)	3,03	376	0	313
	α (H ₂ /N ₂)	119	2,55	157	2,48
	P(H ₂) Reingas ⁵ [barrer]	22,5	12,6	2,69	11,5
	P(CO ₂) Reingas ⁵ [barrer]	7,24	4,83	0,44	4,40
	P(N ₂) Literatur [barrer]	0,16 [20]	0,17 [23]	0,014 [56]	0,17 [23]

Der Vergleich der H₂- und CO₂-Permeabilitäten der Time-Lag-Messungen mit denen der Reingasmessungen zeigt, dass die Werte in ähnlichen Bereichen liegen. Die Abweichungen können mit den unterschiedlichen Messtemperaturen (Time-Lag = 20°C, Reingas = 30°C) erklärt werden. Um exakte Vergleichswerte zu erhalten, wäre das Thermostatisieren der gesamten Versuchsanlage (Rohre, Zusatzvolumen und Reaktor) bei der Time-Lag-Messung nötig. Dies konnte experimentell nicht realisiert werden. Die Permeabilitäten P(H₂) und P(CO₂) wurden mit Hilfe des zugeschalteten Zusatzvolumens ZV1 (siehe Abbildung 28, S. 41) ermittelt. Daraus lässt sich schließen, dass die Messapparatur in dieser Versuchsanordnung korrekte Messergebnisse liefert.

Vergleicht man die N₂-Permeabilitäten mit den angegebenen Literaturwerten, so fällt auf, dass diese deutlich niedriger sind (Ausnahme P(N₂) Matrimid). Die Ursache hierfür ist in der Konstruktion des Teststandes zu finden. Stickstoff permeiert sehr schlecht durch die verwendeten Membranmaterialien. Im Falle von schlecht permeierenden Testgasen muss die Messung ohne Zusatzvolumen ZV1 erfolgen, um eine geeignete Zeitauflösung des Druckanstiegs zu erhalten. Auf Grund der geringen Flussrate des Stickstoffs und des geringen Permeat-Systemvolumens wirkt sich der Leckstrom deutlich auf die Messung aus. Dies führt letztendlich dazu, dass die Steigung der Korrekturkurve kaum Unterschiede zur Steigung der N₂-Messkurve aufweist. Eine Verfälschung der Ergebnisse ist die Folge. Verstärkt wird dieses Problem durch die, wie in Kapitel 5.5. beschriebene, manuelle Bedienung der Ventile zum Starten des Messvorgangs. Dies bedarf zwar nur einiger Sekunden, verursacht jedoch bei den geringen Flussraten einen großen Fehler.

⁵ Vergleichswerte aus Tabelle 8, S. 54

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der Time-Lag-Messung eine hochsignifikante Messung der Permeabilitäten möglich ist. Allerdings erfordert die Messung von schlecht permeierenden Gasen, wie Stickstoff, einen hohen apparativen Aufwand.

Für weitere Untersuchungen mit der Time-Lag-Methode müsste der Versuchsstand umgebaut werden: Es ist notwendig bei der Verrohrung auf ein möglichst kleines Permeatvolumen zu achten, sowie möglichst wenige Rohrverbindungen einzubauen. Nach dem Einbau jeder Rohrverbindung sollte unverzüglich eine Unterdruckdichtüberprüfung erfolgen und bei ausreichender Dichtheit jegliches weitere hantieren an dem Verbindungstück ausgeschlossen werden. Es hat sich gezeigt, dass kleinste mechanische Beanspruchungen einer Rohrverbindung zu einer Undichtheit führen, die nur mehr durch das Auswechseln des Verbindungsstücks zu beheben ist. Um der angesprochenen Verzögerung des Messstarts auf Grund der manuellen Bedienung entgegenzuwirken, sind automatisierte Magnetventile notwendig.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einsatz von polymerischen Membranen zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch untersucht.

Die Theorie der Gaspermeation porenloser polymerischer Membranen entsprechend dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus wird erklärt und der quantitative Ansatz zur Beschreibung der Permeation erarbeitet.

Zur Herstellung der Polymermembranen wurden zwei Herstellungsmethoden, die Lösungsmittelverdampfungsmethode und die Filmziehmethode, angewandt. Es zeigte sich, dass mit Hilfe der Filmziehmethode ohne großen apparativen Aufwand hochwertige Membranen hergestellt werden konnten. Die Lösungsmittelverdampfungsmethode erwies sich als vergleichsweise unzuverlässig. Dies lag am lange dauernden Formationsprozess, in dem Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden konnten.

Zur Durchführung der experimentellen Arbeit war die Planung und Konstruktion eines Versuchsstandes und eines Membranreaktors notwendig. Auf Basis der Permeationsmessungen der industriellen Polymerfolien erfolgte die Verifizierung der Messergebnisse des Versuchsstandes. Der Vergleich dieser Messergebnisse mit Literaturwerten zeigte, dass der Teststand ausreichend präzise Ergebnisse unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen lieferte.

Der Versuchsstand wurde für die zwei gebräuchlichsten Messmethoden gebaut.

1. Die Reingas/Gasmischungsmessungen untersuchten die Gaspermeation bei konstantem Feedgasfluss durch Analyse des Permeatstroms mittels Gaschromatographie. Der Vorteil dieser Methode lag in der Zeitauflösung. Auf Grund langer Messzeiten konnten so Einflüsse untersucht werden, die erst bei längerem Kontaktieren der Membranen sichtbar wurden. Diese sind beispielsweise die Plastifizierung oder die Membrankonditionierung zu Beginn einer Messung.
2. Die Time-Lag-Messung, die den Druckanstieg als Funktion der Zeit aufnimmt, erwies sich dagegen als deutlich sensitiver und ermöglichte so die Bestimmung der geringen N_2 -Permeabilität. Dabei zeigte sich, dass die bestimmten Permeabilitäten große Abweichungen mit den verglichenen Literaturwerten aufwiesen. Zumindest gelang es die N_2 -Permeabilität für Matrimid mit ausreichender Präzession zu bestimmen. Die Ursache für die Abweichungen der Ergebnisse ist im benötigten apparativen Aufwand zu suchen, der für diese Arbeit letztendlich nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stand.

Der Vergleich der Wasserstoffpermeabilitäten der einzelnen Polymermembranen ergab, dass Matrimid, ein bereits kommerziell eingesetztes Polyimid, das geeignetste Membranmaterial für die Wasserstoffseparation ist. Es überzeugte hinsichtlich Permeabilität und Selektivität gleichermaßen.

Negativ auf die Trennleistung einer Matrimid-Membran wirkte sich ein zu hoher CO_2 -Partialdruck aus, welcher zur Plastifizierung des Polymers führte. Die Vergleichsmaterialien, Polysulfon und Torlon (PAI), zeigten eine deutlich höhere CO_2 -Resistenz.

Durch Mischungen aus Matrimid und Torlon konnten eine verbesserte H_2/N_2 -Selektivität und eine verbesserte CO_2 -Plastifizierungsresistenz, auf Kosten einer geringeren Wasserstoffpermeabilität, erzielt werden.

Gasmischungsmessungen aus H_2/N_2 und H_2/CO_2 ergaben, dass Stickstoff einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Wasserstoffpermeabilität hat, wohingegen Kohlendioxid zu einer sehr starken Abnahme führte. Dies zeigte sich unabhängig vom Membranmaterial.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Der Arbeit gelang ein umfassender Überblick über die Wasserstoffseparation mit Hilfe von polymerischen Membranen.

Die wesentlichen Erkenntnisse sind:

Es gibt bereits kommerziell erhältliche Materialien, die sich für den Betrieb eines Membranmoduls eignen und hinsichtlich Permeabilität und Selektivität überzeugen.

Die Auswahl der Membranmaterialien und die Zusammensetzung beim Einsatz von Polymerblends sollten auf die eingesetzte Feedgas-Zusammensetzung abgestimmt sein. Dies ermöglicht eine Optimierung der Trennleistung und verhindert Plastifizierungseffekte.

Für die Auslegung eines Membranmoduls, sowie die Berechnung zur Wirtschaftlichkeit, sind folgende weitere Untersuchungen zu empfehlen:

Die Untersuchungen haben ergeben, dass der Einsatz von asymmetrischen Membranen für die Wirtschaftlichkeit eines Moduls im industriellen Betrieb obligatorisch ist. Deshalb ist es ratsam, Untersuchungen mit asymmetrischen Membranen zur Wasserstoffpermeabilität durchzuführen. Zusätzlich ist die Herstellung einer asymmetrischen Membranformation mit der beschriebenen Filmziehmethode zu untersuchen. Für die Gesamtbeurteilung der asymmetrischen Membranen ist jedoch eine exakte Dickebestimmung von Dicken $< 1 \mu\text{m}$ notwendig, wofür ein Rasterelektronenmikroskop erforderlich ist.

Es empfiehlt sich Membranen aus Polymerblends einzusetzen und die Polymerzusammensetzung auf die Feedgaskonzentrationen abzustimmen. Aus diesem Grund empfiehlt es sich weitere umfangreiche Untersuchungen im Bereich der Polymerblends durchzuführen.

Weitere Untersuchungen sollten den Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität mit Hilfe der Gasmischungsmessung untersuchen. Auf diese Weise wäre es möglich mit Hilfe der Wahl einer idealen Reaktortemperatur, die auftretenden Permeabilitätsverluste den Gaszusammensetzungen des Feedgases anzupassen und zu minimieren.

8. Anhang A

8.1. Abkürzungsverzeichnis

DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatograph(ie)
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PAI	Polyamid-imid
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PI	Polyimid
PPO	Polyphenylenoxid
PSF	Polysulfon
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethen
TCD	Thermal conductivity detector
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran

8.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Gasseparation mittels einer Membran.	6
Abbildung 2: Trennmechanismen der Gaspermeation [1].....	7
Abbildung 3: Simulation des zeitlichen Ablaufs des Transports eines O ₂ Moleküls durch eine Polymermatrix [6]	9
Abbildung 4: Bewegungen eines CO ₂ Moleküls innerhalb einer Polymermatrix, wobei r den Abstand zum Ausgangspunkt der Bewegung angibt [6]	10
Abbildung 5: Darstellung der Langmuir-Sorption, der Henry-Sorption und der daraus resultierenden Gesamtlöslichkeit in einer <i>glassy</i> Polymermatrix [9]	11
Abbildung 6: Upper-bound Korrelation für H ₂ /N ₂ Separation [27]	14
Abbildung 7: Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitskoeffizient verschiedener Gase in einem glasartigen und einem gummiartigen Polymer [1]	16
Abbildung 8: Permeabilitäten unterschiedlicher Stoffe durch eine Silikon- und eine Polyetherimid-Membran [1].....	17
Abbildung 9: Aufbau von Polymermembranen als symmetrische Membran und asymmetrische Membran [11].....	18
Abbildung 10: Einzelne Rohrmodule und eine komplette Modulanlage [12]	19
Abbildung 11: Hohlfasermodule [28]	19
Abbildung 12: Vergrößerung einer asymmetrischen Hohlfaserdialysemembran [34] ..	19
Abbildung 13: (v.l.n.r.) Wickelmodul [28], schematische Darstellung eines Wickelmoduls [30] und schematische Darstellung eines Plattenmoduls [30] ...	20
Abbildung 14: Membranbildung nach dem Phaseninversionsprozesses anhand eines Dreieckdiagramms [13]	21
Abbildung 15: (v.l.n.r.) PDMS, PPO	22
Abbildung 16: zwei PI, (v.l.n.r.) Matrimid und Kapton	23
Abbildung 17: PAI Torlon	23
Abbildung 18: PEI.....	23
Abbildung 19: (v.l.n.r.) PSU und PEEK	24
Abbildung 20: Produktgaszusammensetzung einer Algenbiogasanlage [15]	26
Abbildung 21: Messpunkte der Dickebestimmung	28
Abbildung 22: „Mikroactivity Reference Reactor“ der Fa. „PID Engineering & Technology“ [54]	33
Abbildung 23: Teststand.....	35
Abbildung 24: Testreaktor in geschlossenem und geöffnetem Zustand	35
Abbildung 26: Schaltung der Heizpatronen.....	36
Abbildung 25:schematische Darstellung des Reaktors	36
Abbildung 27: Fließbild der Reingas/Gasmischungsmessmethode	38
Abbildung 28: Fließbild der Time-Lag-Messmethode.....	41
Abbildung 29: Druckanstiegskurve der Permeatseite einer Time-Lag-Messung [2] ..	42

Abbildung 30: Messverlauf dargestellt anhand der GC-Messungen und der dabei ermittelten Permeatzusammensetzungen	47
Abbildung 31: Druckverlauf und Temperaturverlauf während einer Messserie	47
Abbildung 32: Gasflüsse im Feed während einer Messserie.....	48
Abbildung 33: Einfluss der Sweepgasflussrate auf die Permeabilität einer Matrimidmembran.....	52
Abbildung 34: Übersicht über die Wasserstoffsepartionseigenschaften der Membranmaterialien durch Auftragen der H ₂ -Permeabilität gegen die ideale Selektivität H ₂ /N ₂	56
Abbildung 35: Übersicht über die Wasserstoffsepartionseigenschaften der Membranmaterialien durch Auftragen der H ₂ -Permeabilität gegen die ideale Selektivität H ₂ /CO ₂	56
Abbildung 36: Abhängigkeit der Permeabilität und der Selektivität von der Temperatur, der Gase H ₂ und CO ₂ einer Matrimidmembran.....	59
Abbildung 37: Abhängigkeit der Permeabilität und der Selektivität von der Temperatur, der Gase H ₂ und CO ₂ einer PSU-Membran	59
Abbildung 38: H ₂ -Permeabilität in Abhängigkeit des Feeddrucks einer Matrimidmembran.....	60
Abbildung 39: CO ₂ -Permeabilität in Abhängigkeit des Feeddrucks einer Matrimidmembran.....	61
Abbildung 40: Änderung der Permeabilität auf Grund von H ₂ O-Aufnahme einer Matrimidmembran.....	64
Abbildung 41: Änderung der CO ₂ -Permeabilität einer Matrimidmembran auf Grund von Plastifizierung	65
Abbildung 42: Änderung der CO ₂ -Permeabilität einer Matrimidmembran bei konstantem Feeddruck von 25 bar	66
Abbildung 43: Änderung der CO ₂ -Permeabilität einer Torlonmembran auf Grund von Plastifizierung	67
Abbildung 44: Änderung der CO ₂ -Permeabilität einer PSU-Membran auf Grund von Plastifizierung	67
Abbildung 45: H ₂ -Permeabilitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	70
Abbildung 46: H ₂ -Permeabilitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	71
Abbildung 47: CO ₂ -Permeabilitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	72
Abbildung 48: CO ₂ -Permeabilitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	72
Abbildung 49: Selektivitäten der ersten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	73
Abbildung 50: Selektivitäten der zweiten Messreihen verschiedener Polymerblends und Homopolymere	73

Abbildung 51: H ₂ -Permeabilitätsänderung einer H ₂ /N ₂ -Gasmischungsmessung einer Matrimidmembran	75
Abbildung 52: H ₂ -Permeabilitätsänderung einer H ₂ /N ₂ - Gasmischungsmessung einer PSU-Membran	76
Abbildung 53: H ₂ -Permeabilitätsänderung einer H ₂ /N ₂ - Gasmischungsmessung einer Torlonmembran.....	76
Abbildung 54: Prozentueller Selektivitätsverlust der verschiedenen Membranen einer H ₂ /N ₂ -Gasmischungsmessung.....	77
Abbildung 55: Permeabilitätsänderungen (H ₂ und CO ₂) einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung einer Matrimidmembran.....	79
Abbildung 56: Permeabilitätsänderungen (H ₂ und CO ₂) einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung einer PSU-Membran.....	79
Abbildung 57: Permeabilitätsänderungen (H ₂ und CO ₂) einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung einer Torlonmembran	80
Abbildung 58: Prozentueller Selektivitätsverlust der verschiedenen Membranen einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung.....	82
Abbildung 59: Vergrößerter Ausschnitt der prozentueller Selektivitätsverluste der verschiedenen Membranen einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung	82
Abbildung 60: exemplarische Time-Lag-Messung einer PSU-Membran	83
Abbildung 61: Konstruktionszeichnung Reaktoroberteil.....	99
Abbildung 62: Konstruktionszeichnung Reaktoroberteil.....	99
Abbildung 63: Konstruktionszeichnung Reaktorunterteil.....	100
Abbildung 64: Konstruktionszeichnung Reaktorunterteil.....	100
Abbildung 65: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/PSU 50/50	101
Abbildung 66: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/Torlon 50/50	101
Abbildung 67: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/Torlon 25/75	102
Abbildung 68: DSC-Messung des PI-Polymers Matrimid 5218.....	102
Abbildung 69: DSC-Messung des PAI-Polymers, Torlon 4000TF.....	103
Abbildung 70: DSC-Messung des PSU-Polymers Udel	103
Abbildung 71: Sollwerte der verwendeten Methode „GR2“	104
Abbildung 72: Kalibrierung der Methode "GR2" des Gaschromatographen.....	105
Abbildung 73: Kalibrierungsgerade Wasserstoff	106
Abbildung 74: Kalibrierungsgerade Stickstoff.....	106
Abbildung 75: Kalibrierungsgerade Sauerstoff.....	107
Abbildung 76: Kalibrierungsgerade Kohlendioxid.....	107

8.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispielhafte Auflistung von Membrananwendungen [29]	6
Tabelle 2: Übersicht der vermessenen Membranmaterialien	27
Tabelle 3: Säulentrennsystem des Mikrogaschromatograph.....	37
Tabelle 4: Kalibrierungsbereich des Mikro-GCs	37
Tabelle 5: Exemplarischer Versuchsablauf einer PSU Reingasmessung	46
Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Permeabilitäten mit Literaturwerten	51
Tabelle 7: Vergleich der H ₂ -Permeabilitäten der beiden angewandten Herstellungsmethoden.....	53
Tabelle 8: Übersicht über die Permeabilitätskoeffizienten aller gemessener Membranen	55
Tabelle 9: Vergleich ausgewählter Permeabilitäten und deren Unterschiede auf Grund unterschiedlicher Lösungsmittel bei der Herstellung von Matrimidmembranen und PSU-Membranen.....	62
Tabelle 10:Änderung der Permeabilität auf Grund von H ₂ O-Aufnahme einer Matrimidmembran und einer PSU-Membran.....	63
Tabelle 11: Ermittelte Glasübergangstemperaturen, Vergleichswerte der Literatur sowie die Selektivitätsverluste der Permeationsmessungen der Polymerblends und der reinen Folien.....	69
Tabelle 12: Exemplarischer Versuchsablauf einer H ₂ /N ₂ -Gasmischungsmessung	75
Tabelle 13: Exemplarisches Versuchsablauf einer H ₂ /CO ₂ -Gasmischungsmessung.	78
Tabelle 14: Ergebnisse der Time-Lag-Messungen.....	84

8.4. Literaturverzeichnis

- [1] *Melin T., Rautenbach R., Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [2] *Ballhorn M., Entwicklung von Polymermembranen für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen*, Dissertation, Technische Hochschule Aschen, 2000
- [3] *Grainger D., Development of carbon membranes for hydrogen recovery*, Thesis for the degree philosophiae doctor, NTNU, Torndheim, 2007
- [4] *Burger M., Poly(etherketon)e mit Phenylindangruppen als Membranen zur Gastrennung*, Dissertation, Technische Universität Münschen, 2001
- [5] *Gugliuzza A., Design of high-performance polymeric membranes for hydrogen separations*, Sustainable Hydrogen and Energy Production from Renewable Sources, Catalytic and Bio-catalytic Membrane reactors, Fuel Cells, COST Action 543 - Second Training School, Centro Editoriale e Librario Università della Calabria, Rende – Italia, 2010, S. 115 – 117
- [6] *Maier G., Polymermembranen zur Gastrennung*, Angewandte Chemie, Wiley-VCH, 1998, 110, S. 3128 – 3143
- [7] *Wieneke J.U., Thermische Alterung von 6FDA-Polyimiden*, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2009
- [8] *Huber K., Pervaporation von Reinflüssigkeiten und binären Gemischen durch Membranen von Polybutylenterephthalat im Glasübergangsbereich*, Herbert Utz Verlag, München, 1998
- [9] *Baker R. W., Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2nd Edition, England, 2004
- [10] *Pereira S., Peinemann K.-V., Membrane Technology in the chemical industry*, Wiley-VCH Verlag, 2nd Edition, Weinheim Germany, 2006
- [11] *Bettermann I., Katarzynski D., Staudt C., Membranverfahren zur Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Stoffgemischen*, analytik-news.de, Publikationsdatum: 19.08.2010, S. 1 – 17
- [12] Quelle: http://mlu.mw.tu-dresden.de/module/m018/Kap8/kap8_2/kap8_2_2/membraneigenschaften.html, Download: Februar 2011
- [13] *Rössler H. W., Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe*, Chemie Ingenieur Technik, 2005, 77, Nr. 5, S. 487 – 503

- [14] *Ockwig N. W., Nenoff T. M., Membranes for Hydrogen Separation*, Chemical Review, 2007, 107, S. 4078 – 4110
- [15] *Torzilloa G., Scoma A., Faraloni C., et al., Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* D1 protein mutant*, International journal of hydrogen energy, 34, 2009 S. 4529 – 4536
- [16] *Stodilka D.O., Kherani N.P., Shmayda W.T., Thorpe S.J., A tritium tracer technique for the measurement of hydrogen permeation in polymeric materials*, International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25, S. 1129 – 1136
- [17] *Yamamoto, H., Mi Y., Stern S.A., St. Clair A.K., Structure Permeability Relationships of Polyimide Membranes*, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1989, 27 (9), S. 1887 – 1909
- [18] *Yanfeng Zhang, Musselman I. H., Ferraris J. P., et al., Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS*, Journal of Membrane Science 313, (2008), S. 170–181
- [19] *Hosseini S. S., Teoh M. M., Chung T. S., Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks*, Polymer 49, (2008), S 1594 – 1603
- [20] *Zhao H.-Y., Cao Y.-M., Ding X.-L., Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties*, Journal of Membrane Science, 323, (2008), S. 176–184
- [21] *Phair J.W., Badwal S.P.S., Materials for Separation membranes in hydrogen and oxygen Production and future power generation*, Science and Technology of Advanced Materials, 7, (2006), S. 792 – 805
- [22] *Gür T.M., Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes*, Journal of Membrane Science, 93, (1994), S. 283 – 289
- [23] *Mohr J.M., Paul D.R., Pinnau I., et al., Surface fluorination of polysulfone asymmetric membranes and films*, Journal of Membrane Science, 56, (1991), S. 77 – 98
- [24] *Mc Hattie J.S., Koros W.J., Paul D.R., Gas transport properties of polysulfones 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings*, Polymer 32, (1991), S. 840 – 850
- [25] *Hosseini S. S., Chung T. S., Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification*, Journal of Membrane Science, 328, (2009), S. 174 – 185
- [26] *Voinea O. C, Gorri D., Ortizbdi I., et al., Carbon-black tail-gas valorization by matrimid membrane separation*, Department of Chemical Engineering, ETSIIT. University of Cantabria, Spain

- [27] *Robeson L. M.*, **The upper bound revisited**, Journal of Membrane Science, 320, (2008), S. 390 – 400
- [28] Quelle: <http://www.heggemann.de/de/membranes.html>, Download: Februar 2011
- [29] Quelle: http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-24443/mu_membranes_tv_2010.pdf, Download: Februar 2011
- [30] Quelle: http://technologiereport.mecadi.de/Kapitel_2_Gastrennung_mit_Membranen.php, Download: Februar 2011
- [31] *S. A. Stern*, **The “barrer” permeability unit**, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, Volume 6, Issue 11, S. 1933–1934
- [32] *Elias H.-G.*, **An introduction to plastics**, Wiley-VCH, 2nd Edition, Weinheim, 2003
- [33] *L. Papula*, **Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler**, Band 2, 12. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009
- [34] *Kaus B., Storr M., Ertl T., et al.*, **Polymeric Membrans for Medical Applications**, Chemie Ingenieur Technik, 75, No. 11, 2003, S. 1725 – 1732
- [35] *Sadrzadeh M., Amirilargani M., Shahidi K.*, **Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane**, Journal of Membrane Science, 342, (2009), S. 236 – 250
- [36] *Chowdhury G., Kruczek B., Matsuura T.*, **Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes: gas, vapor and liquid separation**, Kluwer Academic Publishers, United States of America, 2001
- [37] *Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B. D.*, **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**, John Wiley & Sons, England, 2006
- [38] *Kosuri M. R.*, **Polymeric Membranes for Super Critical Carbon Dioxide (scCO₂) Separations**, Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2009
- [39]] Quelle: <http://www.porogen.com/gas-vapor-separation.html>, Download: Februar 2011
- [40] *Lohrengel B.*, **Membranverfahren**, Abgasreinigung/Immissionsschutz - Stand 01/2004, S. 236 – 253, Quelle: <http://www.vu.hs-heilbronn.de/Lohrengel/Ab17.pdf>, Download: 2010
- [41] *A. J. Reuvers*, **Membrane Formation diffusion induced demixing processes in ternary polymeric system**, Dissertation, Universität Twente, 1987

- [42] *Aptel P., Abidine N., Ivaldi F., et al.*, **Polysulfone Hollow Fibers - Effect of Spinning Conditions on Ultrafiltration Properties**, Journal of Membrane Science, 22, (1985), S. 199 – 215
- [43] *Kneifel K., Peinemann K.-V.*, **Preparation of hollow fiber membranes from polyetherimide for gas separation**, Journal of Membrane Science, 65, (1992), S. 295 – 307
- [44] *Shishatskiy S., Nistor C., Popa M., et al.*, **Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas Transport Properties**, Advanced Engineering Materials, 8, No. 5, 2006, S. 390 – 397
- [45] *Li S.-G., Koops G.H., Mulder M.H.V., et al.*, **Wet spinning of integrally skinned hollow fiber membranes by a modified dual-bath coagulation method using a triple orifice spinneret**, Journal of Membrane Science, 94, (1994), S. 329 – 340
- [46] *Di Luccio M., Nobrega R., Borges C.P.*, **Microporous anisotropic phaseinversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system**, Polymer 41, (2000), S. 4309 – 4315
- [47] *Matsuyama H., Yamamoto A., Yano H., et al.*, **Effect of organic solvents on membrane formation by phase separation with supercritical CO₂**, Journal of Membrane Science, 204, (2002), S. 81 – 87
- [48] *Bos A., Pünt I.G.M., Wessling M., et al.*, **CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers**, Journal of Membrane Science, 155, (1999), S. 67 – 78
- [49] *Wessling M., Huisman I., van den Boomgaard Th., et al.*, **Dilation Kinetics of Glassy, Aromatic Polyimides Induced by Carbon Dioxide Sorption**, Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics, Vol. 33, (1995), S. 1371-1384
- [50] *Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., et al.*, **Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes**, Journal of Membrane Science, 225, (2003), S. 77 – 90
- [51] *Ismail A. F., Lorna W.*, **Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique**, Separation and Purification Technology, 30, (2003), S. 37 – 46
- [52] *Bos A., Pünt I.G.M., Wessling M., et al.*, **Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CH₄ separations**, Separation and Purification Technology, 14, (1998), S. 27 – 39
- [53] **Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting**, ASTM International, Designation: D 1424 – 82, Download: April 2010

[54] Quelle:

<http://www.pidengtech.com/documents/MICROACTIVITY/Presentacion%20MA-PID%20N10.pdf>, Download: Februar 2011

[55] *Buonomenna M.G., Figoli A., Jansen J.C., Preparation of Asymmetric PEEKWC Flat Membranes with Different Microstructures by Wet Phase Inversion*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 92, Issue 1, 2004, S 476 – 491

[56] *Kosuri M. R., Koros W. J., Defect-free asymmetric hollow fibermembranes from Torlon®, a polyamide–imide polymer, for high-pressure CO2 separations*, Journal of Membrane Science, 320, (2008), S. 65 – 72

[57] Quelle: http://www.americandurafilm.com/0404_kapton_properties.cfm, Download: Februar 2011

[58] *Macht C., Herstellung ultradünner Polymerfilme und Untersuchung ihrer Gastrenneigenschaften*, Dissertation, Fakultät für Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2000

[59] *Wang Y., Hong Goh S., Chung T.-S., Miscibility study of Torlon® polyamide-imide with Matrimid® 5218 polyimide and polybenzimidazole*, Polymer 48 , (2007), S. 2901 – 2909

[60] Quelle: <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?lng=1&nr=2401>, Download: Februar 2011

[61] *Kapantaidakis G.C, Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P., et al., Interrelation Between Phase State and Gas Permeation in Polysulfone/Polyimide Blend Membranes*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 37, Issue 19, S. 2788 – 2798

9. Anhang B

9.1. Konstruktionszeichnungen Reaktor Oberteil

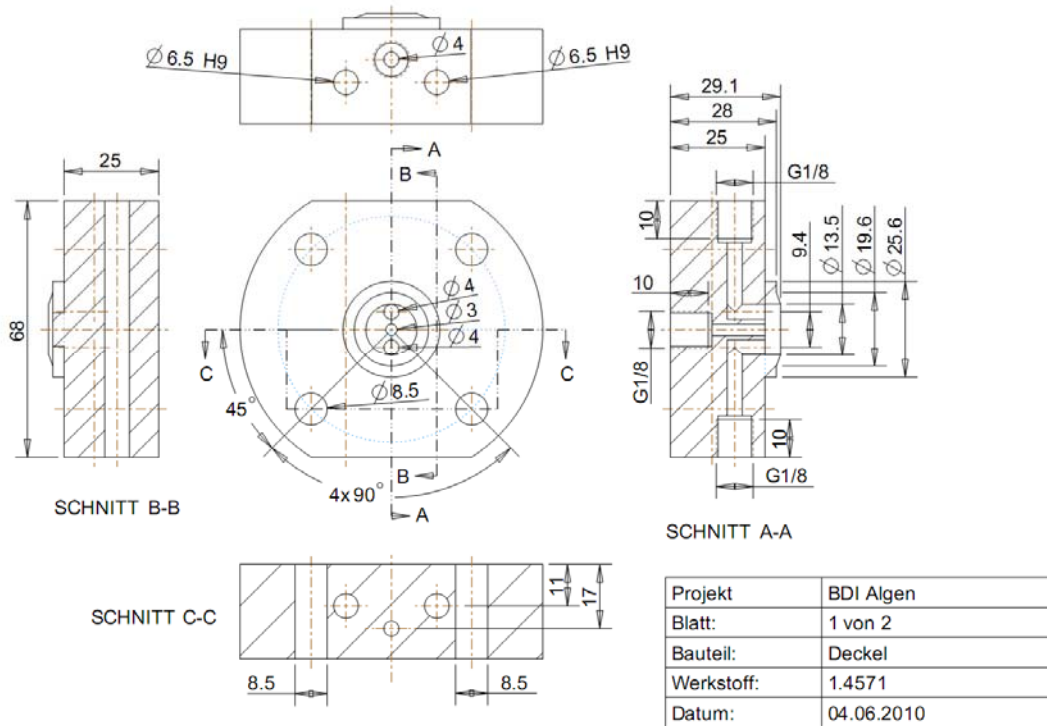


Abbildung 61: Konstruktionszeichnung Reaktoroberteil

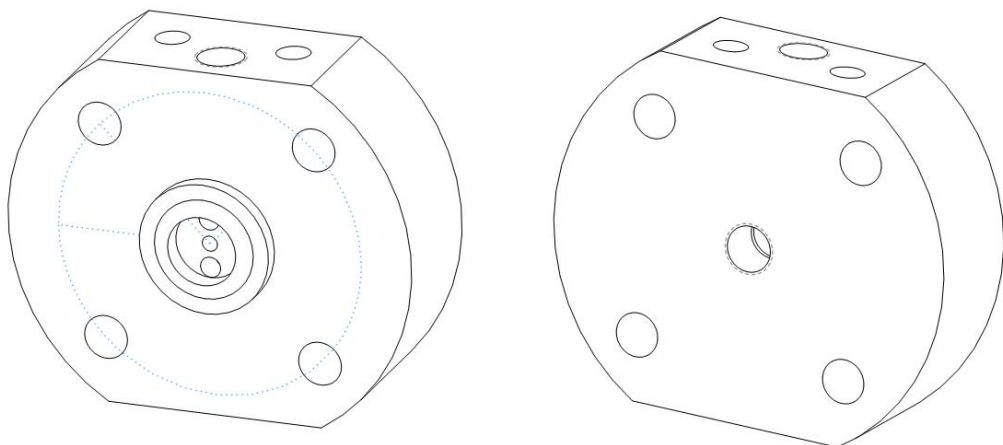


Abbildung 62: Konstruktionszeichnung Reaktoroberteil

9.2. Konstruktionszeichnungen Reaktor Unterteil

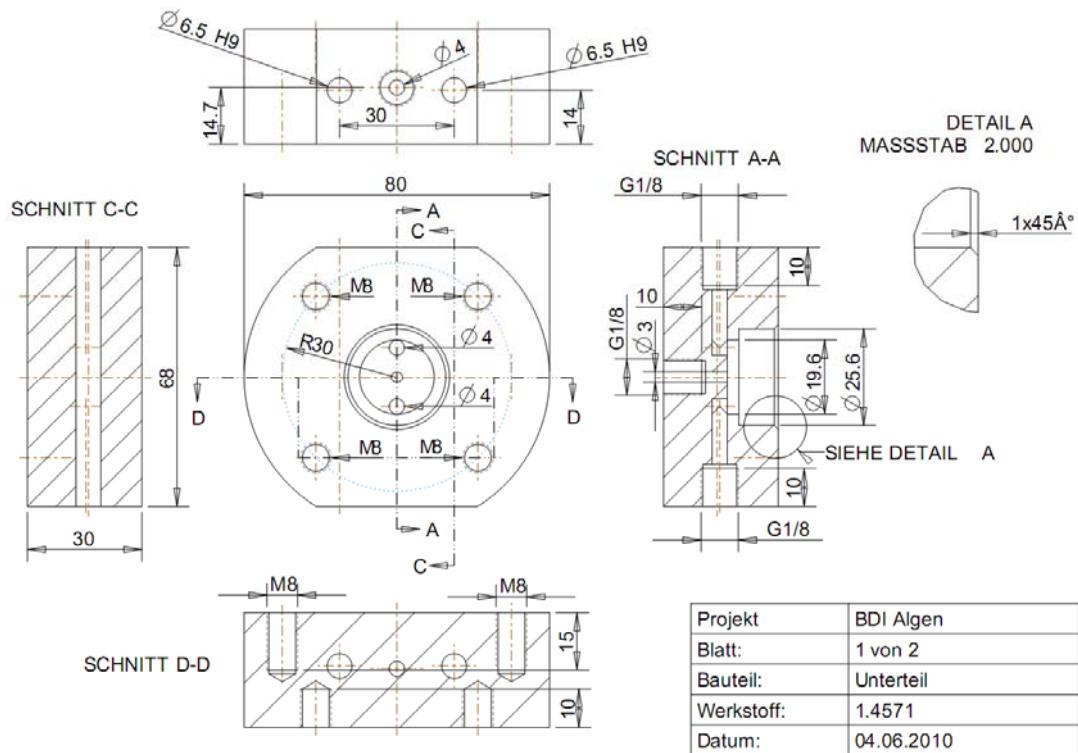


Abbildung 63: Konstruktionszeichnung Reaktorunterteil

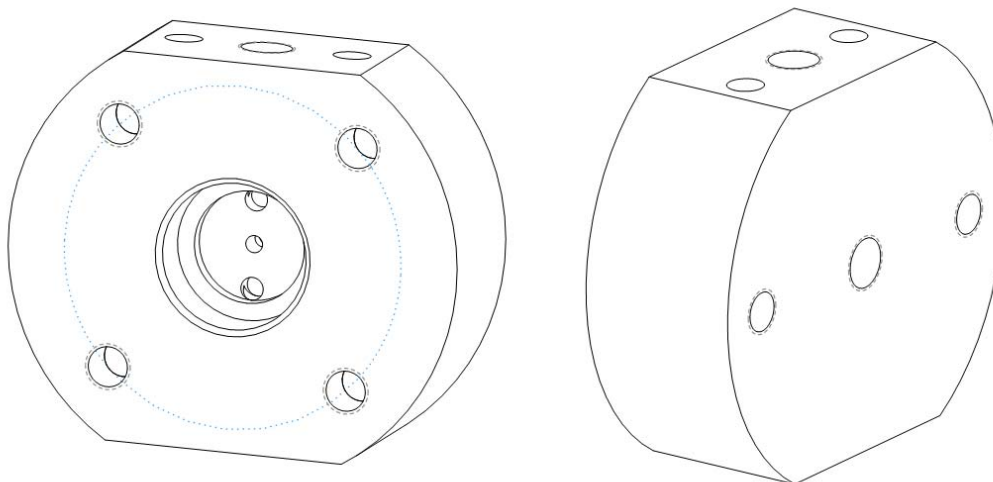


Abbildung 64: Konstruktionszeichnung Reaktorunterteil

9.3. DSC-Kurven

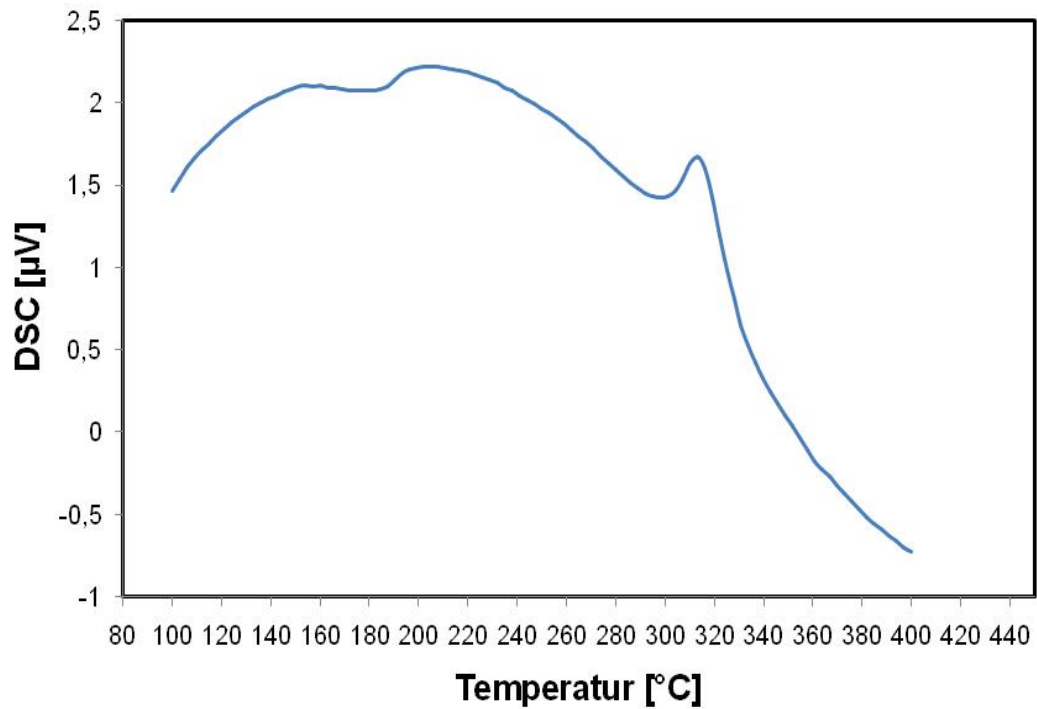


Abbildung 65: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/PSU 50/50

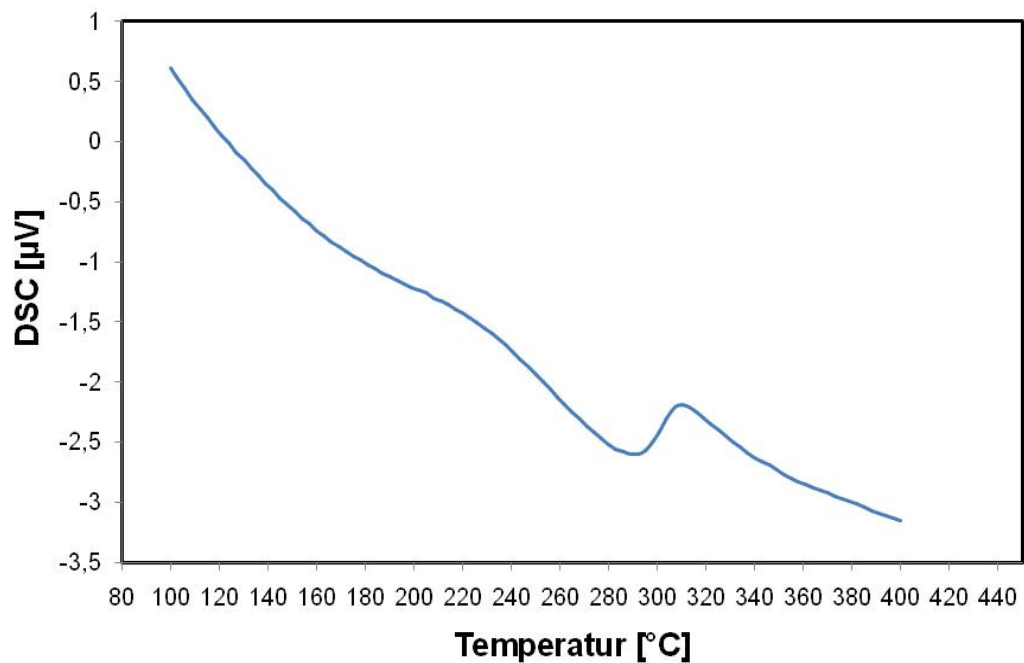


Abbildung 66: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/Torlon 50/50

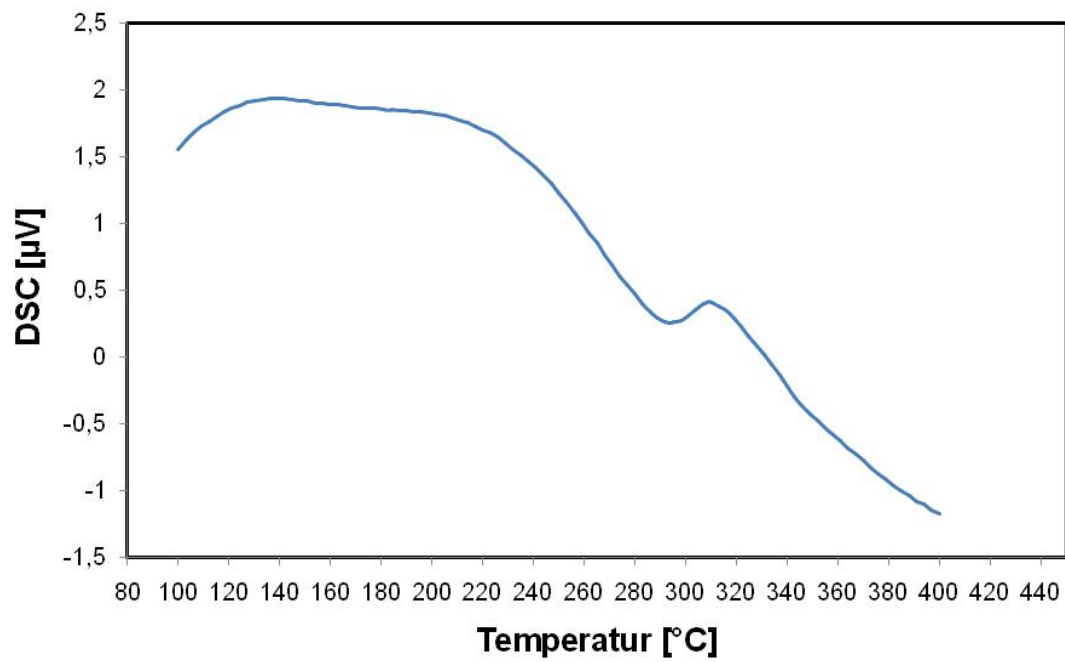


Abbildung 67: DSC-Messung der Polymermischung Matrimid/Torlon 25/75

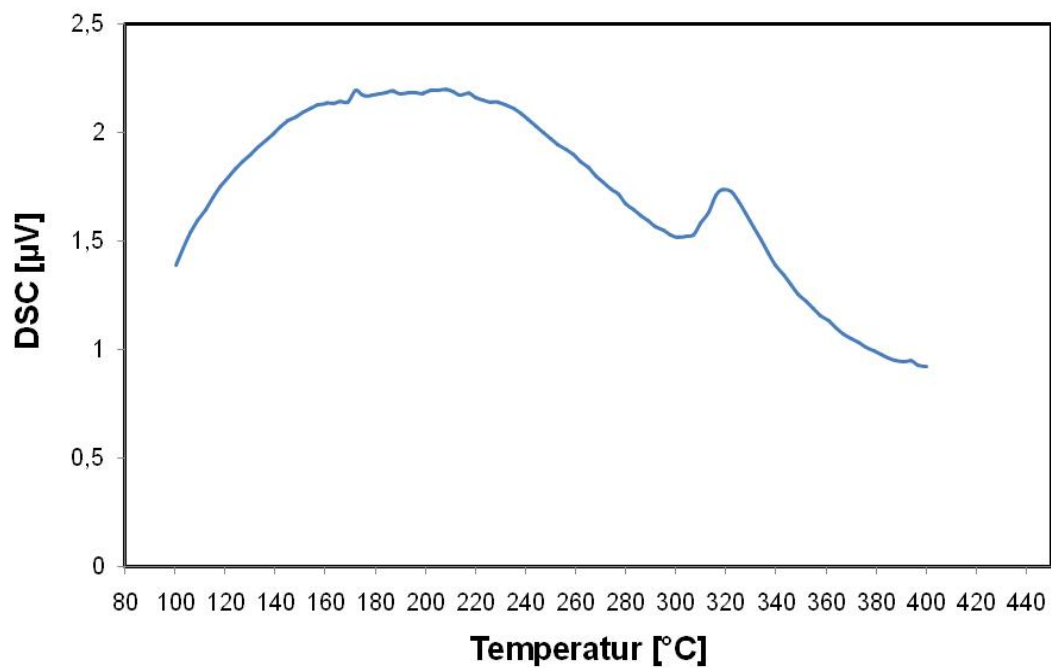


Abbildung 68: DSC-Messung des PI-Polymers Matrimid 5218

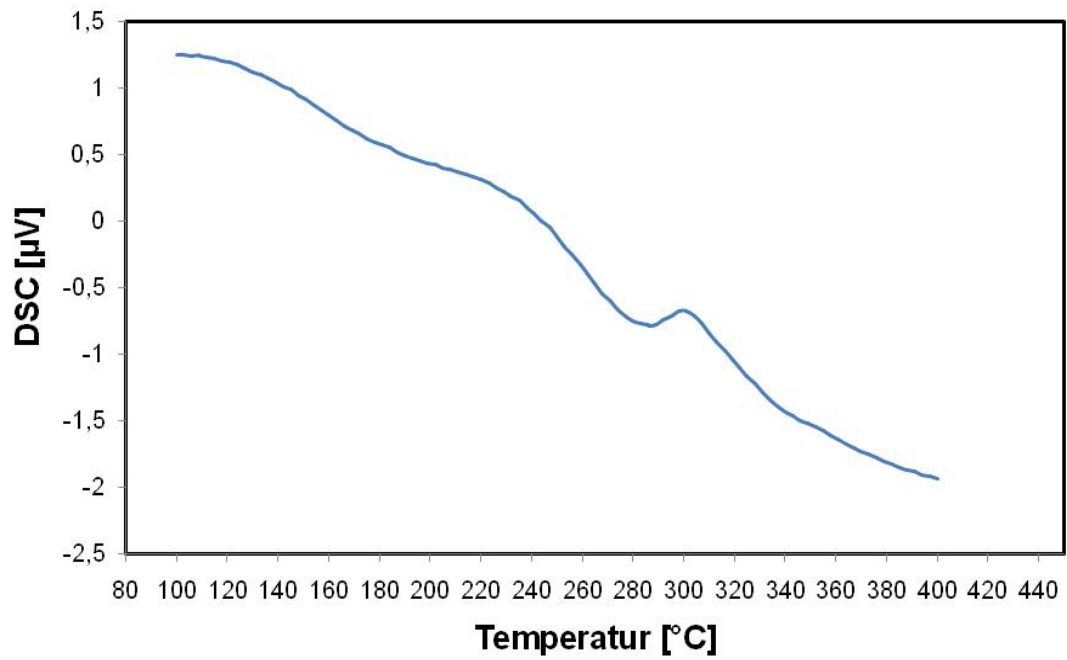


Abbildung 69: DSC-Messung des PAI-Polymers, Torlon 4000TF

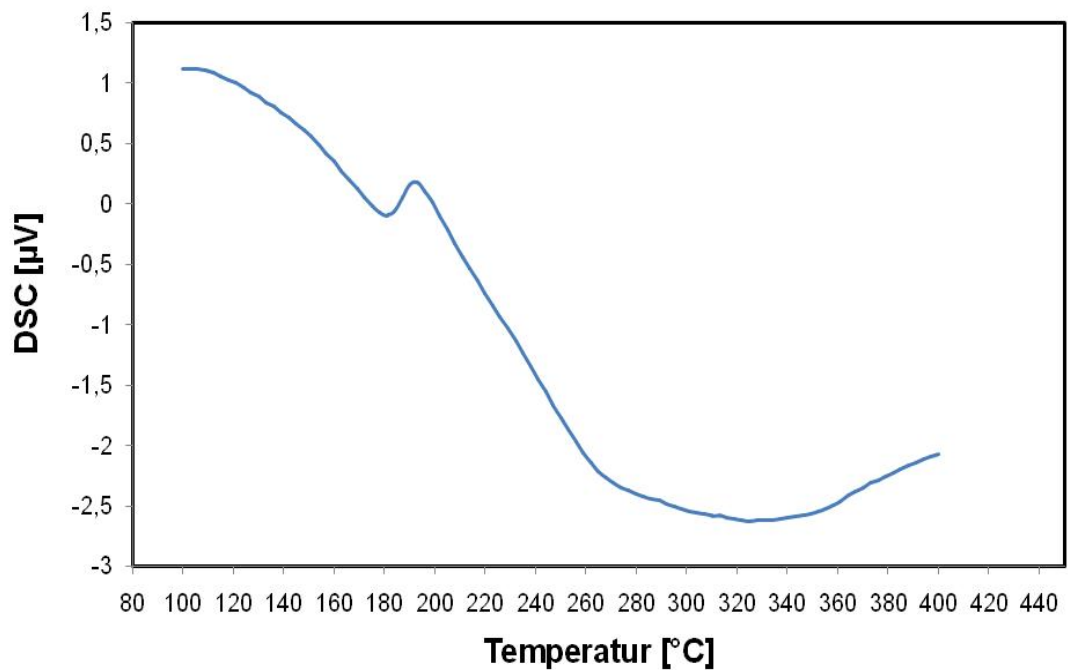


Abbildung 70: DSC-Messung des PSU-Polymers Udel

9.4. Gaschromatographie

The screenshot displays the configuration interface for a gas chromatograph, divided into three tabs: Setpoints, Configuration, and Listing. The Configuration tab is active, showing settings for two channels: Channel A (Molecular Sieve) and Channel B (Plot U).

Parameter	Channel A (Molecular Sieve)	Channel B (Plot U)
Sample Inlet Temperature:	<input checked="" type="checkbox"/> On 110 °C	Same as Channel A
Injector Temperature:	<input checked="" type="checkbox"/> On 100 °C	<input checked="" type="checkbox"/> On 100 °C
Column Temperature:	<input checked="" type="checkbox"/> On 110 °C	<input checked="" type="checkbox"/> On 80 °C
Sample Pump:	<input checked="" type="checkbox"/> On 3 s <input type="checkbox"/> Continuous	<input checked="" type="checkbox"/> On 3 s <input type="checkbox"/> Continuous
Inject Time:	10 ms	10 ms
Run Time:	120 s	120 s
Post Run Time:	0 s	0 s
Pressure Equilibration Time:	10 s	10 s
Column Pressure:	<input checked="" type="checkbox"/> On 40.00 psi	<input checked="" type="checkbox"/> On 40.00 psi
Post Run Pressure:	40.00 psi	40.00 psi
Detector Filament:	<input checked="" type="checkbox"/> On	<input checked="" type="checkbox"/> On
Detector Sensitivity:	Standard	High
Detector Data Rate:	200 Hz	50 Hz
Baseline Offset:	0 mV	0 mV
Backflush Time:	9.5 s	

Abbildung 71: Sollwerte der verwendeten Methode „GR2“ des Gaschromatographen für die Permeatgasanalyse

Peak	Peak	Compound Name	Level	Amount	Units	Retention Time [min]	Signal	Response Factor	Response (Area)	Response (Height)	Factor (Multiplies)
	1	CO2	1	95.000		0.263	2	2.77418e-004	342443.98550	604.00000	1.000
	1		2	90.000				2.78615e-004	323026.87620	156604.20000	
	1		3	80.000				2.78499e-004	287254.40370	1.00000	
	1		4	50.000				2.76604e-004	180763.81240	1.00000	
	1		5	20.000				2.63448e-004	75916.30929	1.00000	
	1		8	10.000				2.59649e-004	38513.47689	1.00000	
	1		10	5.000				2.50655e-004	19947.77408	1.00000	
	1		11	1.000				2.60916e-004	3832.65219	1.00000	
	1		14	4.91e-002				2.7261e-004	180.11096	1.00000	
	1		15	100.000				2.77842e-004	359916.56780	1.00000	
	2	He	1	100.000		0.440	1	2.93089e-004	341193.82470	1.00000	1.000
	2		2	75.000				2.94604e-004	254578.91330	1.00000	
	2		3	66.000				2.8858e-004	228705.68380	1.00000	
	2		4	50.000				2.90743e-004	171973.17630	1.00000	
	2		5	25.000				2.88179e-004	86751.72673	1.00000	
	3	H2	1	90.000		0.462	1	1.75636e-004	512424.21000	490.30000	1.000
	3		2	75.000				1.77993e-004	421364.30480	90548.00000	
	3		8	50.000				1.81244e-004	275871.19430	1.00000	
	3		9	9.81e-002				2.02748e-004	483.85153	1.00000	
	3		10	25.000				1.80502e-004	138502.42450	1.00000	
	3		11	10.000				1.80546e-004	55387.61973	1.00000	
	3		12	5.000				1.80787e-004	27656.92683	1.00000	
	3		13	1.000				1.97075e-004	5074.21110	1.00000	
	3		14	80.000				1.76949e-004	452108.52170	1.00000	
	3		15	100.000				1.74732e-004	572303.65540	1.00000	
	4	O2	1	100.000		0.565	1	1.68476e-003	59355.45916	40.75000	1.000
	4		2	50.000				1.69682e-003	29466.88907	11243.40000	
	4		3	20.000				1.72521e-003	11592.79592	1.00000	
	4		4	10.000				1.71804e-003	5820.59552	1.00000	
	4		5	7.143				1.76783e-003	4040.54656	1.00000	
	4		6	1.000				1.93347e-003	517.20486	1.00000	
	4		7	9.31754e-001				2.01322e-003	462.81729	1.00000	
	4		8	4.94e-002				1.50004e-003	32.93248	1.00000	
	5	N2	1	100.000		0.700	1	2.02262e-003	49440.93571	72.85000	1.000
	5		2	95.000				2.01727e-003	47093.44105	30716.90000	
	5		3	90.000				2.01431e-003	44680.27853	39004.90000	
	5		4	75.000				2.02317e-003	37070.61992	1.00000	
	5		5	50.000				2.00547e-003	24931.84730	1.00000	
	5		6	25.000				2.01752e-003	12391.42405	1.00000	
	5		7	10.000				2.12293e-003	4710.46794	1.00000	
	5		8	3.61339e+000				2.18264e-003	1655.51202	1.00000	
	5		9	9.82e-002				1.34949e-003	72.76842	1.00000	

Abbildung 72: Kalibrierung der Methode "GR2" des Gaschromatographen

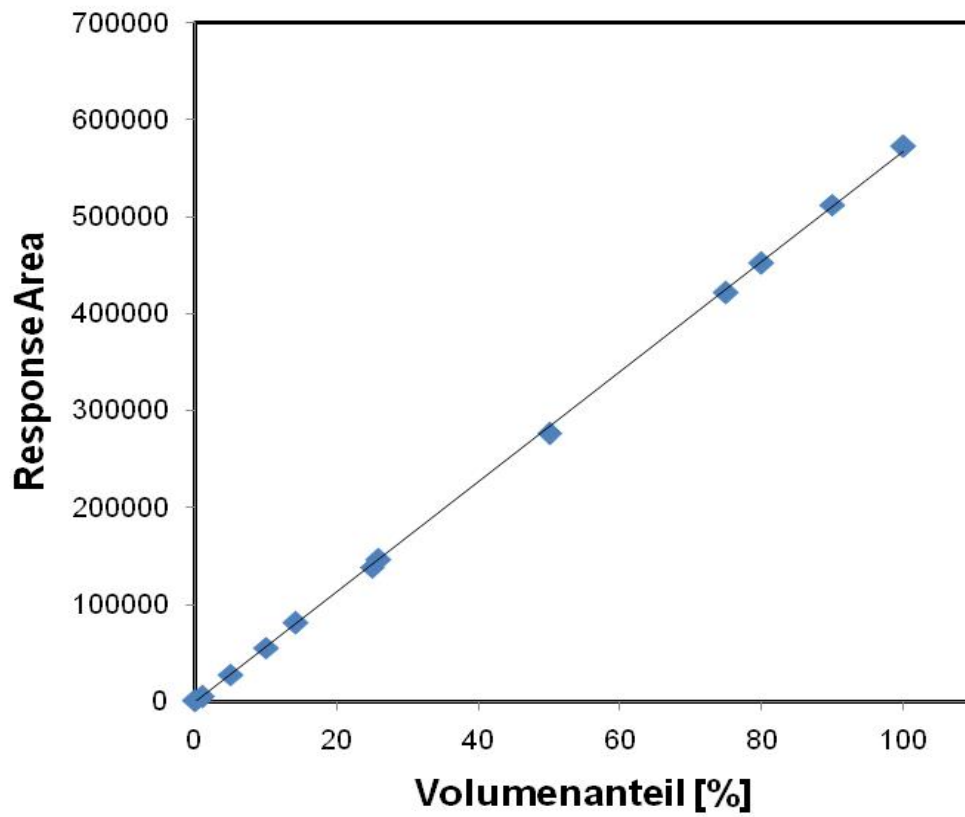


Abbildung 73: Kalibrierungsgerade Wasserstoff

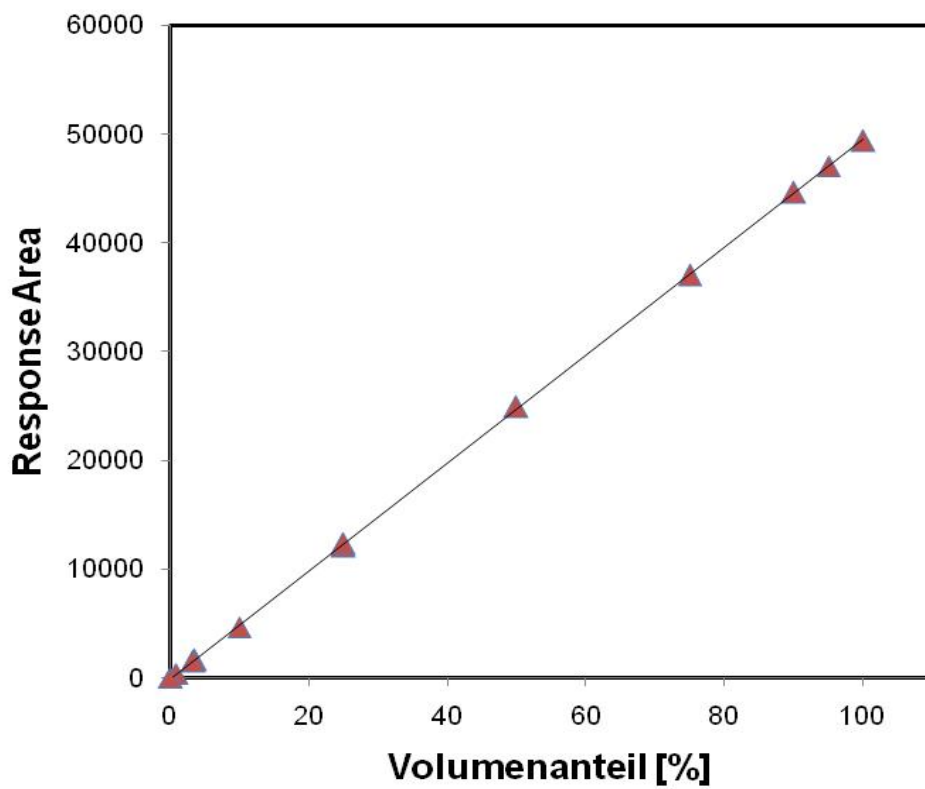


Abbildung 74: Kalibrierungsgerade Stickstoff

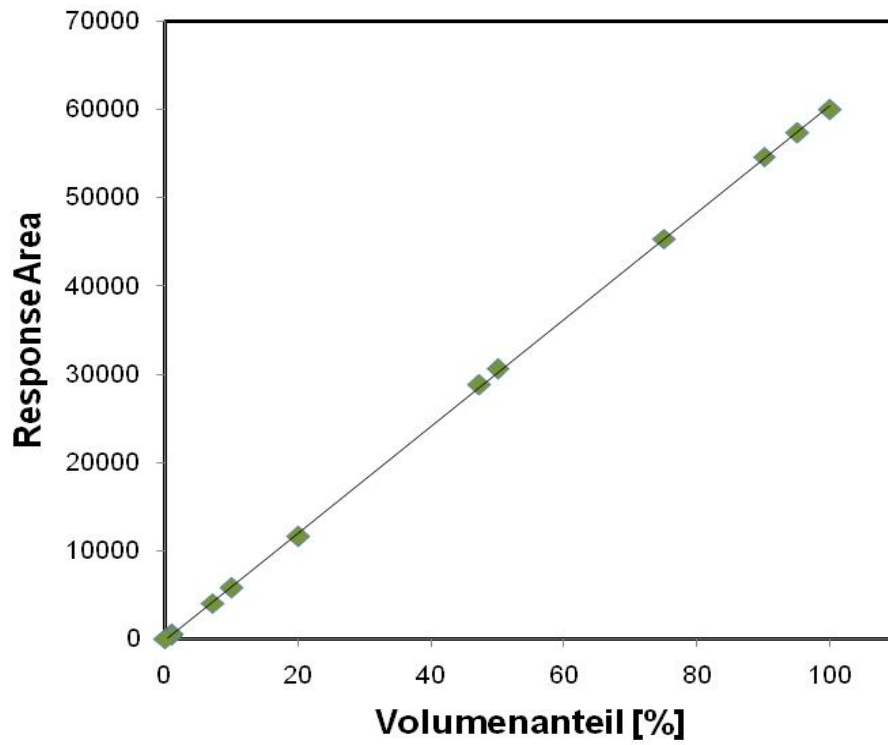


Abbildung 75: Kalibrierungsgerade Sauerstoff

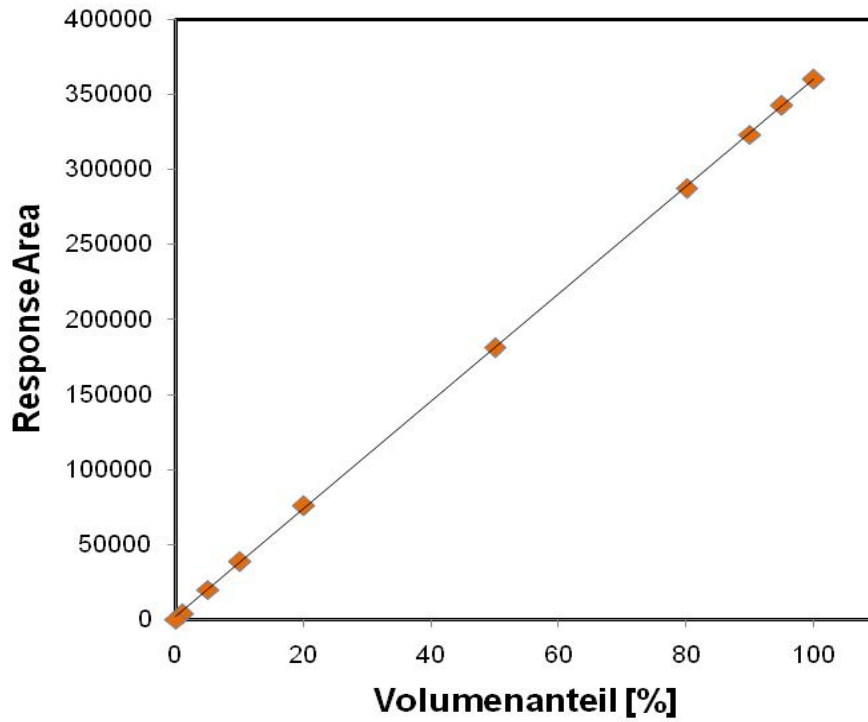


Abbildung 76: Kalibrierungsgerade Kohlendioxid