

Daniel Biernatzki, B.Sc.

Erzeugung von Reinsauerstoff mit Membranenverfahren

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hochenauer Christoph
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hochenauer Christoph
Institut für Wärmetechnik

Graz, im September 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG *AFFIDAVIT*

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. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

KURZFASSUNG

Titel: Erzeugung von Reinsauerstoff mit Membranenverfahren

Autor: Daniel Biernatzki

1. Stichwort: Oxidkeramiken
2. Stichwort: Sauerstoffproduktion
3. Stichwort: Membranenprüfstand

Gasdichte Membranen zur Gewinnung von Reinsauerstoff aus der Luft stellen eine vielversprechende Alternative zu den bisherigen Verfahren, kryogene Luftzerlegung und PSA-Anlagen, dar. Das Verständnis sowie die Erprobung dieser Membranen unter verschiedensten Bedingungen sind wichtige Schritte zur Ausreifung dieser noch teilweise wenig erforschten Technologie.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden die theoretischen Grundlagen, denen die Transportvorgänge innerhalb dieser Membranen zugrunde liegen, sowie Eigenheiten und Probleme, welche im Betrieb auftreten können, erläutert.

Des Weiteren werden unterschiedlichste Konzepte, welche sich durch die Kombination von verschiedensten Membranenwerkstoffen und -geometrien, Prinzipien der Stoffflüsse sowie Zu- und Ableitungen der erforderlichen Stoffströme ergeben, vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

Es sind weiters Massen- und Energiebilanzen für eine Vielzahl von Membranen aufgestellt worden, deren Ergebnisse zum Vergleich der jeweiligen Membranen mit den herkömmlichen Verfahren zur Sauerstoffherstellung herangezogen werden.

Für die Integrierung der Membranen zur Sauerstoffbereitstellung für einen angenommenen Verbrennungsprozess wurden zusätzlich Diagramme für den Rauchgasmassenstrom als auch

die adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im Verbrennungsgas erzeugt.

Zuletzt wurde ein Prüfstand für das Institut für Wärmetechnik (IWT) konzipiert, welcher die Erprobung aller in dieser Arbeit vorkommenden Membranenkonzepte ermöglicht.

ABSTRACT

Title: generation of pure oxygen by using a membrane process

Author: Daniel Biernatzki

1st keyword: oxide ceramics

2nd keyword: oxygen generation

3rd keyword: membrane test rig

Gastight membranes for the recovery of oxygen from air represent a promising alternative to previous methods like cryogenic air fractionation or the PSA-process. The understanding of these membranes as well as cycles of testing under various conditions are important steps to be contributed on the path to the maturing of this yet partly unexplored technology.

In this master-thesis the theoretical basics of the transport processes inside the membrane as well as peculiarities and problems, which may occur during operation have been explained.

Furthermore, different concepts, depending on the combination of different membrane materials, geometries, principles of flow of material as well as feed-pipes and drains, have been presented and their advantages and disadvantages have been discussed.

In addition the balances for mass and energy have been conducted. The results serve the comparison of the respective membranes to the conventional methods for the generation of oxygen.

For the case of integration of membranes for the supply for an assumed combustion process diagrams for the mass flow of combustion gas as well as for the adiabatic firing temperature have been generated.

At last a test rig for the Institute of Thermal Engineering (IWT) has been designed to enable the testing of each of the membrane concepts occurring in this work.

VORWORT

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu verfassen und ohne deren Hilfe ich nie an diesen Punkt gelangt wäre.

Als erstes sind da natürlich meine Eltern - und meine Familie - zu nennen, die immer(?) daran geglaubt haben, dass ich eines Tages mein Studium beenden werde und mir nicht nur finanziell den Rücken gestärkt haben.

Weiters möchte ich mich auch bei Herrn DI Spoljaric von der Firma "*Messer Austria*" bedanken, der als Partner des Instituts für Wärmetechnik diese Arbeit ermöglicht hat. Er hat nicht nur den Großteil der für diese Arbeit verwendeten Literatur zur Verfügung gestellt, sondern hat immer wieder durch Einbringung seines Fachwissens geholfen, Klarheit in manchen Bereichen zu schaffen. Zusätzlich haben die mit ihm geführten Diskussionen den groben Leitfaden dieser Arbeit vorgegeben.

Ein großer Dank gilt meinem Betreuer, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hochenauer, dessen offene und aufheiternde Art einerseits ein angenehmes Arbeitsklima erzeugt hat und andererseits dafür gesorgt hat, dass ich immer genau wusste, was zu tun war und wo ich gerade stand. Ohne seine oftmalige Hilfe und, wenn nötig, Ermahnungen wäre für die Fertigstellung dieser Arbeit mit Sicherheit unnötig viel Zeit verloren gegangen.

Selbstverständlich muss ich mich auch bei meinem Freund, Mag. MA Jan Markowski bedanken, der durch sein kindlich-naives Nachfragen dazu beigetragen hat, dass diese Arbeit (hoffentlich) verständlich zu lesen ist.

Weiters danke ich Pia, Wenzel, Lukas und Herrn Dr.Freund.

Graz, 14.9.2014

Daniel Biernatzki

Abkürzungsverzeichnis

60CGO-40BSCF	$60\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2,5}-40\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3,5}$
Ar	Argon
BCFZ	$\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3,5}$
BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3,5}$
BSCF-YBC	$\text{BaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3,5}-\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,5}$
BSCFY	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3,5}$
BSCZ_xF	$\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,5}(\text{Co}_{0,8-x}\text{Zr}_x)\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3,5}$
CaTiO₃	Calciumtitanoxid
CO₂	Kohlendioxid
CSS	Carbon Capture and Storage
FCC	Face Centered Cubic
He	Helium
IKTS	Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme
IWT	Institut für Wärmetechnik
LSCF	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,5}$
LSF-SDC	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3,5}-\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$
LSFAI	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{3,5}$
MFC	Mass Flow Controller
MIEC	Mixed Ionic and Electronic Conductor
N₂	Stickstoff
O₂	Sauerstoff
PLNCG-LSC	$(\text{Pr}_{0,9}\text{La}_{0,1})_2(\text{Ni}_{0,74}\text{Cu}_{0,21}\text{Ga}_{0,05})\text{O}_{4,5}-\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3,5}$
PSA	Pressure Swing Adsorption
SCMF	$\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3,5}$
SCFZ	$\text{SrCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{3,5}$
SDC	$\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$
SDC67-SCC33	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}-\text{Sm}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_{3,5}$
SDC75-SCF25	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}-\text{Sm}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_{3,5}$
SiO₂	Siliziumdioxid
SO₂	Schwefeldioxid
SR	(Oxygen) Separation Ratio
STP	Standard Temperature and Pressure (0°C, 1,01325 bar)
t_{O_2}pd	tons O ₂ per day
YSB	$\text{Y}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{O}_{1,5}$

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Dichte Membrane (Elektronentransport durch Membrane) und poröse Membrane [8, 9].....	4
Abbildung 2.2: MIEC- (a) und Electrolyte-Membrane (b) [12]	4
Abbildung 2.3: Sauerstoffdiffusion über (a) Leerstellen (vacancy)und (b) Zwischengitterplatz (interstitial) [17].....	6
Abbildung 2.4: Exponentielle (links) und logarithmische (rechts) Abhängigkeit der Permeationsrate von Temperatur und Druck [19]	8
Abbildung 2.5: Verlauf des chemischen Potentials über die Membranendicke [19].....	9
Abbildung 2.6: Dominierende Faktoren der Permeationsrate [15].....	11
Abbildung 2.7: Ideale kubische Perowskitstruktur [23].....	13
Abbildung 2.8: Fluoritstruktur von CeO_2 [24].....	14
Abbildung 2.9: Stabilitätskriterien [36].....	16
Abbildung 2.10: Thermische und chemisches Dehnungsverhalten von Perowskiten [38]	19
Abbildung 2.11: Prinzip der Dichtung einer tubulären Membrane [19]	21
Abbildung 2.12: Hollow-Fibre-Membrane mit Silberdichtung [41].....	22
Abbildung 2.13: Planare Membrane mit Golddichtung [16]	22
Abbildung 2.14: 4-Punkt- (links) und 3-Punkt-Methode (rechts) [19].....	23
Abbildung 2.15: Einfluss verschiedener CO_2 -Konzentrationen auf die Permeationsrate einer tubulären BSCF-Membrane bei 850°C [37]	25
Abbildung 2.16: Permeationsraten einer BSCF-Membrane unter dem Einfluss verschiedener Sweep-Gase bei verschiedenen Temperaturen [37].....	25
Abbildung 2.17: Permeationsraten einer SCMF-Membrane bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Sweep-Gasen [37]	26
Abbildung 2.18: Auswirkungen von SO_2 -haltigen Umgebungen auf eine SCMF-Membrane bei 20 bar Druck und unterschiedlichen Temperaturen [37]	27
Abbildung 2.19: Durchfluss einer $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Membrane bei 5 bar Feed-Gas-Druck, CO_2 als Sweep-Gas und 900°C [37].....	28
Abbildung 2.20: Auswirkungen unterschiedlich zusammengesetzter Sweep-Gase auf eine $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Membrane bei unterschiedlichen Temperaturen [37].....	28
Abbildung 2.21: Auswirkung verschiedener CO_2 -Konzentrationen auf die Permeation bei verschiedenen Temperaturen einer LSCF-Membrane [42]	29
Abbildung 2.22: Aufbau einer asymmetrischen Membrane [24]	31
Abbildung 2.23: Zweiphasenmembrane [21].....	33
Abbildung 2.24: Ionenleitende Membrane mit Beschichtung und Metalldraht (links) oder Silberpaste (rechts) [21]	34
Abbildung 2.25: Permeation verschiedener Membranen [21]	35
Abbildung 2.26: YSB-Membrane mit Platinschicht und Silberdichtung [21].....	35
Abbildung 2.27: Temperaturabhängige Permeation verschiedener Membranensysteme [21]...	36
Abbildung 2.28: Sauerstoffpumpe [21].....	37
Abbildung 2.29: Permeationsraten abhängig von Strom/Spannung bei 700 und 800°C [21].....	37

Abbildung 2.30: Ionenleitende Membrane mit internem Stromkreis [21]	38
Abbildung 2.31: Flache (a), tubuläre (b) und Kasten- (c) Bauweise [44]	39
Abbildung 2.32: Links die einseitig geschlossenen Membranen; Rechts die vergrößerte Darstellung der asymmetrischen Membrane mit dünner, aktiver Schicht und poröser Trägerschicht [46].....	40
Abbildung 2.33: Modul mit Vakuum-Träger-Einheit [46].....	41
Abbildung 2.34: Funktionsprinzip einseitig geschlossener Membranen im Vakuumbetrieb.....	42
Abbildung 2.35: Querschnitt durch die Membranenscheiben eines 0,5 <i>tO₂pd</i> -Moduls [48, 49]	43
Abbildung 2.36: 100 <i>tO₂pd</i> -Modul, aufgebaut aus mehreren 1 <i>tO₂pd</i> -Modulen mit Tennisschläger zur Skalierung [48]	44
Abbildung 3.1: Unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen abhängig von der Modulgröße [39]	53
Abbildung 3.2: Unterschiedliche Sauerstoffdurchflüsse einer einzelnen Faser abhängig von der Modulgröße [39]	54
Abbildung 4.1: Verwendete Symbole der Schaltbilder	59
Abbildung 4.2: Schaltung 3-Punkt-Methode.....	60
Abbildung 4.3: Schaltung 4-Punkt-Methode mit He als Sweep-Gas.....	61
Abbildung 4.4: Schaltung 4-Punkt-Methode mit Rauchgas als Sweep-Gas	62
Abbildung 4.5: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 3-Punkt-Methode und der 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas.....	65
Abbildung 4.6: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 4-Punkt-Methode mit feuchtem Rauchgas als Sweep-Gas	68
Abbildung 4.7: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 4-Punkt-Methode mit trockenem Rauchgas als Sweep-Gas	71
Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Rauchgasmassenstromes vom Volumsanteil des Sauerstoffs im trockenen Sweep-Gas	75
Abbildung 4.9: Abhängigkeit des Rauchgasmassenstromes vom Volumsanteil des Sauerstoffs und des Wasserdampfs im feuchten Sweep-Gas	75
Abbildung 4.10: Abhängigkeit der adiabaten Verbrennungstemperatur vom Volumsanteil des Sauerstoffs im trockenen Sweep-Gas	78
Abbildung 4.11: Abhängigkeit der adiabaten Verbrennungstemperatur vom Volumsanteil des Sauerstoffs und des Wasserdampfes im feuchten Sweep-Gas	78
Abbildung 5.1: Geplanter Membranenprüfstand des Instituts.....	81
Abbildung 5.2: Gasregelstrecke des Prüfstandes [53]	82
Abbildung 5.3: Membranenprüfstand (rechts) mit Hochtemperaturofen (links) [53].....	85
Abbildung 5.4: Gehäuse für planare Membranen	88
Abbildung 5.5: Stoffströme im Gehäuse für planare Membranen.....	90
Abbildung 5.6: Gehäuse für tubuläre Membranen	91
Abbildung 5.7: Stoffströme im Gehäuse für tubuläre Membranen.....	93
Abbildung 5.8: Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen.....	94

Abbildung 5.9: Stoffströme im Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 3-Punkt-Methode	96
Abbildung 5.10: Stoffströme im Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 4-Punkt-Methode	97
Abbildung A.1: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 1000°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	113
Abbildung A.2: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 950°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	114
Abbildung A.3: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 925°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	115
Abbildung A.4: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 900°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	116
Abbildung A.5: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 850°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	117
Abbildung A.6: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 800°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	118
Abbildung A.7: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 750°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	119
Abbildung A.8: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 1000°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	120
Abbildung A.9: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 950°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	121
Abbildung A.10: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 925°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	122
Abbildung A.11: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 900°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	123
Abbildung A.12: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 850°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	124
Abbildung A.13: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 800°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	125
Abbildung A.14: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 750°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas	126
Abbildung A.15: Datenblatt möglicher Dampferzeuger [55]	129
Abbildung A.16: Mögliche Vakuumpumpe für 3-Punkt-Betrieb [56].....	130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bezeichnung der in der Arbeit verwendeten Membranen.....	15
Tabelle 2.2: Überblick über Eigenschaften verschiedener asymmetrischer Membranen [43]....	32
Tabelle 3.1: Auszug CO ₂ -resistente Membranen.....	56

Tabelle 3.2: Auszug nicht-CO ₂ -resistente Membranen	57
Tabelle 4.1: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (1)	64
Tabelle 4.2: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (2)	67
Tabelle 4.3: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (3)	70
Tabelle 5.1: Komponenten des Gasanalysators "ABB Advance Optima" [53]	83
Tabelle 5.2: Mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten von hochwarmfesten Stählen und Membranenwerkstoffen [54]	87
Tabelle A.1: CO ₂ -resistente Membranen (1)	107
Tabelle A.2: CO ₂ -resistente Membranen (2)	108
Tabelle A.3: Nicht- CO ₂ -resistente Membranen (1)	109
Tabelle A.4: Nicht- CO ₂ -resistente Membranen (2)	110
Tabelle A.5: Nicht- CO ₂ -resistente Membranen (3)	111
Tabelle A.6: Nicht- CO ₂ -resistente Membranen (4)	112
Tabelle A.7: Übersicht Rauchgasmassenstrom und adiabate Verbrennungstemperatur der untersuchten Membranen.....	127
Tabelle A.8: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Membranenwerkstoffe (1) [57]	131
Tabelle A.9: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Membranenwerkstoffe (2) [58]	132

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>GRUNDLAGEN</u>	3
2.1	Prinzip der Ionenleitung in Membranen	3
2.1.1	Prinzipien der Stofftrennung	3
2.1.2	Sauerstofftransport durch MIEC-Membranen	5
2.2	Werkstoffe	12
2.2.1	Perovskite	12
2.2.2	Fluorite	14
2.3	Anforderungen	16
2.3.1	Strukturstabilität	16
2.3.2	Chemische Stabilität	18
2.3.3	Mechanische Stabilität	19
2.3.4	Dichtung	20
2.4	Anwendungen für Sauerstoffgewinnung	23
2.4.2	Asymmetrische Membrane	30
2.4.3	Zwei-Phasen-Membrane	33
2.4.4	Ionenleitende Membrane mit externem Stromkreis	33
2.4.5	Ionenleitende Membrane mit internem Stromkreis	38
2.5	Geometrien	38
2.5.1	Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)	40
2.5.2	Air Products	43
3	<u>MASSEN- UND ENERGIEBILANZ</u>	45
3.1	Erforderlicher Sauerstoffmassenstrom	46
3.2	Erforderliche Fläche A_{erf}	47
3.3	Oxygen Separation Ratio SR_{O_2}	47
3.4	Volumensanteil φ_{O_2} im Sweep-Strom	49
3.5	Erforderlicher Sweep-Volumenstrom V_{Sw}	49
3.6	Elektrische Leistung	50
3.7	Gebläse- und thermische Leistung Feed- und Sweep-Strom	50
3.7.1	Gebläseleistung	51
3.7.2	Thermische Leistung	51
3.7.3	Vergleichbarkeit mit kryogenen Anlagen	52
3.7.4	Up-Scaling	52

3.8 Ergebnisse	55
3.8.1 CO ₂ -resistente Membranen	56
3.8.2 Nicht CO ₂ -resistente Membranen	57

4 SCHALTUNGEN **59**

4.1 Schaltungen	59
4.1.1 3-Punkt-Methode	60
4.1.2 4-Punkt-Methode mit Helium oder Argon als Sweep-Gas	61
4.1.3 4-Punkt-Methode mit Rauchgas als Sweep-Gas	62
4.2 Bedingungen in der Brennkammer	63
4.2.1 3-Punkt-Methode und 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas	63
4.2.2 4-Punkt-Methode mit H ₂ O-haltigem Rauchgas als Sweep-Gas	67
4.2.3 4-Punkt-Methode mit auskondensiertem Rauchgas als Sweep-Gas	69
4.3 Ergebnisse	73

5 PRÜFSTANDSAUFBAU **79**

5.1 Gaslager (A)	82
5.2 Gasregelstrecke (B)	82
5.3 Dampferzeuger (C)	83
5.4 Gasanalyseeinheit (D)	83
5.5 Vakuumpumpe (E)	84
5.6 Membranenprüfstand (F)	84
5.6.1 Hochtemperaturofen	85
5.6.2 Steuerungssystem Bernecker & Rainer X20	86
5.6.3 Planare Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode	88
5.6.4 Tubuläre Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode	91
5.6.5 Einseitig geschlossene tubuläre Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode	94

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN **98**

LITERATUR **100**

A ANHANG **107**

1 EINLEITUNG

Das stetige Wachstum der Weltbevölkerung mit dem einhergehenden Wachstum der Wirtschaft und Industrie führt zu einem Anstieg des Energieverbrauchs, der, wie erwartet wird, auch in den kommenden Jahrzehnten zu einem beachtlichen Teil durch den Einsatz fossiler Energieträger gedeckt wird [1].

Die Verwendung eben dieser fossilen Energieträger hat zur Folge, dass Abgase entstehen, welche die Atmosphäre mit Kohlendioxid (CO_2) verschmutzen und als Folge zur globalen Erwärmung beitragen [1]. Um dem entgegenzuwirken ist die Reduzierung der anthropogenen CO_2 -Emissionen ein erklärtes und logisches Ziel.

Die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid, Carbon capture and storage (CSS), ist eine Strategie, welche sich bestens eignet, die CO_2 -Emissionen zu reduzieren. Dazu gehört auch der Oxyfuel-Prozess [2].

Beim Oxyfuel-Prozess wird anstelle von Luft reiner Sauerstoff als Oxidator verwendet. Dies hat zur Folge, dass sich im Rauchgas lediglich CO_2 und Wasserdampf (bei einem $\lambda > 1$ auch Sauerstoff) befinden, und somit die Abscheidung von CO_2 durch die Abwesenheit des Luftstickstoffs im Rauchgas erheblich erleichtert wird. Das abgetrennte CO_2 strömt anschließend nicht in die Atmosphäre, sondern wird in einem klimaanwirksamen Lager gespeichert. Es gibt mehrere Arten dieser Lager [3]:

- Das Kohlendioxid wird als Inertgas zur Erhöhung der Ölfördermenge in Ölfelder eingebracht (Enhanced Oil Recovery). Nach der Erschöpfung dieser Felder werden diese abgeschlossen und das Kohlendioxid bleibt darin gespeichert.
- Mithilfe von CO_2 wird Methan aus Kohleflözen ausgetrieben, wobei das Kohlendioxid zurückbleibt (Enhanced Coal Bed Methane Recovery).
- Speicherung von CO_2 in Aquiferen (Tiefseespalten), alten Salzstöcken und anderen geologischen Formationen.

Eine Grundvoraussetzung für den Betrieb des Oxyfuel-Prozesses ist wie bereits erwähnt die Bereitstellung von reinem Sauerstoff, der durch 3 verschiedene Verfahren aus der Luft gewonnen werden kann. Der bisherige Stand der Technik sind einerseits kryogene Luftzerlegungsanlagen, andererseits PSA- (Pressure Swing Adsorption)-Anlagen.

Bei kryogenen Luftzerlegungsanlagen nutzt man die unterschiedlichen Siedepunkte der Hauptbestandteile der Luft, 21 Volumsprozent Sauerstoff (Siedepunkt: -183°C) und 79 Volumsprozent Stickstoff (Siedepunkt: -196°C), aus, um den Sauerstoff aus der Luft zu gewinnen [4].

PSA-Anlagen basieren auf der Druckwechseladsorption. Dabei werden die Komponenten der Luft unterschiedlich stark an poröse Adsorptionsmittel gebunden [5].

Das dritte Prinzip, Sauerstoff aus der Luft zu gewinnen, stellen sogenannte gasdichte, ionenleitende Membranen dar. Diese Membranen sind spezielle Keramiken, welche ab einer bestimmten Temperatur ($\approx 700^\circ\text{C}$) und bei Vorhandensein einer Sauerstoffpartialdruckdifferenz von der einen zur anderen Membranenseite eine Leitfähigkeit für O_2 -Ionen aufweisen. Ihnen wird das Potential zugeschrieben, den Energieaufwand von kryogenen und PSA-Anlagen zur Herstellung von Reinsauerstoff bis zu 35 % oder mehr unterbieten zu können [6].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesen gasdichten Membranen, wobei im ersten Abschnitt die theoretischen Grundlagen des Ionentransportprozesses, sowie daraus resultierende Anforderungen bzw. Probleme beleuchtet werden.

Um verschiedene Membrantechnologien mit kryogenen und PSA-Anlagen vergleichen zu können, wurden dazu im zweiten Abschnitt verschiedene, der Literatur entnommene Membranenversuche herangezogen. Die dort im Labormaßstab getesteten Membranen (im cm^2 -Bereich) wurden flächenmäßig für den Sauerstoffbedarf eines Industrieofens (Annahme: 1 MW_{th} Brennstoffwärmeleistung und $\lambda = 1,04$) ausgelegt und einer Energie- und Massenbilanz unterzogen.

Zuletzt wurde ein Prüfstand zur Erprobung verschiedener Membranenkonzepte im vorhandenen Brennstoffzellen-Labor des IWT konzipiert, an dem in weiterer Folge verschiedenste Parameter und Charakteristiken von verschiedenen Membranen selbst erforscht werden können.

2 GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die Grundlagen von gasdichten Membranen, welche gezielt zur Abspaltung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft eingesetzt werden, erläutert. Es werden sowohl die Transportmechanismen innerhalb der Membranen sowie verschiedene Ausführungen basierend auf unterschiedlichen Prinzipien beschrieben.

2.1 Prinzip der Ionenleitung in Membranen

"Natürliche oder künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder auch zwei Volumina einer Phase mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen imstande sind und deren Fähigkeit darin besteht, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen, werden als Membranen (lat. membrana = Häutchen) bezeichnet." [7]

2.1.1 Prinzipien der Stofftrennung

Grundsätzlich unterscheidet man 2 Arten von Membranen, poröse und dichte Membranen. Der Unterschied besteht in der Art und Weise, wie sie Stoffe trennen.

Poröse Membranen vermögen verschiedene Stoffe deshalb zu trennen, da verschiedene Elemente unterschiedlich groß sind, und nur, wie bei einem Sieb, jene Elemente durch die Poren der Membrane wandern können, welche eine gewisse, für die jeweilige Membrane charakteristische Größe nicht überschreiten

Dichte Membranen hingegen sind bei Raumtemperatur gasdicht. Der stattfindende Massentransport kommt dadurch zu Stande, da unterschiedliche, dichte Membranen eine Leitfähigkeit für unterschiedliche Ionenarten besitzen können. Es kommt zu einem Ionen- und einem gleichzeitigen, entgegengerichteten Elektronenfluss. Dieser Elektronenfluss findet entweder durch die Membrane selbst oder über einen äußeren Stromkreis statt (neu entwickelte Membranen besitzen sogar einen internen Stromkreis, siehe Kap. 2.4) [8].

In Abbildung 2.1 sind diese beiden Prinzipien dargestellt.

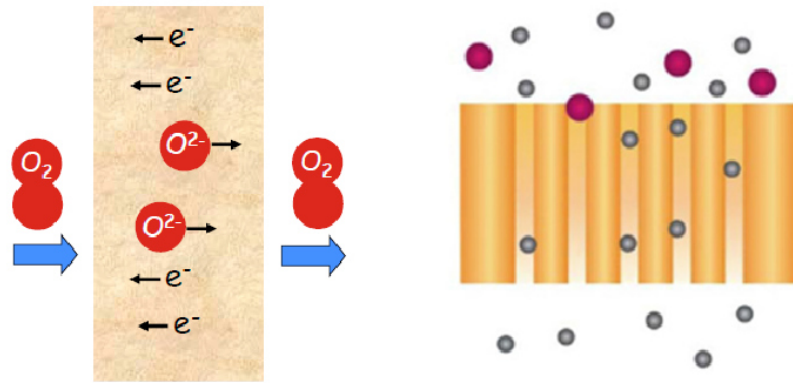


Abbildung 2.1: Dichte Membrane (Elektronentransport durch Membrane) und poröse Membrane [8, 9]

Der in vorliegender Arbeit angestrebte Trennprozess ist jener von Sauerstoff (O_2) aus Luft ($\approx O_2 + N_2$). Die Elemente O (Ordnungszahl 8) und N (Ordnungszahl 7) liegen im Periodensystem nebeneinander und besitzen daher einen ähnlichen Atomradius (O hat einen Atomradius von 66 pm, N einen Atomradius von 70 pm) [10, 11]. Da offensichtlich ist, dass eine Abtrennung von O_2 aufgrund eines Größenunterschiedes schwer umzusetzen ist, werden für diesen Zweck dichte, ionenleitende Membranen angewandt.

In weiterer Folge sind, wenn in vorliegender Arbeit von Membranen gesprochen wird, ausschließlich gasdichte Membranen gemeint.

In den letzten 30 Jahren wurde intensiv an anorganischen Membranen, insbesondere an jenen, welche Sauerstoff transportieren, geforscht [12]. Es gibt unzählige Veröffentlichungen, welche verschiedene sauerstoffionenleitende Membranen untersuchen, wobei verschiedene chemische Zusammensetzungen, unterschiedliche Herstellungsmethoden und -abläufe und verschiedene Betriebsparameter erforscht wurden. Trotz der Vielfalt verschiedenster Membranmaterialien lassen sie sich im Bezug auf das Prinzip des Ionentransports in zwei Gruppen einteilen. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt sind das einerseits MIEC-Membranen (Mixed Ionic Electronic Conductor) und andererseits Electrolyte-Membranen [12].

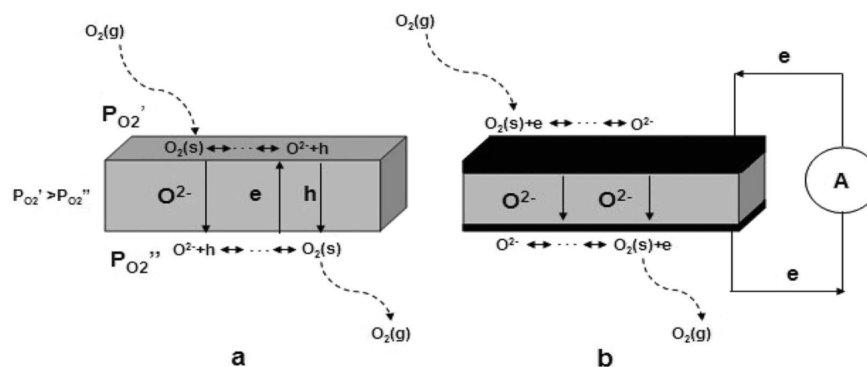


Abbildung 2.2: MIEC- (a) und Electrolyte-Membrane (b) [12]

MIEC-Membranen haben die Eigenschaft, dass sie bei hohen Temperaturen (> 700°C) sowohl Ionen als auch Elektronen leiten können. Die treibende Kraft, welche den Ionen- und Elektronentransport veranlasst, ist bei diesen Membranen eine elektrochemische Potentialdifferenz. Diese wird im Prinzip durch einen Sauerstoffpartialdruckgradienten von der einen Membranenoberfläche zur anderen hin erzeugt. Es ist also notwendig, eine Druckdifferenz aufzubauen, wobei das Druckgefälle von der Seite des Ausgangsstoffes zur Seite des abgeschiedenen Stoffes verlaufen muss [12].

Perovskite zählen zu den Werkstoffen, welche gemischtleitende Eigenschaften aufweisen.

Im Gegensatz zu MIEC-Membranen vermögen Electrolyte-Membranen lediglich Ionen zu leiten. Um den für die zu erfüllende Ladungsneutralität erforderlichen Elektronentransport zu gewährleisten, wird auf jeder Seite der Membrane je eine Elektrode angebracht. Beide Elektroden sind an einen äußeren Stromkreis angeschlossen. Jene treibende Kraft, welche in diesem Fall den Ionentransport in Gang setzt, ist hier das elektrische Potential.

Die Kontaktierung der Elektroden mit der Membrane erfolgt z.B. durch Aufkleben zweier paralleler Silberdrähte auf die Membranober- und -unterseite. Als Kleber kommt eine Silberpaste zum Einsatz, die Verbindung wird anschließend kalziniert¹ [13].

Jene Werkstoffe, welche für dieses Prinzip der Sauerstoffabspaltung eingesetzt werden, sind die Fluorite.

2.1.2 Sauerstofftransport durch MIEC-Membranen

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Membranen zur Sauerstoffgewinnung ist der sich bei gegebenen Systemparametern einstellende Sauerstofffluss durch die Membranen.

Will die Membrantechnologie PSA- und kryogene Luftzerlegungsanlagen ablösen, so sollten Membranen, vom ökonomischen Standpunkt aus betrachtet, einen Sauerstoffdurchfluss aufweisen, welcher in einem Bereich von 5 bis 10 $\frac{Nml}{cm^2min}$ liegt [15].

Da der mit Abstand überwiegende Teil der Membranen, welche in Publikationen und Papers untersucht bzw. erforscht wurden, jener der gemischtleitenden ist, wird im Folgenden auf den Transportmechanismus eben dieser MIEC-Membranen (**M**ixed **I**onic and **E**lectronic **C**onductor) etwas genauer eingegangen.

Wie bereits erwähnt, weisen gewisse Materialien, welche bei Raumtemperatur gasdicht sind, ab einem bestimmten Temperaturbereich (> 700°C) bei Vorhandensein einer elektrochemischen Potentialdifferenz eine Leitfähigkeit für Sauerstoffionen auf.

¹ Kalzination... "Mineralische Erze zu kalzinieren bedeutet, die chemische Zusammensetzung durch einen thermischen Prozess zu verändern oder flüchtige Bestandteile auszutreiben." [14]

Der Transport geschieht aufgrund des Vorhandenseins von Leerstellen und/oder von Zwischengitterplätzen im Anionengitter des Membranenmaterials. Die treibende Kraft kommt aufgrund der unterschiedlichen Sauerstoffpotentiale μ_{O_2} der beiden Membranenseiten zustande, welche im Wesentlichen vom Sauerstoffpartialdruckgradienten beeinflusst werden können [16]. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

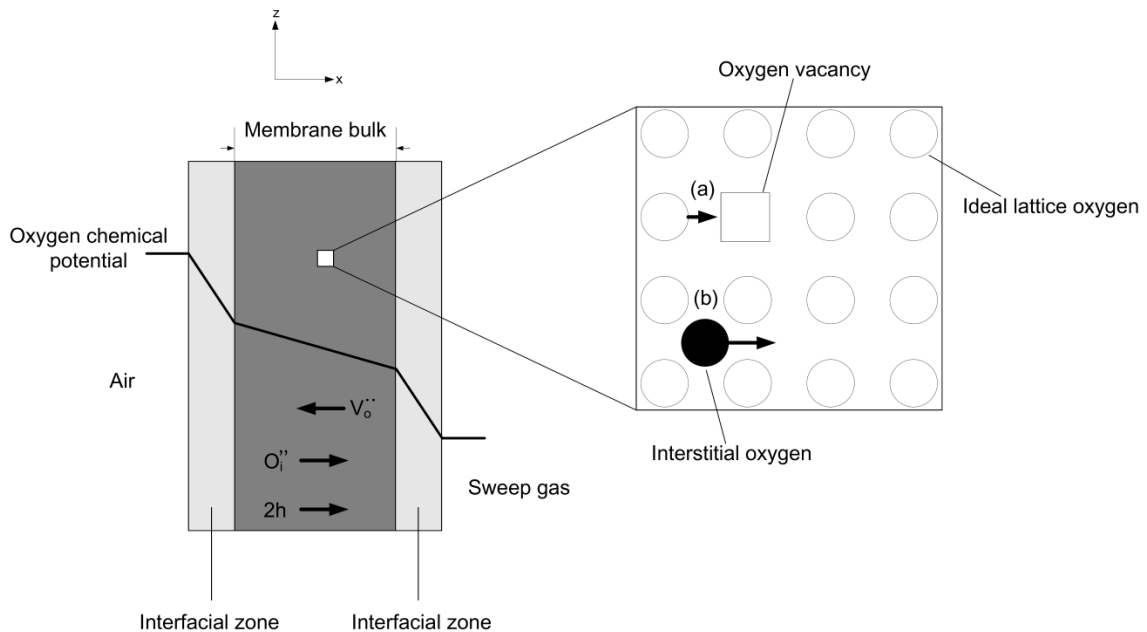


Abbildung 2.3: Sauerstoffdiffusion über (a) Leerstellen (vacancy) und (b) Zwischengitterplatz (interstitial) [17]

Dabei wird hier die Membran in drei Zonen eingeteilt:

- Grenzfläche (Interfacial zone) auf der Sauerstoffhochdruckseite
- Der Membrankörper selbst (Membrane bulk)
- Grenzfläche auf der Sauerstoffniederdruckseite [17]

Grundsätzlich kann man den Sauerstofftransport durch eine gemischtleitende Membran vereinfacht in fünf Schritten beschreiben:

- Auf der Membranoberfläche werden Sauerstoffmoleküle adsorbiert
- Ein Sauerstoffmolekül dissoziiert in zwei Atome. Diese werden durch die Aufnahme eines Elektrons aus dem Membrangitter zu O^{2-} -Ionen reduziert und anschließend in das Gitter eingebaut [18]
- Diffusion durch die Membran, getrieben durch die elektrochemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{O_2}$ ($\sim\Delta p_{O_2}$) [15]
- Auf der gegenüberliegenden Membranoberfläche geben die Sauerstoffionen ihr Elektron ab und werden aus dem Gitter ausgebaut.

- Jeweils zwei Sauerstoffatome rekombinieren zu einem Sauerstoffmolekül, welches anschließend von der Oberfläche desorbiert wird [18]

Der spezifische Sauerstofffluss j_{O_2} ($\frac{m^3}{m^2s}$) ist zum chemischen Potential proportional und reziprok zum Stofftransportwiderstand R_{ges} :

$$j_{O_2} = \frac{1}{R_{ges}} \cdot (\mu_{F/R} - \mu_{S/P}) \quad \text{Gl.2.1}$$

mit $1/R_{ges}$ als Stoffdurchgangskoeffizient k über die Membran und $\mu_{F/R}$ und $\mu_{S/P}$ als chemische Potentiale der Luft (F/R)²- und der Sauerstoff (S/P)³-seite [19].

Wobei der jeweils langsamste Schritt durchflussbestimmend ist. Bei dicken Membranen ist dies die Diffusion durch den Körper selbst (bulk diffusion), bei dünnen Membranen sind es hingegen die ablaufenden Reaktionen an der Oberfläche [19].

Um die Wichtigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit zu unterstreichen, werden im Folgenden die einzelnen Schritte des Sauerstofftransportmechanismus diskutiert [19].

2.1.2.a.1 Diffusion durch den Membrankörper

Für die weiteren Ausführungen wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Reaktion von molekularem Sauerstoff und Sauerstoffionen ist im Gleichgewicht
- Die gegenseitige Beeinflussung der Ladungsträgerflüsse wird ausgeschlossen
- Das Material ist im stationären Zustand nach außen hin neutral
- Das chemische Sauerstoffpotential $\Delta\mu_{O_2}$ lässt sich durch die Näherung eines idealen Gases durch das Sauerstoffpartialdruckverhältnis beschreiben [19]

Wird die bloße Diffusion der Sauerstoffionen durch das Material selbst betrachtet, so kann der sich einstellende Sauerstofffluss durch die Wagner-Gleichung beschrieben werden [19]:

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln p_{O_2}''}^{\ln p_{O_2}'} \frac{\sigma_e \sigma_{ion}}{\sigma_e + \sigma_{ion}} \partial \ln (p_{O_2}) \quad \text{Gl. 2.2}$$

² ... Feed/Retentate (siehe Kap. 2.4)

³ ... Sweep/Permeate (siehe Kap. 2.4)

wobei σ_{ion} die Ionen- und σ_e die Elektronenleitfähigkeit, pO_2' und pO_2'' den Sauerstoffpartialdruck der Nieder- bzw. Hochdruckseite, R die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \frac{J}{molK}$), T die Temperatur in (K), F die Faraday-Konstante ($96485,3365 \frac{C}{mol}$) und L die Membrandicke in (m) bezeichnet [15]. Üblicherweise ist die Elektronenleitfähigkeit sehr viel höher als die Ionenleitfähigkeit und obige Gleichung vereinfacht sich mit der Annahme $\sigma_e \gg \sigma_{ion}$ zu [19]:

$$J_{O_2} = C_{Wagner} \cdot \frac{T_{Mem}}{L} \cdot e^{-\frac{K_{Wagner}}{T_{Mem}}} \cdot \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad \text{Gl.2.3}$$

Mit $C_{Wagner} = \frac{\sigma_{ion}R}{16F^2}$ und $K_{Wagner} = \frac{E_A}{R}$ als intrinsische Materialkonstanten und E_A als Aktivierungsenergie ($\frac{J}{mol}$) [19].

Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen, zeigt die Sauerstoffpermeationsrate ($\frac{Nml}{cm^2min}$) eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur und eine logarithmische Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruckverhältnis [19].

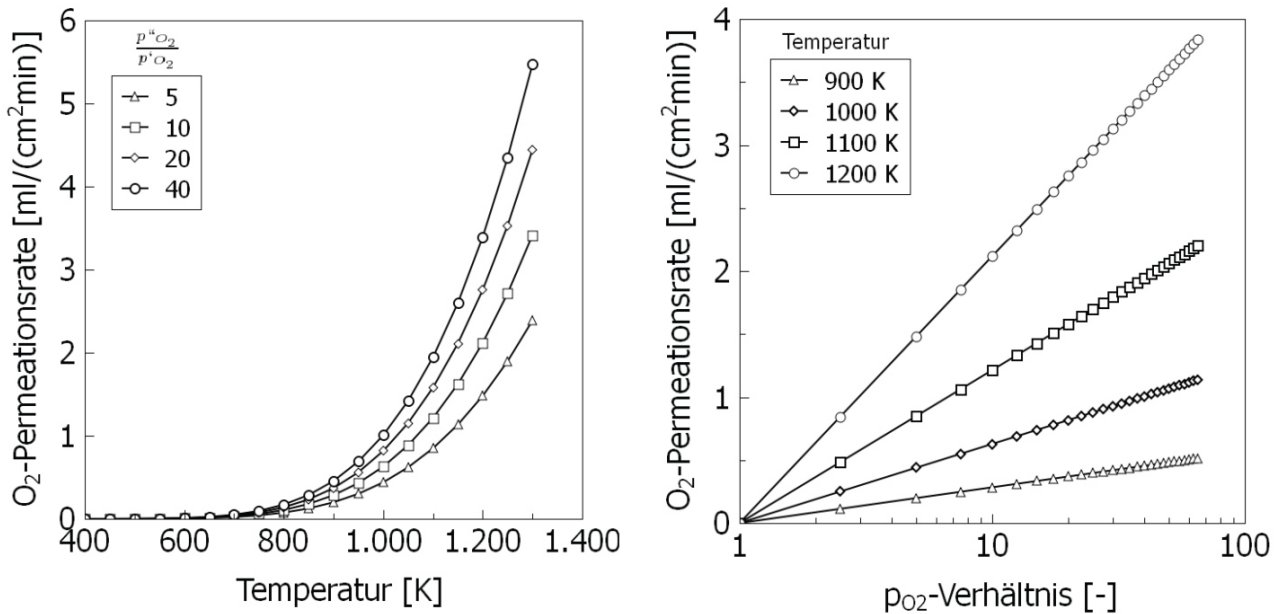


Abbildung 2.4: Exponentielle (links) und logarithmische (rechts) Abhängigkeit der Permeationsrate von Temperatur und Druck [19]

Aus Gl.2.2 ist zu erkennen, dass bei Permeationsvorgängen, welche hauptsächlich durch die Membranenkörperdiffusion (bulk diffusion) bestimmt sind, der Sauerstoffdurchfluss durch Änderung folgender 2 Materialeigenschaften gesteigert werden kann:

- Erhöhung der Ionenleitfähigkeit σ_{ion}
- Herabsetzen der Membranendicke L [15]

2.1.2.a.2 Reaktionen an der Membranoberfläche

Bei Membranen, besonders bei sehr dünnen, kommt es häufig vor, dass die Permeationsrate teilweise oder vollständig von den an ihrer Oberfläche ablaufenden Reaktionen bestimmt wird. Mit abnehmender Membranendicke nimmt somit der Einfluss der Oberflächenreaktionen solange zu, bis die Permeation fast ausschließlich von den Vorgängen an den Oberflächen abhängig ist [19].

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, wird für die Austauschvorgänge an der Membranoberfläche ein Teil des zur Verfügung stehenden chemischen Potentialgradienten verbraucht, so dass die für den Bulktransport verfügbare treibende Kraft entsprechend reduziert wird [19].

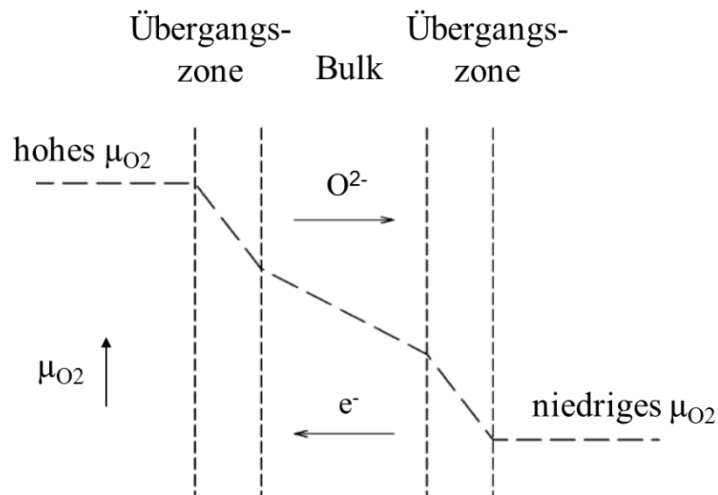


Abbildung 2.5: Verlauf des chemischen Potentials über die Membranendicke [19]

Die Anwendung von Gl.2.3 reicht in diesen Fällen nicht mehr aus, um den Sauerstofftransport zu bestimmen, da sie nur den Stofftransport durch den Membranenkörper selbst berücksichtigt. Um einschätzen zu können, durch welchen Vorgang die Permeation bestimmt ist, wird die charakteristische Dicke L_c eingeführt [19].

Diese repräsentiert jene Dicke, bei welcher der Druckgradient über den Membranenkörper selbst gleich groß ist wie jener über die beiden Oberflächen, bzw. das chemische Potential über

den Membranenkörper (bulk) gleich jenem über die Oberflächen (surfaces) ist, wie in Gl.2.4 und Gl.2.5 beschrieben [15]:

$$\Delta\mu_{O_2}^{bulk} = \Delta\mu_{O_2}^{surfaces} = \Delta\mu_{O_2}^{oxidizing\ face} + \Delta\mu_{O_2}^{reducing\ face} \quad \text{Gl.2.4}$$

$$\Delta\mu_{O_2}^{Total} = \Delta\mu_{O_2}^{surfaces} + \Delta\mu_{O_2}^{bulk} \quad \text{Gl.2.5}$$

Will man nun den Stofffluss beschreiben, so kann man einerseits für die Bulkdiffusion Gl.2.3 verwenden, der Fluss über die Phasengrenzen wird von *Onsager* beschrieben. Er setzt die Sauerstoffflüsse gleich und erhält für L_C [19]:

$$L_C = \frac{RTt_{el}\sigma_{ion}}{16F^2Lj_{Austausch}^0} \quad \text{Gl.2.6}$$

mit t_{el}^4 als elektronischer Überföhrungszahl. Durch Kombinieren der obigen Gleichungen erhält man den Ausdruck für den Gesamtsauerstoffdurchfluss [19].

$$j_{O_2} = \frac{1}{L(1 + \frac{2L_C}{L})} \cdot \frac{t_{el}\sigma_{ion}}{16F^2} \cdot \Delta\mu_{O_2}^{gesamt} \quad \text{Gl.2.7}$$

Gl.2.7 kann unter den gleichen Annahmen, die auch für die Wagner-Gleichung galten, auf folgende Form umgeschrieben werden, welche auch die modifizierte Wagner-Gleichung genannt wird [19].

$$j_{O_2} = C_{Wagner} \frac{T_{mem}}{L(1 + \frac{2L_C}{L})} \cdot e^{-\frac{K_{Wagner}}{T_{mem}}} \cdot \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad \text{Gl.2.8}$$

Liegt nun eine vergleichsweise sehr dicke Membrane vor ($L \gg 2L_C$), so wird Gl.2.8 ident Gl.2.3, also zur Wagner-Gleichung, und der Fluss verhält sich umgekehrt proportional zur Membrandicke L . Ist die betrachtete Membrane jedoch sehr dünn ($L \ll L_C$), so zeigt sich, dass die Permeation unabhängig von der Dicke der Membrane ist [19].

⁴ Elektronische Überföhrungszahl... "Als Überföhrungszahl wird der Bruchteil des gesamten elektrischen Stromes bezeichnet, der von einer bestimmten Ionensorte transportiert wird." [20]

In Abbildung 2.6 sind diese zwei Fälle sowie der Übergangsbereich dargestellt [15]:

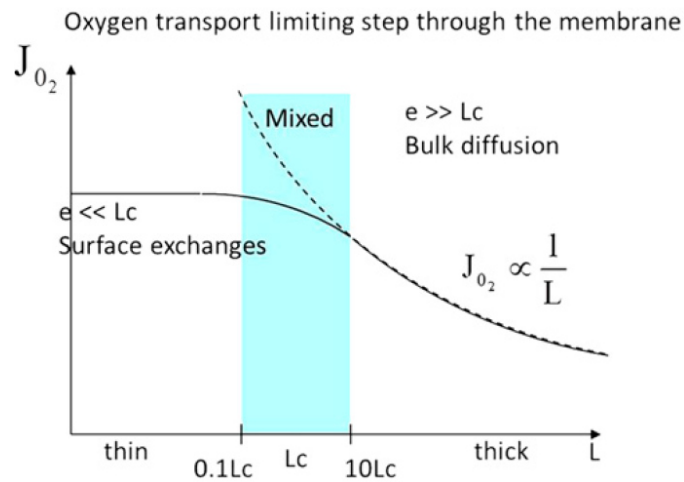


Abbildung 2.6: Dominierende Faktoren der Permeationsrate [15]

Unter der Annahme, dass die Elektronenleitfähigkeit viel größer als die Ionenleitfähigkeit ist und die Vorgänge an der Oberfläche mit Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden können, wird zur Verdeutlichung der charakteristischen Membranendicke L_C die Nernst-Einstein-Gleichung eingeführt [19]:

$$L_C = \frac{D_{O^{2-}}}{k_S} \quad \text{Gl.2.9}$$

mit $D_{O^{2-}}$ als Selbstdiffusionskoeffizienten und k_S als Oberflächenaustauschkoeffizienten [19].

Bei Membranen, bei welchen der Sauerstofftransport durch die Oberflächenreaktionen dominiert wird, gibt es 2 Möglichkeiten, diesen Transport zu beschleunigen:

- Einbringen katalytischer Elemente in die Membranenoberfläche
- Vergrößerung der Membranenoberfläche [15]

2.2 Werkstoffe

Für die Anwendung der sauerstoffabtrennenden Membranen gibt es eine Vielzahl von gemischt leitenden Materialien. Ausgehend von der Struktur kann man sie in zwei große Gruppen einteilen: Perowskite und Nicht-Perowskite, wobei mit Nicht-Perowskiten im Grunde Fluorite gemeint sind [21].

Im Folgenden werden die zwei wichtigsten und vielversprechendsten Werkstoffklassen für die Gewinnung von Sauerstoff mittels Membranen, Perowskite und Fluorite, vorgestellt. Anschließend werden die Anforderungen und Problematiken beleuchtet, welche im Betrieb entstehen und welche auch der Ausschlussgrund für eine Vielzahl von Materialien sind [22].

2.2.1 Perowskite

Im Jahre 1840 wird erstmals von einem Mineral mit den Bestandteilen Calcium und Titanoxid berichtet. Entdeckt wurde es vom deutschen Mineralogen Gustav Rose bei einer Expedition im Uralgebirge, der dieses neue Mineral nach dem russischen Politiker und Mineralogen Graf Lew Alexejewitsch von Perowski benannte. Seit 1958 ist die Bezeichnung Perowskit der anerkannte Mineralname für das natürlich auftretende Calciumtitanoxid CaTiO_3 [23].

Eine Perowskit-Struktur beschreibt ganz allgemein eine oxidische Verbindung des Typs ABO_3 mit kubischer Symmetrie [18]. Das den A-Platz besetzende Kation ist meist ein Erdalkalimetall oder ein Lanthanoid, das Kation auf dem B-Platz ist üblicherweise durch Übergangsmetalle besetzt. Das Kation auf dem A-Platz hat einen größeren Ionenradius als das des B-Platzes. Je größer dieser Radius ist, desto größer ist das freie Volumen, welches der Mobilität der Sauerstoffionen entgegenkommt. Der Ionenradius des B-Platz Kations sollte, um eine gewisse Stabilität zu gewährleisten, ausreichend groß gewählt werden [23].

In Abbildung 2.7 ist eine perowskitische Elementarzelle dargestellt, bei der die A-Platz Kationen als Kuboktaeder 12-fach mit Sauerstoff-Anionen und das B-Platz Kation als BO_6 Oktaeder 6-fach mit Sauerstoff koordiniert wird [23].

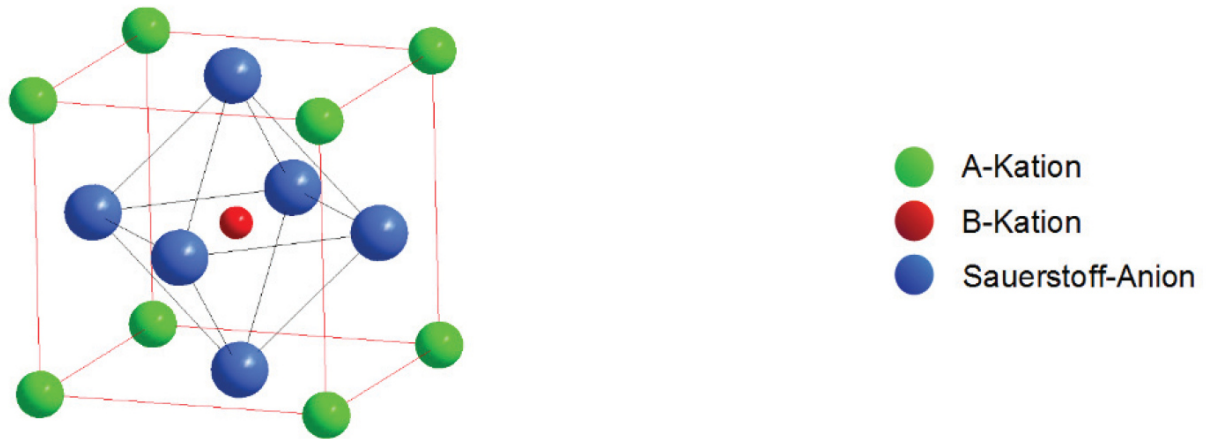


Abbildung 2.7: Ideale kubische Perowskitstruktur [23]

Jedoch kommt es bei vielen Substitutionen zu Verzerrungen des Gitters, daher zu Abweichungen von der kubischen Form. Mit dem Einführen des Toleranzfaktors t (siehe Gl.2.10) ist es möglich die Kristallsymmetrie abzuschätzen:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Gl.2.10}$$

dabei bezeichnen r_A , r_B und r_O die Ionenradien von A, B und O im Kristall [16].

Wenn der Wert für t gleich 1 beträgt, so liegt eine ideale kubische Struktur vor. Liegt der Wert zwischen 0,8 und 1,1, so bedeutet das, dass eine kubische Perowskitstruktur vorliegt. Wenn der Toleranzfaktor t sehr stark vom Wert 1 abweicht, so ist die Perowskitstruktur nicht mehr länger stabil und es folgt eine Phasenumwandlung in eine orthorhombische Brownmillerit-Struktur. Es gibt Perowskitmaterialien, dessen Kristallstruktur von den Umgebungsbedingungen abhängen. So gibt es viele Perowskite, die bei Raumtemperatur nicht-kubisch sind und erst bei erhöhten Temperaturen höher symmetrische Strukturen annehmen [18].

Unterschiedliche chemische Zusammensetzungen äußern sich in perowskitischen Strukturen durch die verschieden stark ausgeprägten Eigenschaften Supraleitfähigkeit, Ferroelektrizität, Piezoelektrizität, Riesenmagnetowiderstand oder Ionen- und Elektronenleitfähigkeit. Für sauerstoffabtrennende Membranen sind die beiden letztgenannten von Bedeutung [16].

Die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} wird z.B. durch Zugabe von aliovalenten Kationen erhöht. Bei vielen Perowskiten funktioniert der elektronische Ladungstransport über den "polaron hopping"-Prozess. Dabei "springt" ein Elektronenloch h^* von einem B-Ion zum nächsten [16].

Die ionische Leitfähigkeit steigt mit wachsender Zahl an Sauerstoffleerstellen. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration ist wiederum abhängig von der Temperatur [8].

Sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit nehmen mit steigender Temperatur zu [16].

Als die wichtigsten Vertreter sind hier die $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)-Membranen zu nennen.

2.2.2 Fluorite

Materialien mit Fluorit-Struktur besitzen die allgemeine Formel AO_2 , wobei A ein großes vierwertiges Kation darstellt. In einer Fluoritzelle besetzen die Kationen die sogenannten Face Centered Cubic (FCC) Gitterplätze, während die Anionen (O^{2-}) auf 8 tetraedrischen Gitterplätzen untergebracht sind. Die 4 verbleibenden oktaedrischen Gitterplätze bleiben unbesetzt [24]. In Abbildung 2.8 ist die ideale Fluoritstruktur von Cer (CeO_2) dargestellt, wobei die roten Kugeln O^{2-} - und die violetten Kugeln Ce^{4+} -Ionen darstellen [24].

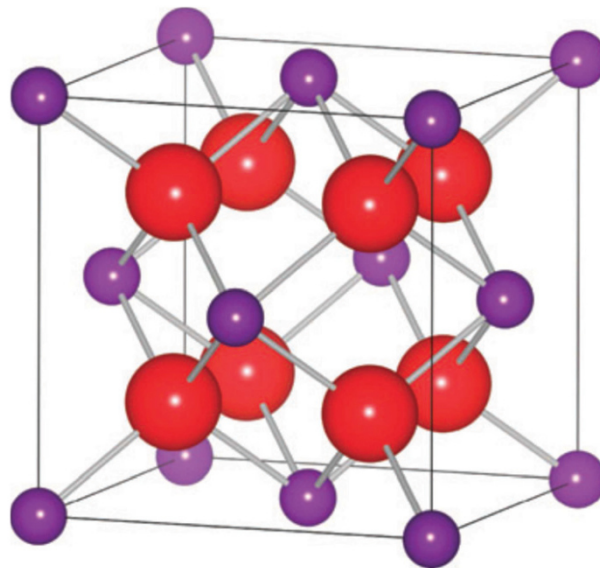


Abbildung 2.8: Fluoritstruktur von CeO_2 [24]

In Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit untersuchten Membranen zusammengefasst. Dabei wurden die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und deren korrekte Bezeichnung sowie die zugehörige Werkstoffklasse sowie ein Verweis auf die verwendete Literatur angegeben.

Tabelle 2.1: Bezeichnung der in der Arbeit verwendeten Membranen

Bezeichnung in Arbeit	Korrekte Bezeichnung	Werkstoff	Referenz
SDC67-SCC33	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} - Sm_{0,6}Ca_{0,4}CoO_{3-\delta} / Sm_{0,6}Ca_{0,4}FeO_{3-\delta}$	Perowskit	[25]
SDC75-SCF25			
LSCF	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Perowskit	[26] [30]
60CGO-40BSCF	$60Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta} - 40Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Perowskit	[13]
YSB	$Y_{0,25}Bi_{0,75}O_{1,5}$	Fluorit	[21]
SDC	$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	Fluorit	
LSF-SDC	$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta} - Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	Perowskit/ Fluorit	
BSCF	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Perowskit	[27] [29] [33] [19]
PLNCG-LSC	$(Pr_{0,9}La_{0,1})_2(Ni_{0,74}Cu_{0,21}Ga_{0,05})O_{4+\delta} - La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$	Perowskit	[28]
BSCZ _x F	$Ba_{0,25}Sr_{0,5}(Co_{0,8-x}Zr_x)Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Perowskit	[31]
SCFZ	$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	Perowskit	[32]
BSCF-YBC	$BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta} - Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$	Perowskit	[34]
LSFAI	$La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Al_{0,2}O_{3-\delta}$	Perowskit	[35]
BCFZ	$BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$	Perowskit	[18]

2.3 Anforderungen

Membranen zur Sauerstoffgewinnung werden üblicherweise hohen Temperaturen, hohen Drücken bzw. großen Druckdifferenzen ausgesetzt. Zusätzlich kann es noch, abhängig von der gewählten Verbauung der Membranen (siehe Kap.2.4), zu Kontakt mit Stoffströmen kommen, die einen negativen Einfluss auf die gewünschten Eigenschaften der Membranen haben. Im Folgenden wird ein Überblick über die Eigenheiten und Probleme, im Speziellen von Perowskit-Materialien, welche bei der Betreibung sauerstofferzeugender Membranen zu erwarten sind, gegeben (siehe Abbildung 2.9), wobei zwischen Struktur-, mechanischer und chemischer Stabilität differenziert wird [36].

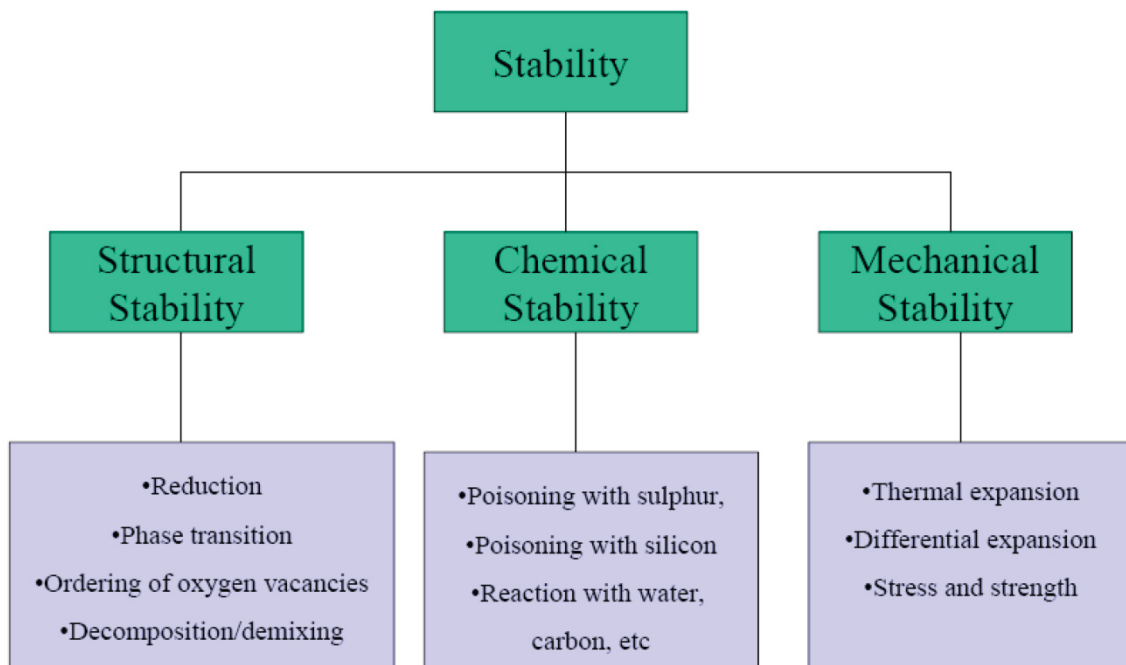


Abbildung 2.9: Stabilitätskriterien [36]

2.3.1 Strukturstabilität

2.3.1.a.1 Reduktion und Phasenänderungen

Viele Perowskit-Materialien können nicht verwendet werden, da sie unter den gegebenen Bedingungen sehr leicht reduziert werden können. Oftmals tritt auch eine Phasenänderung ein, mit der ein Leistungsrückgang einhergeht, welche daher vermieden werden sollte [36].

2.3.1.a.2 Ordnung von Sauerstoffleerstellen

Es wurde nachgewiesen, dass es bei Perowskiten mit Sauerstoffleerstellen zu einer Ordnung selbiger kommt, welche einerseits von der Temperatur, andererseits vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Je mehr Leerstellen vorhanden sind, desto stärker ist die Tendenz, eine geordnete Struktur zu bilden. Neben Volumsänderungen wirkt sich dieser Mechanismus vor allem negativ auf den Sauerstoffdurchfluss aus, da der Ordnungsprozess die Anzahl der mobilen Sauerstoffleerstellen reduziert [36].

2.3.1.a.3 Kinetische Entmischung und spannungsinduzierte Diffusion von Kationen

Hierbei können bei Vorhandensein eines Gradienten in der thermodynamischen Aktivität von Sauerstoff einzelne Gitterkomponenten entmischt werden.

Das Kriechverhalten bei hohen Temperaturen korreliert in hohem Maße mit dem Diffusionsverhalten der Kationen, wobei es sehr wichtig ist, dass Membranen während des Betriebs ihre ursprüngliche Form beibehalten. Der Gradient des chemischen Potentials sowie die Druckdifferenz über die beiden Seiten der Membrane sind verantwortlich für das Vorhandensein einer permanenten Spannung [36].

2.3.1.a.4 Lebensdauer von MIEC-Membranen

Die Oberflächen von Perowskit-Membranen, welche einer reduzierenden Oberfläche ausgesetzt sind, sind teilweise stark zersetzt. Dies wirkt sich negativ auf die Leistung aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass, wenn der zersetzte Werkstoff eine niedrigere Ionenleitfähigkeit als der Ausgangswerkstoff aufweist, die Reaktionen des elektrochemischen Prozesses verlangsamt werden und die zersetzte Oberfläche nicht porös ist, dass auf der reduzierenden Seite der Membrane eine dünne, selbstschützende und zersetzte Schicht gebildet wird [36].

2.3.2 Chemische Stabilität

2.3.2.a.1 Schwefelvergiftung

Da die meisten fossilen Brennstoffe sowie Abgase in irgendeiner Form Schwefel enthalten, ist es wichtig über die Empfindlichkeit der eingesetzten Membranen gegenüber Schwefel Bescheid zu wissen [36].

Es wurde für drei verschiedene Materialien (BSCF, SCMF und $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) gezeigt, dass sich deren Sauerstofffluss sofort einstellt, sobald Schwefeldioxid (SO_2) im Stoffstrom vorhanden war [37].

2.3.2.a.2 Siliziumvergiftung

Eine $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ -Membrane wurde Sauerstoffdurchflussmessungen unterzogen. Nach einer Dauer von 1000 h wurde eine Farbänderung festgestellt, welche auf vorhandenes Silizium zurückgeführt wurde. Dieses Silizium reagierte mit einer der Membranenkomponenten zu einer neuen Phase. Diese SiO_2 -Schicht wirkt sich negativ auf die Leistung der Membranen aus [36].

2.3.2.a.3 Verschlechterung durch Kontakt mit Kohlenstoff

In Versuchen, bei denen der Sauerstoffdurchfluss von BSCF, SCMF und $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Membranen gemessen wurde, ist gezeigt worden, dass, wenn die Membranen einem CO_2 -haltigen Sweep-Gas-Strom ausgesetzt sind (Sweep-Gas-Strom ist jener Strom, welcher den abgespaltenen Sauerstoff mitnimmt, siehe Kap. 2.4), sich ihre Leistung verschlechtert. Am sensibelsten auf CO_2 hat die BSCF-Membrane reagiert. Wurde sie mit einem Gasstrom beaufschlagt, dessen CO_2 -Konzentration höher als 10 % betrug, so sank die Permeationsrate für Sauerstoff rapide ab. Ihre ursprüngliche Leistung ließ sich jedoch wieder herstellen, wenn die Membrane mit reinem Helium überströmt wurde [37]. Diese Thematik wird noch in Kap. 2.4 genauer beleuchtet.

2.3.3 Mechanische Stabilität

Sauerstoffabspaltende Membranen sind mechanischen Belastungen ausgesetzt. Diese Belastungen sind zum einen durch die Wahl ihrer Verbauung (Befestigung, Dichtung, mögliche Trägerschichten etc.) und zum anderen durch ihre thermische und chemische Expansion beeinflusst [36].

2.3.3.a.1 Thermische Expansion, differentielle Expansion

Perowskite weisen ein einzigartiges Dehnungsverhalten auf, da bei ihnen die Wärmedehnung mit einer chemischen Dehnung überlagert ist. Die chemische Dehnung rührt daher, dass die Sauerstoffleerstellenkonzentration temperaturabhängig ist und mit zunehmender Zahl an Leerstellen (welche für den Sauerstofftransport verantwortlich sind) der chemische Expansionskoeffizient zunimmt, wie in Abbildung 2.10 gezeigt wird [37].

Da Membranen über den Verlauf ihrer Dicke einem Druck- und Sauerstoffleerstengradienten ausgesetzt sind, kommt es daher innerhalb der Membranen zu unterschiedlichen Expansionen. Diese verursachen mechanischen Spannungen, welche im schlimmsten Fall zum Bruch führen können [37].

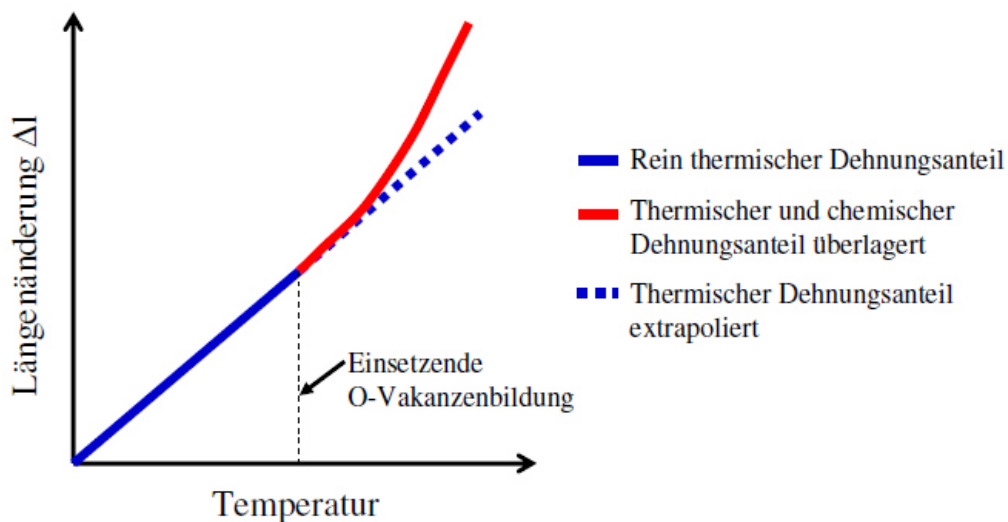


Abbildung 2.10: Thermische und chemisches Dehnungsverhalten von Perowskiten [38]

2.3.4 Dichtung

Ein weiterer wichtiger Punkt, der zwar direkt mit den Membranen nichts zu tun hat, jedoch unumgänglich ist, wenn man diese ökonomisch und langandauernd betreiben will, ist jener der Dichtung zwischen Membranen und den verschiedenen Zu- und Abführleitungen.

So wie auch die Membrane selbst, sind die Dichtungen hohen Temperaturen, hohen Drücken und oxidierenden Umgebungen ausgesetzt .

Folgende Anforderungen werden an die Dichtungen gestellt [22]:

- Keine chemischen Aktivitäten zwischen der Dichtung und den Membranen bzw. den Leitungen
- Ein zu der Membrane und dem Gehäuse passender Wärmeausdehnungskoeffizient
- Hohe Temperaturbeständigkeit
- Oxidationsbeständigkeit
- Die Fähigkeit, sich verschiedenen Membranengeometrien anzupassen
- Herstellbarkeit unter ökonomischen und praktischen Aspekten

Die Wahl der Dichtung wird also im Grunde durch drei Faktoren bestimmt:

- Den Membranenwerkstoff
- Den Werkstoff des die Membrane fassenden Gehäuses
- Die Betriebstemperatur

Da das größte Problem für die Dichtungen die hohe Betriebstemperatur darstellt, suchte man nach Möglichkeiten, wie man die Temperatur niedrig halten könnte. Es gab Versuche an einem Modul mit LSCF-Membranen, bei welchem außerhalb der beheizten Zonen abgedichtet wurde. Die Temperaturen der Dichtungen wurden zwischen 130 und 235°C gemessen, wobei ihr Abstand von den heißen Zonen zwischen 1,5 und 4,5 cm betrug. Die Membranentemperatur selbst lag bei 1070°C [39].

Nachteil dieser Lösung ist allerdings, dass sich über die Membranenlänge ein großes Temperaturgefälle ausbildet, welches unterschiedliche Dehnungen und somit Spannungen verursacht, welche zum Bauteilbruch führen können. Hinzu kommt, dass jener Teil der Membranen, welcher sich im kalten Bereich befindet, nicht an der Sauerstoffabspaltung teilnimmt.

Es wird daher davon ausgegangen, dass sich Niedertemperaturdichtungen nicht für den industriellen Einsatz durchsetzen werden [22].

Allgemein wird in der Literatur sehr wenig oder gar nichts Spezifisches über die eingesetzten Dichtungen geschrieben. Überwiegend hat sich bei Veröffentlichungen im wissenschaftlichen Bereich der Einsatz von Silber oder Gold gezeigt.

Im Folgenden werden Beispiele zu Dichtungen von planaren und tubulären Membranen gebracht, so wie sie typischerweise in der Literatur für Membranenversuche im Labormaßstab (Membranenfläche im cm^2 -Bereich) verwendet werden:

In Abbildung 2.11 ist eine Ausführung für eine tubuläre Membrane zu sehen. Dabei wird die tubuläre Membrane auf beiden Seiten über ein Chrom-Nickel-Rohr geschoben und mit Golddichtringen abgedichtet. Die abgebildete Feder sorgt dafür, dass bei hohen Temperaturen eine definierte Federkraft Gasdichtheit gewährleistet. Des Weiteren vermeidet ein Kugellager ungewollte Torsionskräfte, verursacht durch die Feder, und ein Federbulk gleicht thermische Spannungen, resultierend aus unterschiedlichen Ausdehnungen, aus [19].

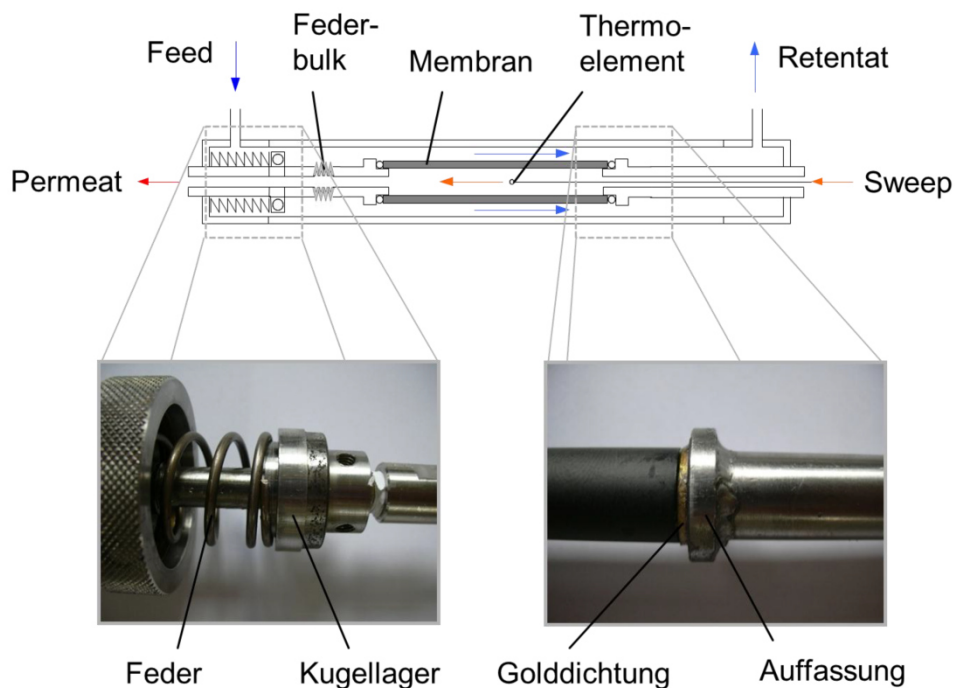


Abbildung 2.11: Prinzip der Dichtung einer tubulären Membrane [19]

Ein prinzipieller Aufbau einer Halterung einer BSCFY-Hohlfaser-Membrane, bei welcher Argon als Sweep-Gas (siehe Kap.2.4) zum Einsatz kommt, ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Hierbei werden die Membranenröhrchen gegenüber den Quarzrohren durch Auftragen einer Vierfachsicht einer Silberpaste abgedichtet [41].

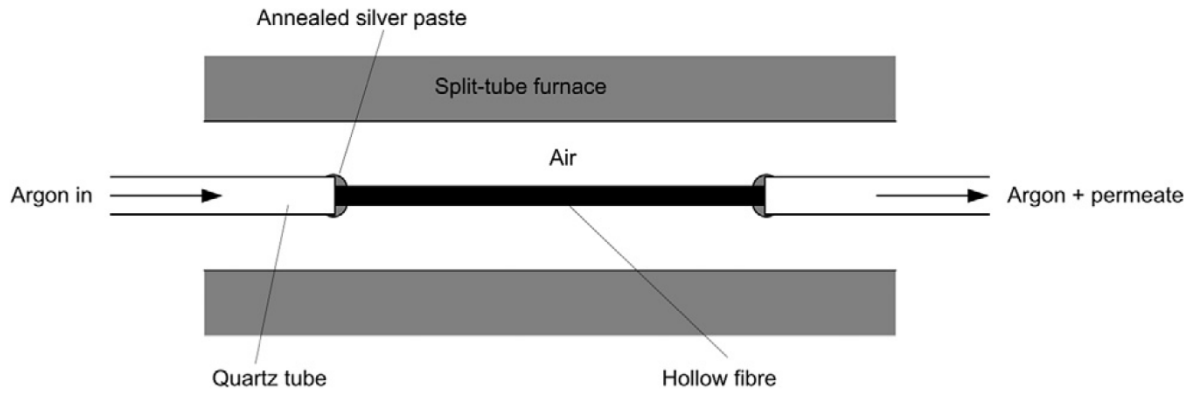


Abbildung 2.12: Hollow-Fibre-Membrane mit Silberdichtung [41]

Eine Ausführung zur Abdichtung planarer Membranen ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Dichtung besteht aus Goldringen, welche jeweils auf der Ober- und Unterseite der Membrane angebracht sind. Auch hier wird als Sweep-Gas (siehe Kap.2.4) Argon verwendet [16].

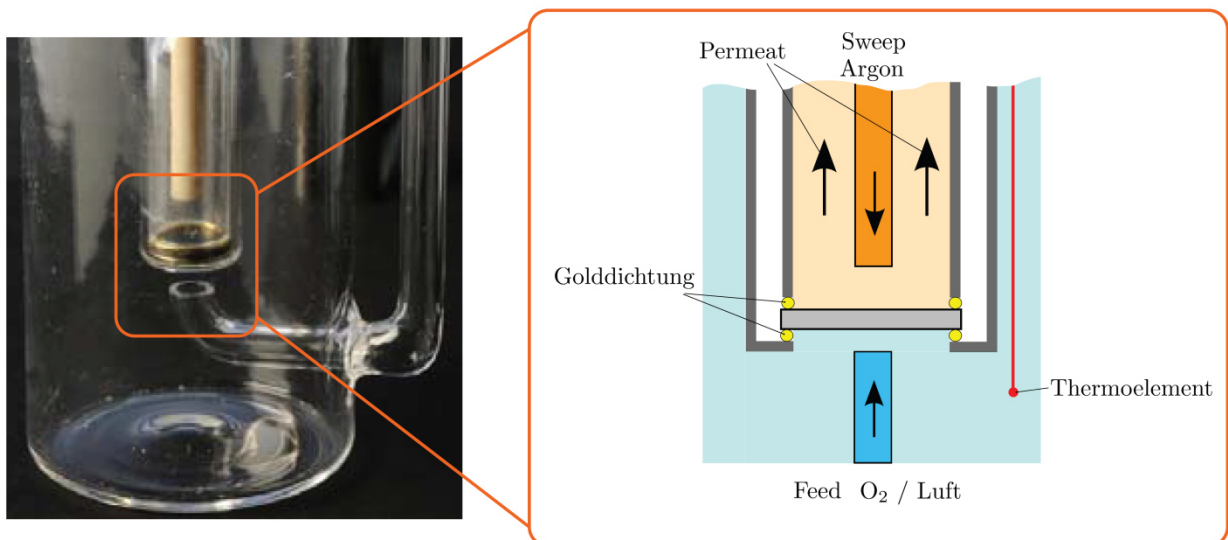


Abbildung 2.13: Planare Membrane mit Golddichtung [16]

2.4 Anwendungen für Sauerstoffgewinnung

Wie in Abbildung 2.14 ersichtlich gibt es prinzipiell 2 Möglichkeiten, den gewonnenen Sauerstoff von der Membrane weg zu fördern. Auf der linken Seite ist die sogenannte 4-Punkt-Methode schematisch dargestellt. Hierbei wird der Membrane ein Medium zugeführt (in diesem Fall Luft), welches als Feed-Strom bezeichnet wird [19].

Die gewünschten Elemente (Sauerstoff) permeieren durch die Membrane und der sauerstoffarme Feed-Strom wird abgeführt, folglich als Retentat bezeichnet [19].

Auf der anderen Seite der Membrane werden die permeierten Elemente (Sauerstoff) durch einen Sweep-Strom (hier Helium) mitgenommen, welcher nach Anreicherung durch die permeierten Elemente als Permeat bezeichnet wird. Es gibt also in Summe 4 Zu- und Ableitungen, deshalb der Name 4-Punkt-Methode [19].

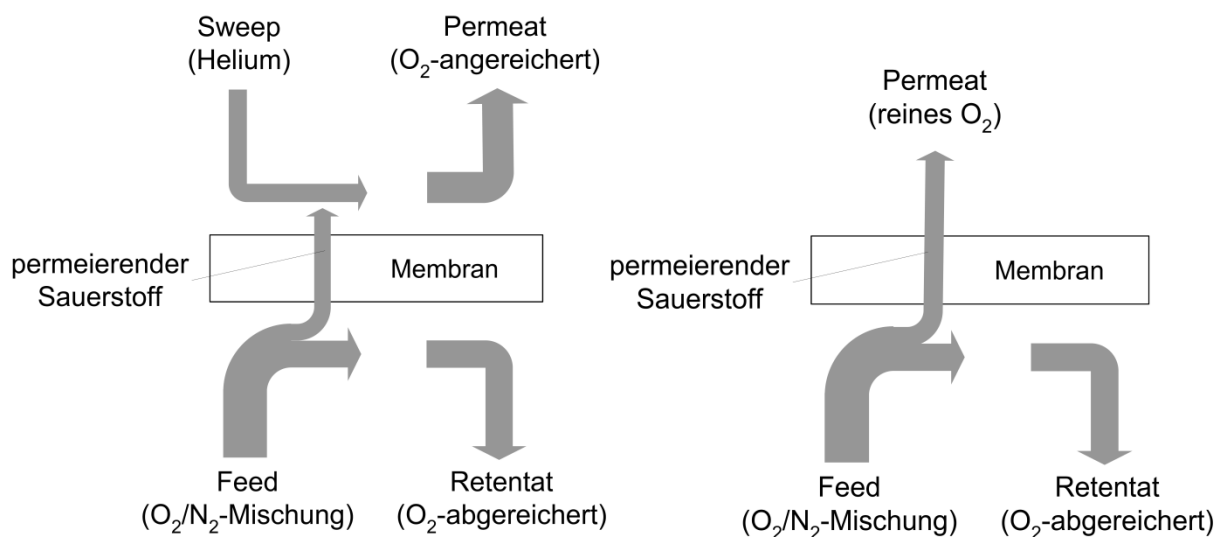


Abbildung 2.14: 4-Punkt- (links) und 3-Punkt-Methode (rechts) [19]

Alternativ dazu gibt es die 3-Punkt-Methode mit nur 3 Zu- und Abströmen. Der Sauerstoff wird in diesem Fall durch Erzeugen eines technischen Vakuums (100 - 500 mbar) abtransportiert [23].

Zum Aufbau des Druckgradienten werden 3 Fälle unterschieden:

- Der Feed-Gas-Strom wird verdichtet (≈ 5 bar) und die Permeat-Seite bleibt unverändert (Umgebungsdruck)
- Der Feed-Gas-Strom bleibt unverändert und auf der Permeat-Seite wird ein Vakuum erzeugt

- Für die Erzeugung einer möglichst großen treibenden Kraft wird der Feed-Gas-Strom verdichtet und auf der Permeat-Seite ein Vakuum erzeugt [6]

Der große Vorteil der 4-Punkt- gegenüber der 3-Punkt-Methode ist, dass durch die Verwendung eines Sweep-Gases das Problem des Abtransportes des Sauerstoffes einfach gelöst wird. Einerseits erspart man sich im Vergleich zur 3-Punkt-Methode den energiereichen Betrieb einer Vakuumpumpe [6]. Andererseits besteht die Möglichkeit, als Sweep-Gas ein heißes Prozess-Abgas zu verwenden, welches zusätzlich noch einen Beitrag zur einzubringenden Wärme leistet, um die Membrane aufzuheizen. Zusätzlich hat das Durchströmen der Permeatseite der Membrane den Effekt, dass der Sauerstoffpartialdruck auf dieser Seite herabgesetzt wird, was sich wiederum positiv auf die Durchflussrate des Sauerstoffs auswirkt [6, 23].

Bei der 3-Punkt-Methode ist es, wie bereits erwähnt, zwar so, dass man einen Unterdruck erzeugen muss, dafür aber reinen Sauerstoff zur Verfügung hat. Die Membrane selbst ist also nur Luft auf der Feed-Seite und Sauerstoff auf der Permeat-Seite ausgesetzt. Da die meisten Membranmaterialien (besonders BSCF) sehr empfindlich gegenüber bestimmten Stoffen, vor allem jenen, welche typischerweise im Rauchgas enthalten sind, reagieren, erlaubt die Anwendung der 3-Punkt-Methode eine von den Membranen umgebenden Stoffen unabhängige Materialwahl [23].

In weiterer Folge werden die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Membranen unter dem Einfluss verschieden zusammengesetzter Sweep-Gase (bestehend aus He, CO₂ und SO₂) und daraus resultierend deren Eignung zum Einsatz in der 4-Punkt-Methode diskutiert. Bei den Membranen handelt es sich um tubuläre BSCF-, SCMF- und La₂NiO_{4+δ}-Membranen, sowie um eine LSCF-Hohlfasermembrane (hollow-fibre).

2.4.1.a.1 BSCF

In Abbildung 2.15 sind die Auswirkungen verschiedener CO₂-Konzentrationen im Sweep-Gas auf die Sauerstoffpermeation dargestellt. Als Feed-Gas wurde bei allen drei Membranen synthetische Luft (frei von Kohlenwasserstoffen) und als Sweep-Gas ein Gemisch aus He und CO₂ (5, 10 und 15 Volumsprozent) verwendet. Der Feed- sowie der Sweep-Gas-Strom wurden jeweils konstant gehalten und betragen $4 \frac{l}{min}$ bei 10 bar Druck sowie $1 \frac{l}{min}$ [37].

Wurde reines Helium verwendet, so wurden Durchflussraten von $1,9 \frac{Nml}{cm^2min}$ erreicht. Sobald jedoch CO₂ enthalten war, sank der Durchfluss. Bei einer CO₂-Konzentration von 5 % nahm der Durchfluss um 6 %, bei einer Konzentration von 10 % um 20 % und bei einer Konzentration von 15 % schließlich um 80 % nach einer Dauer von 200 min ab [37].

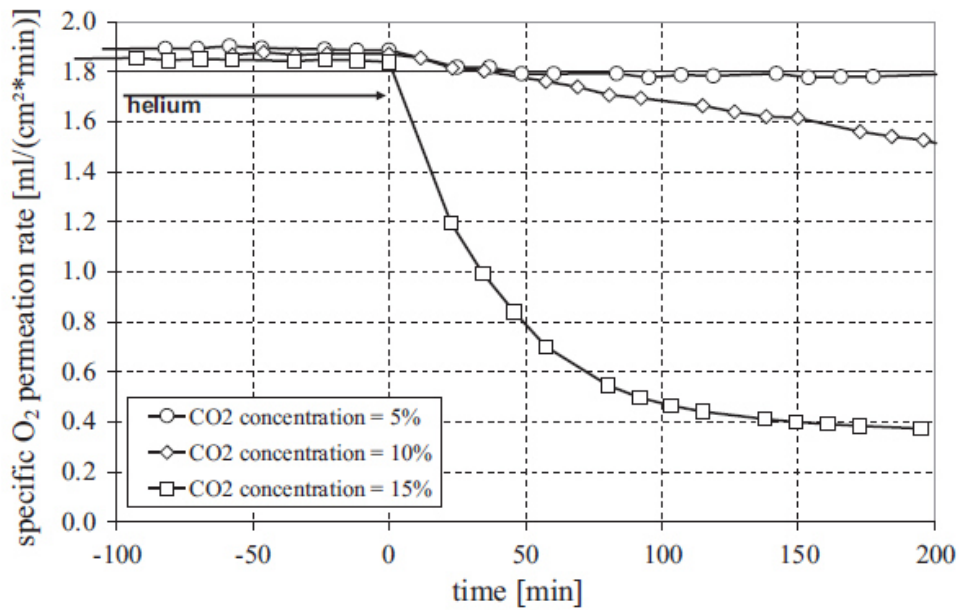


Abbildung 2.15: Einfluss verschiedener CO₂-Konzentrationen auf die Permeationsrate einer tubulären BSCF-Membrane bei 850°C [37]

Beim Wechsel auf reines CO₂ als Sweep-Gas wurde beobachtet, dass sich der Durchfluss nach einer Dauer von 15 min fast gänzlich einstellte. Wurde der Betrieb jedoch wieder auf reines Helium zurückgestellt, so stellte sich auch wieder, je nach Temperatur unterschiedlich schnell, der ursprüngliche Fluss ein [37]. Dies ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

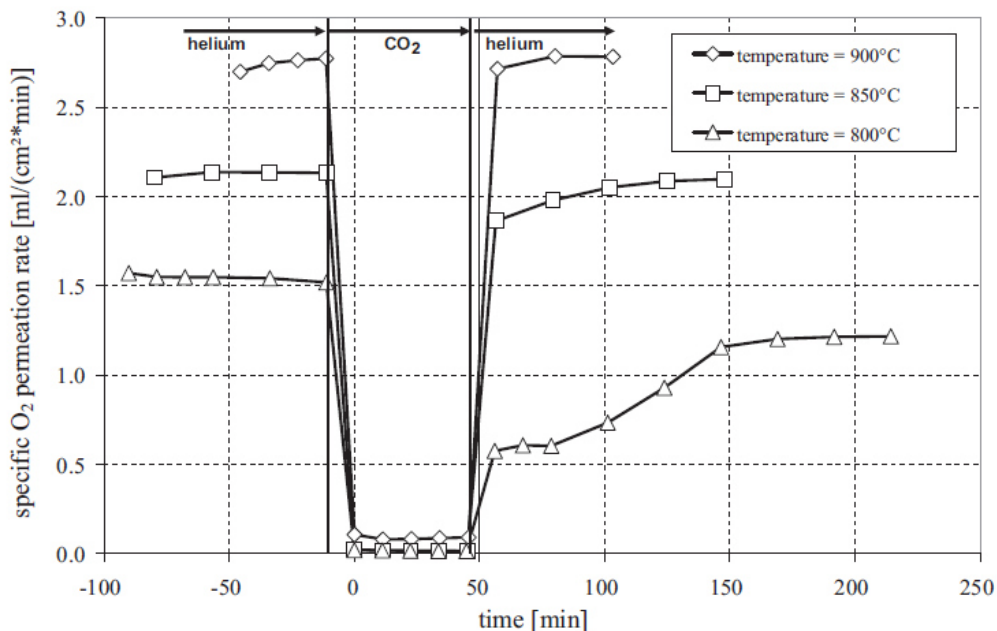


Abbildung 2.16: Permeationsraten einer BSCF-Membrane unter dem Einfluss verschiedener Sweep-Gase bei verschiedenen Temperaturen [37]

Diese Ergebnisse legen nahe, dass BSCF-Materialien für den 4-Punkt-Betrieb mit Sweep-Gasen, welche hohe CO₂-Konzentrationen aufweisen (> 10 %), ungeeignet sind.

2.4.1.a.2 SCMF

SCMF-Perowskite weisen im Vergleich zu BSCF-Perowskiten einen geringeren Sauerstoffdurchfluss, jedoch eine bessere chemische Stabilität auf. Für die Permeationstests wurde ein Feed-Gas-Strom von $1 \frac{l}{min}$ bei einem Druck von 20 bar und ein Sweep-Gas-Strom von $0,1 \frac{l}{min}$ und 1 bar eingestellt [37].

Wie in Abbildung 2.17 gut zu erkennen ist, macht es keinen großen Unterschied, ob Helium oder CO₂ als Sweep-Gas eingesetzt wird. Die Permeationsraten sind in jeweils beiden Fällen im Vergleich zu den vorher behandelten BSCF-Membranen fast gleich niedrig.

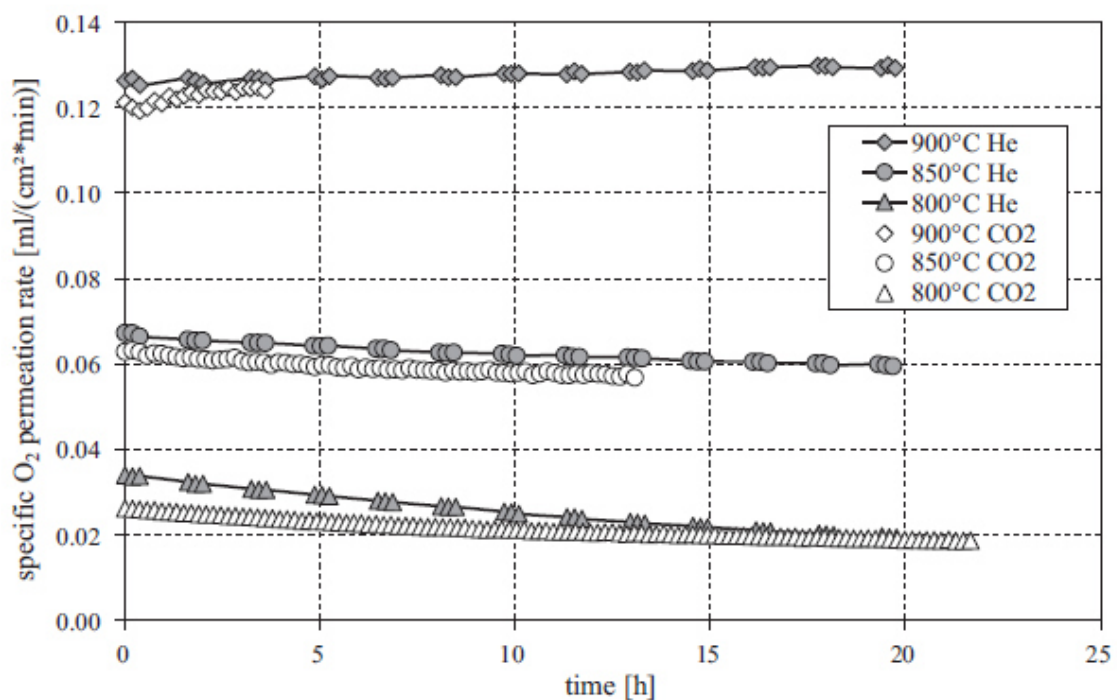


Abbildung 2.17: Permeationsraten einer SCMF-Membrane bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Sweep-Gasen [37]

Ein ganz anderes Verhalten zeigt sich, wenn das Sweep-Gas SO₂ enthält (Abbildung 2.18). Es ist zu erkennen, dass bei der Umstellung vom Betrieb mit reinem CO₂ auf ein Gemisch aus CO₂ und SO₂ (360 ppm) sich der Sauerstoffdurchfluss sofort einstellt. Wechselt man wieder auf reines CO₂ zurück, so stellen sich bei den Membranen bei 800 und 850°C nach wenigen Stunden wieder die ursprünglichen Durchflüsse ein [37].

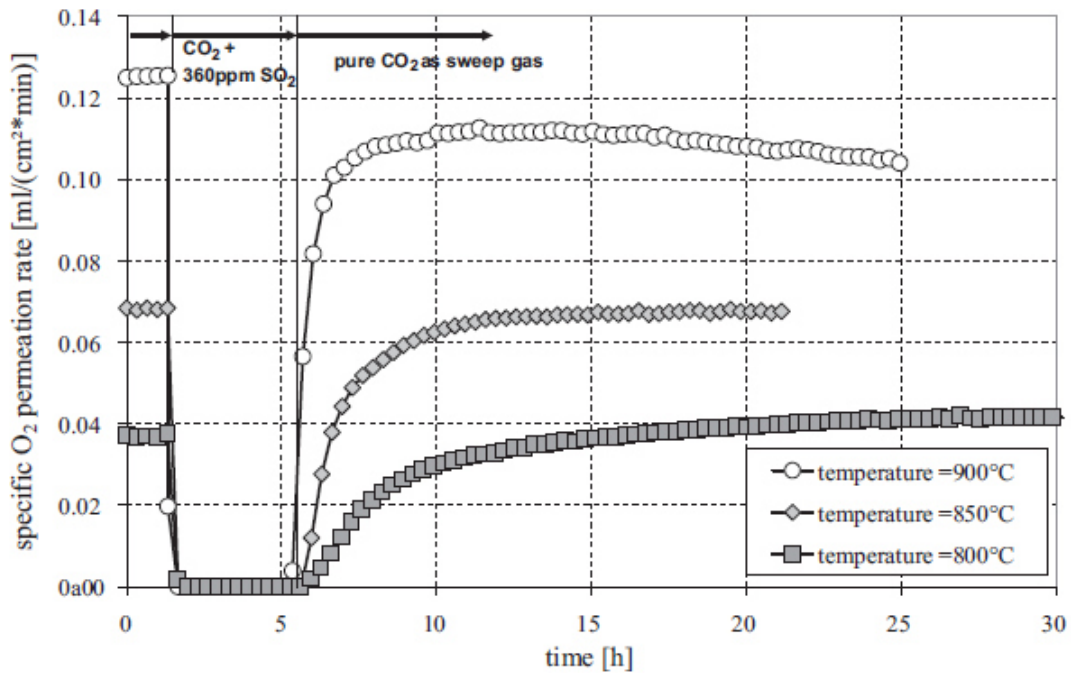


Abbildung 2.18: Auswirkungen von SO₂-haltigen Umgebungen auf eine SCMF-Membrane bei 20 bar Druck und unterschiedlichen Temperaturen [37]

SCMF-Membranen sind also geeignet, um zur Sauerstoffabspaltung im 4-Punkt-Betrieb mit CO₂-haltigen Gasen (auch reines CO₂) eingesetzt zu werden, solange kein SO₂ enthalten ist. Ein großer Nachteil gegenüber BSCF-Perowskiten ist jedoch der deutlich geringere Durchfluss bei vergleichbaren Temperaturen.

2.4.1.a.3 La₂NiO_{4+δ}

Wie auch die SCMF- weisen La₂NiO_{4+δ}- im Vergleich zu BSCF-Membranen eine bessere chemische Stabilität sowie eine geringere Sauerstoffpermeation auf. [37]

Auch hier wurden Permeationstests mit CO₂- und SO₂-haltigen Sweep-Gasen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Feed-Gas-Strom betrug $0,5 \frac{l}{min}$ bei 5 bar Druck und der Sweep-Gas-Strom wurde auf $0,1 \frac{l}{min}$ eingestellt [37].

Wie in Abbildung 2.19 zu sehen ist, entspricht die Größenordnung des Sauerstoffdurchflusses jener der SCMF-Membrane. Ebenfalls kann ein leichter Rückgang mit der Zeit beobachtet werden [37].

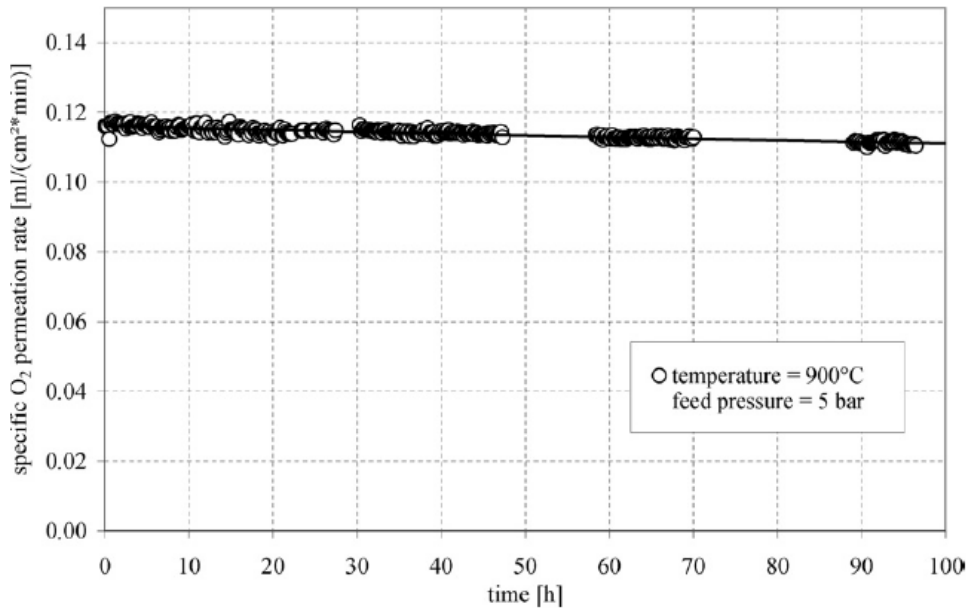


Abbildung 2.19: Durchfluss einer La₂NiO_{4+δ}-Membrane bei 5 bar Feed-Gas-Druck, CO₂ als Sweep-Gas und 900°C [37]

Ebenfalls ähnlich der SCMF-Membrane zeigt sich das Durchflussverhalten beim Umschalten von reinem CO₂ als Sweep-Gas auf ein CO₂-SO₂-Gemisch und anschließendem Zurückschalten auf reines CO₂. Dies ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Im Unterschied zu SCMF-Membranen werden die Durchflüsse bei SO₂-haltigem Sweep-Gas jedoch nicht ganz zu Null. Dafür zeigt sich ein deutlich schlechteres Verhalten, nachdem wieder auf reines CO₂ zurückgestellt wurde.

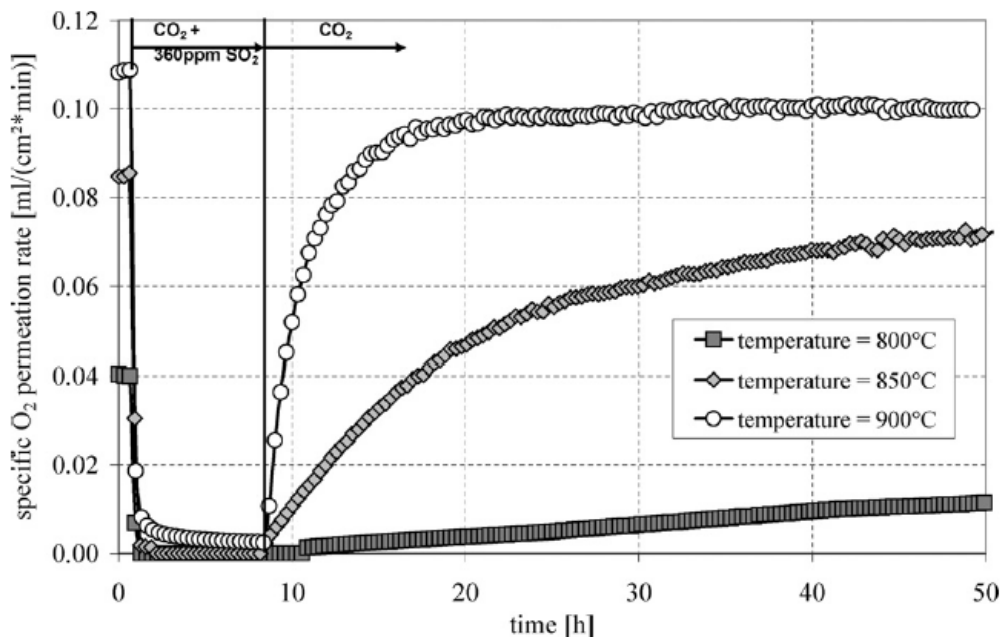


Abbildung 2.20: Auswirkungen unterschiedlich zusammengesetzter Sweep-Gase auf eine La₂NiO_{4+δ}-Membrane bei unterschiedlichen Temperaturen [37]

Grundsätzlich gilt für $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ das Gleiche wie für SCMF-Membranen. Nämlich die Eignung zum Einsatz unter CO_2 -haltiger und SO_2 -freier Umgebung mit Abstrichen im Permeationsverhalten.

2.4.1.a.4 LSCF

Die untersuchten LSCF-Hohlfasermembranen sind asymmetrisch (siehe nächster Abschnitt) mit einer porösen Schicht zwischen zwei dichten Membranoberflächenschichten aufgebaut. Sowie BSCF gehört auch LSCF zu der Gruppe der Perowskite. LSCF-Membranen können in Sachen Sauerstoffdurchfluss mit den BSCF-Membranen nicht mithalten, jedoch zeichnet sie eine sowohl bessere chemische als auch mechanische Beständigkeit aus [42].

Als Feed-Gas wurde Luft, als Sweep-Gas ein CO_2 -Helium Gemisch verwendet, die Durchflussraten betragen $0,2 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ und $0,1 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ [42].

In Abbildung 2.21 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt der Sauerstoffdurchfluss mit der Temperatur zu und mit steigendem CO_2 -Gehalt ab. So beträgt die Permeationsrate bei Verwendung von reinem Helium als Sweep-Gas bei 950 und 1000° C $2,1$ und $3,15 \frac{\text{Nml}}{\text{cm}^2\text{min}}$. Bei Verwendung von reinem CO_2 sanken diese Werte auf $0,49$ und $1,2 \frac{\text{Nml}}{\text{cm}^2\text{min}}$ [42].

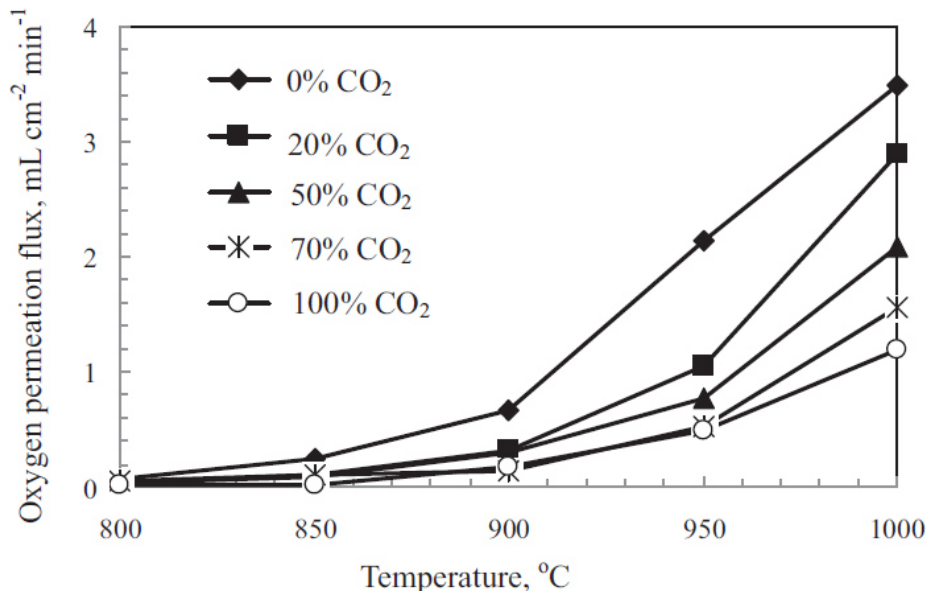


Abbildung 2.21: Auswirkung verschiedener CO_2 -Konzentrationen auf die Permeation bei verschiedenen Temperaturen einer LSCF-Membrane [42]

Wie bereits erwähnt, sind die Permeationsraten bei LSCF-Membranen deutlich geringer als bei BSCF-Membranen, dafür besitzen sie in CO₂-haltigen Umgebungen, im Gegensatz zu BSCF-Membranen, bei denen sich der Durchfluss komplett einstellt, akzeptable Werte [42].

Wie bereits in Kap.2.2 beschrieben, gibt es zwei Prinzipien der Sauerstoffabspaltung, nämlich einerseits mittels gemischtleitenden MIEC-Membranen und andererseits mittels Electrolyte-Membranen.

Im nun Folgenden werden verschiedene Systeme vorgestellt, deren Funktion auf der Anwendung eines dieser beiden Prinzipien oder auf der Kombination von beiden beruht. Manche der vorgestellten Systeme sind bei ihrem jetzigen Entwicklungsstand ungeeignet um zur ökonomisch sinnvollen Sauerstoffproduktion eingesetzt zu werden. Sie sollen einen Überblick über die Bandbreite der Möglichkeiten der Sauerstoffgewinnung mittels Membranen geben, sowie die Richtungen zeigen, in welche die Membranenforschung geht.

2.4.2 Asymmetrische Membrane

In Kap.2.2 wurde bereits gezeigt, dass der Sauerstoffdurchfluss von gemischtleitenden Membranen mit ihrer Dicke korreliert. Prinzipiell gilt [8]:

$$j_{O_2} \approx \frac{\text{driving force}}{\text{thickness}} \quad \text{Gl.2.11}$$

Ein logischer Schritt, um die Permeation von MIEC-Membranen zu steigern, ist, sie so dünn wie möglich zu machen. In Kap.2.3 wurden die verschiedenen Anforderungen/Belastungen behandelt, denen "normal" dicke Membranen ausgesetzt sind und welche oftmals bei diesen "normal" dicken Membranen zu Problemen der mechanischen Stabilität führen. Will man also die Bauteildicke verringern, muss man einen Weg finden, um eine ausreichend gute mechanische Beständigkeit gewährleisten zu können.

Die Lösung ist eine asymmetrische Membrane, welche aus einer oder mehreren porösen, gasdurchlässigen Trägerschichten und einer möglichst dünnen sauerstoffabspaltenden MIEC-Schicht besteht [24]. Die Trägerschicht muss nicht nur fast zur Gänze die mechanischen Belastungen aufnehmen, sie muss auch eine ausreichende Gaspermeabilität aufweisen. Um gleichbleibende Bedingungen während der Lebensdauer der Membranen zu erhalten, werden zusätzlich chemische und strukturelle Beständigkeit gefordert [16].

Weiters spielen die Rauigkeit sowie die Porengröße der Oberfläche der Trägerschicht eine wichtige Rolle. Hat die Oberfläche Störstellen, zu große Poren oder eine zu raue Oberfläche, so lassen sich die dünnen Membranenschichten nicht defektfrei aufbringen. Ist dies der Fall, so muss man zwischen Membrane und Trägerschicht eine Zwischenschicht einbringen, welche die Oberflächenqualität und Eignung der Porengröße verbessert. Im Falle der chemischen Unverträglichkeit zwischen Membrane und Träger kann die Zwischenschicht auch als Trennschicht fungieren [24].

Eine mögliche Ausführung einer solchen asymmetrischen Membrane bestehend aus 3 Lagen ist in Abbildung 2.22 dargestellt [24].

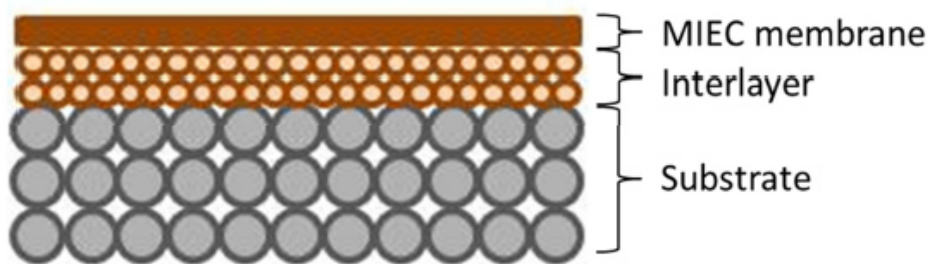


Abbildung 2.22: Aufbau einer asymmetrischen Membrane [24]

Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Ausdehnungsverhalten des Trägerstoffes. Dieses sollte so nah wie möglich jenem der Membrane sein, da die beim Aufheizen oder Abkühlen entstehenden, durch unterschiedliche Ausdehnungen hervorgerufenen Spannungen bei zu unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten α zum Bauteilbruch führen können [16].

Gilt $\alpha_{Substrat} < \alpha_{Schicht}$, so entstehen herstellungsbedingt (Sintern und anschließendes Abkühlen) Zugspannungen, die sehr leicht Risse hervorrufen können. Im umgekehrten Fall jedoch entstehen Druckspannungen, die deutlich besser ertragen werden [16].

In Tabelle 2.2 sind verschiedene Trägerschicht-Membrane-Paarungen angeführt, wobei $f^{asymmetric}$ den Durchfluss der asymmetrischen, $f^{asymmetric}/f^{bulk}$ das Durchflussverhältnis von asymmetrischer zur alten, einphasigen Membrane (bulk) angibt. Es ist zu sehen, dass durch diese Anwendung der Durchfluss der asymmetrischen im Vergleich zur ursprünglichen monolithischen Membrane für jeden hier untersuchten Werkstoff vervielfacht werden konnte (bis zu 10 fach für $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) [43].

Tabelle 2.2: Überblick über Eigenschaften verschiedener asymmetrischer Membranen [43]

Membrane material	Layer thickness	$j^{\text{asymmetric}}$	$j^{\text{asymmetric}} / j^{\text{bulk}}$	$L^{\text{bulk}} / L^{\text{asymmetric}}$	T
	μm	$\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$	-	-	$^{\circ}\text{C}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	6	1.2	3.3	33.3	850
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	20	1.0	10	22.0	800
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	200	0.2	3.3	10.0	800
$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	20	0.1	1.9	50.0	900
$\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	200	1.0	1.9	7.5	900
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	10	1.5	4.4	100	900
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	120	1.94	1.3	8.3	900
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	70	5.1	3.9	14.2	900

Zusammenfassend werden nochmals die Anforderungen an die Trägerschicht angeführt:

- Ausreichende chemische Stabilität bei Produktionstemperatur (höher als Betriebstemperatur)
- Geeigneter Ausdehnungskoeffizient α
- Ausreichende chemische Langzeitstabilität bei Betriebstemperatur und -atmosphäre
- Ausreichende Gasdurchlässigkeit, die sich nicht auf den Durchfluss auswirkt
- Ausreichende mechanische Beständigkeit [43]

2.4.3 Zwei-Phasen-Membrane

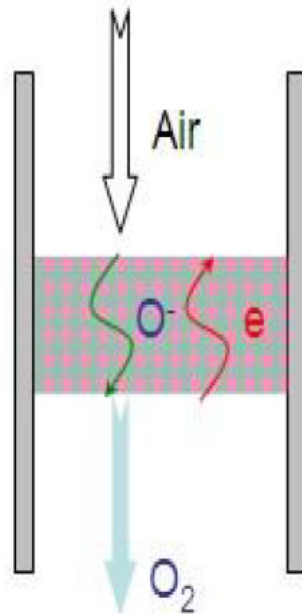


Abbildung 2.23: Zweiphasenmembrane [21]

Bei diesem Konzept (siehe Abbildung 2.23) besteht die Membrane aus zwei verschiedenen Materialien. Zum einen aus einer gemischtleitenden Phase für den Elektronentransport, üblicherweise aus einem Metall oder Perowskit, und zum anderen aus einer rein ionenleitenden Phase für den Sauerstofftransport, meistens aus einem Fluorit bestehend. Die treibende Kraft wird durch einen Sauerstoffpartialdruckunterschied erzeugt [21].

Der Vorteil dieses Konzepts ist die verbesserte Resistenz gegen verschiedene in Abgasen vorkommende Stoffe wie CO_2 oder SO_2 . Der große Nachteil sind äußerst niedrige Sauerstoffdurchflüsse sowie hohe Materialkosten [21].

2.4.4 Ionenleitende Membrane mit externem Stromkreis

Ähnlich der Zwei-Phasen-Membrane besteht auch dieses System aus einer Fluorit- und einer Metall/Perowskit-Phase. Im Gegensatz zur Zwei-Phasen-Membrane wird jedoch die elektronenleitende Metall/Perowskit-Schicht nicht mit dem Fluorit gemischt, sondern auf Ober- und Unterseite aufgebracht. Für den notwendige Elektronentransport gibt es zwei Möglichkeiten, welche in Abbildung 2.24 dargestellt sind [21]:

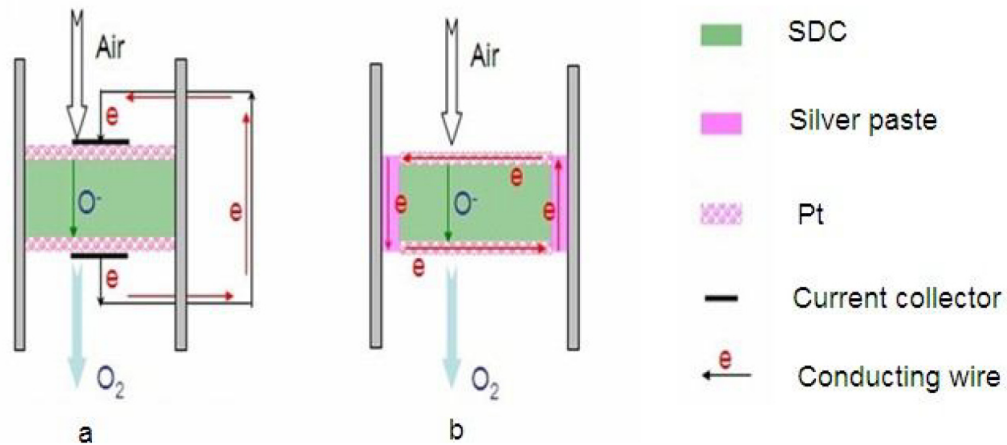


Abbildung 2.24: Ionenleitende Membrane mit Beschichtung und Metalldraht (links) oder Silberpaste (rechts) [21]

Bei der linken Ausführung sind die beiden porösen Perowskit/Metall-schichten durch einen oder mehrere Metalldrähte verbunden. Der Transport der Sauerstoffionen findet in der Fluorit-Membrane, der Elektronenfluss über die Beschichtung und über die Metalldrähte statt [21].

Bei der rechten Variante findet der Sauerstoffionentransport ebenfalls über das Fluorit statt, für den Elektronentransport dient eine Silberpaste, welche gleichzeitig die Funktion der Dichtung erfüllt. Beide Ausführungen wurden untersucht, wobei für die Beschichtung Silber oder Platin und für die Drähte ebenfalls Silber, für die Dichtung wie bereits erwähnt Silberpaste verwendet wurde. Die ionenleitende Membrane bestand aus einer SDC-Scheibe (Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9} zählt zu den Fluoriten) [21].

Es konnte hierbei ein recht hoher Sauerstofffluss bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen beobachtet werden. Die wichtigste Eigenschaft dieses Membranenkonzeptes ist allerdings, dass es die Permeationsrate auch unter CO₂-haltiger Atmosphäre beibehält. In Abbildung 2.25 sind die temperaturabhängigen Sauerstoffdurchflüsse von verschiedenen SDC-Scheiben-Membranen dargestellt [21].

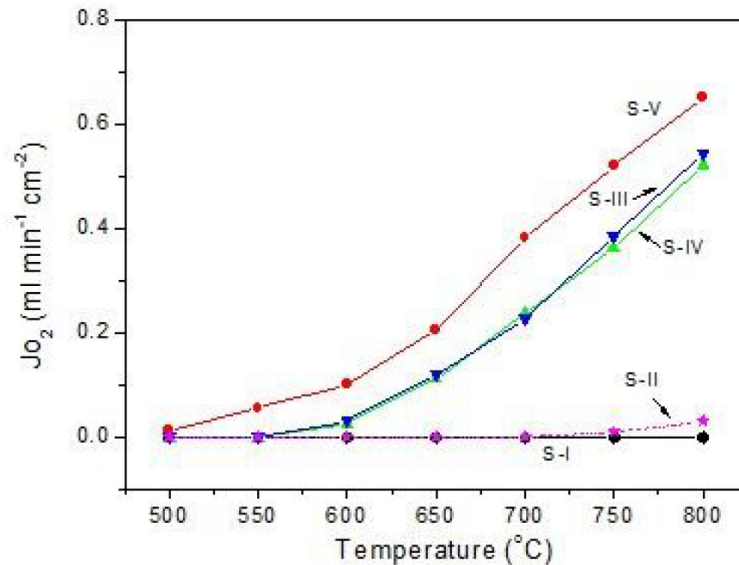


Abbildung 2.25: Permeation verschiedener Membranen [21]

(**S-I**: SDC-Membrane ohne jegliche Beschichtung; **S-II**: Zwei-Phasen-Membrane aus SDC und Silber; **S-III**: SDC-Membrane mit Silberbeschichtung und Silberdraht; **S-IV**: SDC-Membrane mit Silberbeschichtung und Silberpaste; **S-V**: SDC-Membrane mit Platinbeschichtung und Silberpaste)

Die energietechnische Untersuchung dieses Moduls hat allerdings gezeigt, dass aufgrund des hohen Sweep-Gas-Durchsatzes vergleichsweise viel Energie notwendig ist, um diese Sauerstoffdurchflüsse zu erreichen.

Eine andere Ausführung basierend auf dem Prinzip der elektronenleitenden Dichtung ist in Abbildung 2.26 dargestellt [21]:

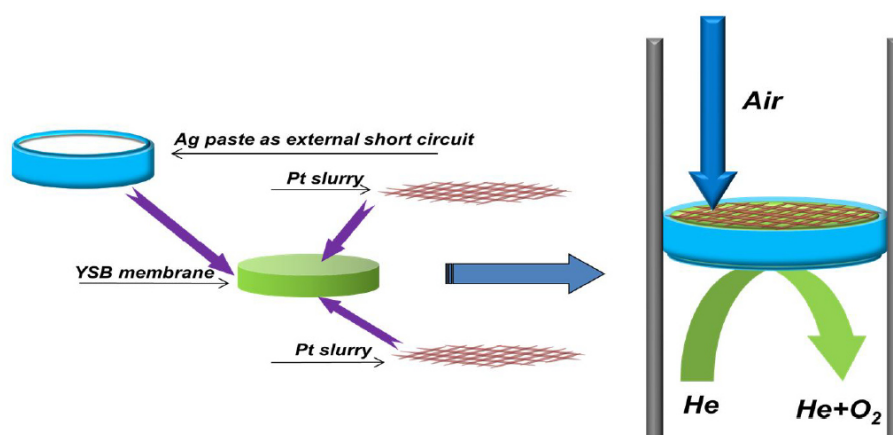


Abbildung 2.26: YSB-Membrane mit Platinschicht und Silberdichtung [21]

Den ionenleitenden Part übernimmt hierbei eine YSB-Membrane, der Elektronenfluss wird durch die Silberpaste sowie durch ein Platingitter gewährleistet. $\text{Y}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{O}_{1,5}$ (YSB) zählt

ebenfalls zur Gruppe der Fluorite. Die hierbei verwendete YSB-Membrane weist im Gegensatz zur SDC-Membrane eine höhere Ionenleitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen auf. Ebenfalls besitzt sie unter CO_2 -haltiger Atmosphäre ein stabiles Verhalten. Zusätzlich wirkt sich bei diesem Membranensystem Wasserdampf nicht negativ auf den Sauerstofffluss aus, sondern es wird sogar noch eine Verbesserung des selbigen beobachtet [21].

In Abbildung 2.27 ist der gegenüber den vorher vorgestellten Konzepten gesteigerte Sauerstoffdurchfluss ersichtlich.

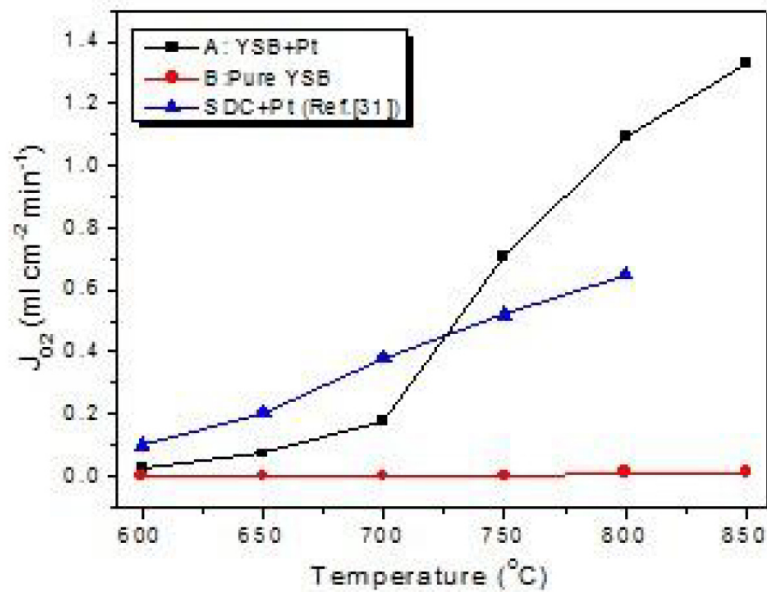


Abbildung 2.27: Temperaturabhängige Permeation verschiedener Membranensysteme [21]
(**A**: YSB-Membrane mit Platingitter und Silberdichtung; **B**: Reine YSB-Membrane; **C**: SDC-Membrane mit Platinbeschichtung und Silberdichtung)

Ein anderer Ansatz, der vom Grundaufbau her gleich ist, sich jedoch durch die benötigte permeationstreibende Kraft unterscheidet, ist folgendes, in Abbildung 2.28 dargestelltes Konzept [21]:

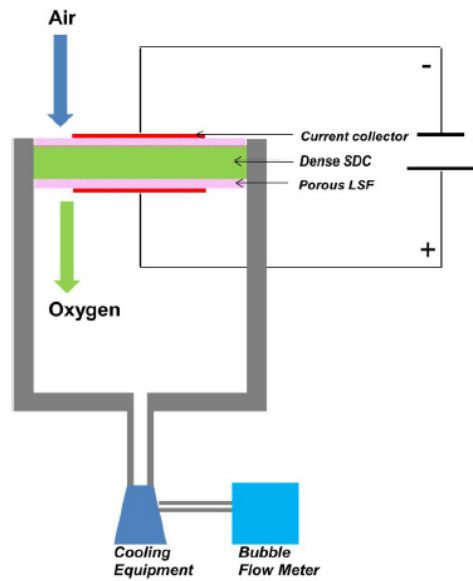


Abbildung 2.28: Sauerstoffpumpe [21]

Hierbei handelt es sich um eine sogenannte Sauerstoffpumpe, bei der der ionenleitende Teil durch eine SDC-Membrane und der elektronenleitende Teil durch eine LSF-Perowskit-Schicht mit externem Stromkreis realisiert ist. Der große Unterschied zu den vorherigen Ausführungen ist, dass hier der Sauerstofffluss über die angelegte elektrische Spannung gesteuert wird, was bedeutet, dass man auf diverse Verdichter und Vakuumpumpen zur Herstellung einer treibenden Kraft verzichten kann [21]. Diese Membrantypen sind unempfindlich gegenüber CO_2 und weisen einen sehr hohen Sauerstoffdurchfluss auf, wie in Abbildung 2.29 dargestellt [21]. Jedoch ist auch hier der für den Betrieb aufzuwendende Energiebedarf recht (zu) hoch.

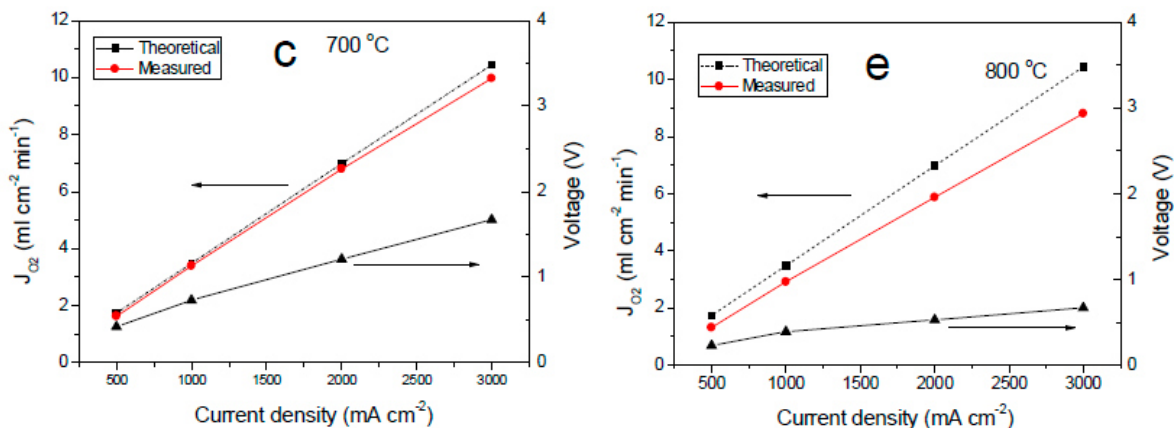


Abbildung 2.29: Permeationsraten abhängig von Strom/Spannung bei 700 und 800°C [21]

2.4.5 Ionenleitende Membrane mit internem Stromkreis

Bei diesen Membranen wird der externe Stromkreis, realisiert durch eine Beschichtung in Kombination mit einer Silberdichtung oder einem Metalldraht, durch einen internen Stromkreis ersetzt. Dank dieses internen Stromkreises, in Abbildung 2.30 in Form eines Silberdrahtes dargestellt, liegt nun ein sehr simples System vor, welches sich aufgrund seiner Einfachheit besonders gut für den großindustriellen Einsatz eignen soll [21].

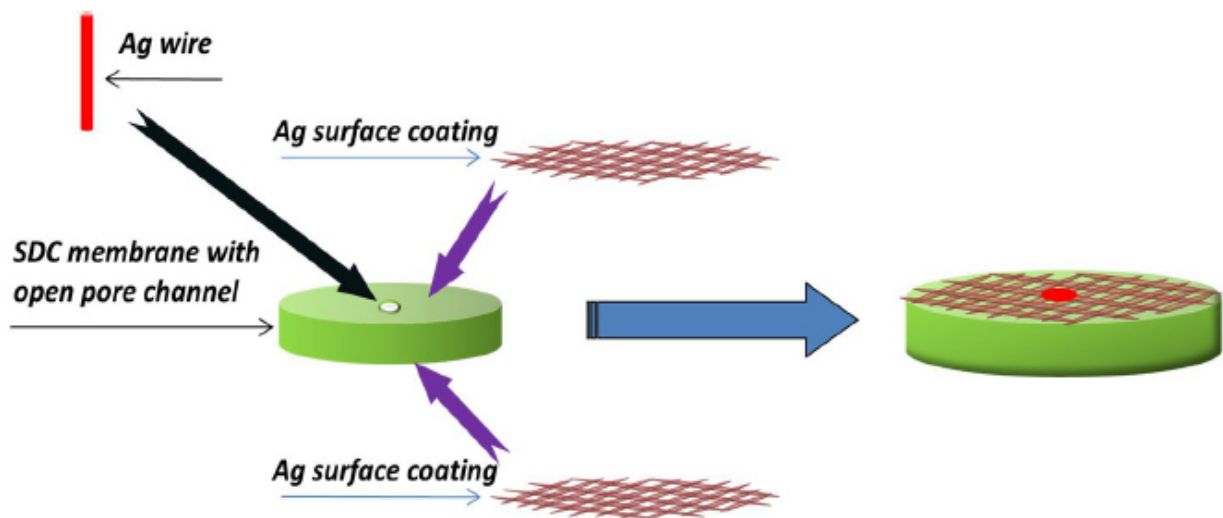


Abbildung 2.30: Ionenleitende Membrane mit internem Stromkreis [21]

Ein weiterer Vorteil, im Speziellen gegenüber Membranen basierend auf Perowskiten, dieses Membranenkonzepts ist, dass es seine Funktionstüchtigkeit sowohl in CO_2 - als auch in H_2O -haltiger Atmosphäre behält. Die hier behandelten Membrantypen zeigen sich beim Wechsel von reinem Helium zu einem Helium- CO_2 - bzw. einem Helium- CO_2 - H_2O -Gasgemisch im Vergleich zu BSCF-Membranen relativ unbeeindruckt [21].

2.5 Geometrien

Aus fertigungstechnischen Gründen sollte die Geometrie der Membrane, welche selbst Teil eines Membranenreaktors ist, so einfach wie möglich sein.

In Abbildung 2.31 sind die drei prinzipiellen Geometrien dargestellt, wobei die Kastenbauweise (c) der Vollständigkeit halber stellvertretend für exotische Geometrien angeführt wird.

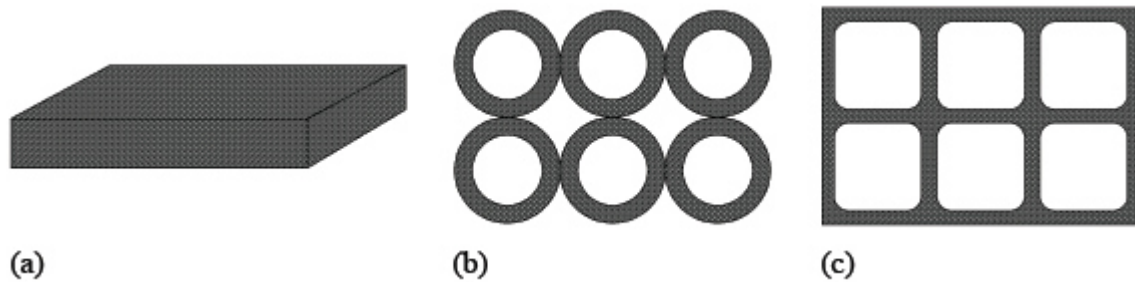


Abbildung 2.31: Fläche (a), tubuläre (b) und Kasten- (c) Bauweise [44]

Die einfachste Form stellt die planare Ausführung dar, jedoch besitzt sie ein relativ niedriges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (etwa $100 - 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$) [44, 45]. Wird eine große Membranfläche benötigt, so ergibt sich bei der Verwendung von flachen Membranen ein sehr großer Membranreaktor. Ein weiteres Problem stellen die Abdichtung und die mechanische Belastbarkeit dar. Mit zunehmender Kreisfläche nimmt auch die abzudichtende Randfläche sowie die freiliegende Fläche zu. Diese reagiert sehr empfindlich auf Spannungsgradienten innerhalb der Membrane, verursacht einerseits durch die Einspannung, andererseits durch den Temperatur- und Druckgradienten innerhalb des Membrankörpers.

Tubuläre Membranen besitzen im Gegensatz zu planaren Membranen ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Je nach Durchmesser werden sie in drei Gruppen eingeteilt [45]:

- Tubulär: $d > 10 \text{ mm}$ (Verhältnis Oberfläche zu Volumen: $360 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
- Kapillar: $0,5 < d < 10 \text{ mm}$ (Verhältnis Oberfläche zu Volumen: $3600 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
- Hohlfaser: $d < 0,5 \text{ mm}$ (Verhältnis Oberfläche zu Volumen: $36000 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

Aufgrund dieser geometrischen Eigenschaften lassen sich auf vergleichsweise kleinem Raum große Membranflächen unterbringen. So können beispielsweise relativ einfach Hohlfasermembranen hergestellt werden, welche dann zu Membranbündeln zusammengefasst werden [8].

Üblicherweise wird der Prozess bei tubulären Membranen so gestaltet, dass sich die Hochdruckseite, sprich der Feed-Strom, außerhalb, und die Niederdruckseite innerhalb des Rohrs befinden. Somit wird eine Druckbelastung erreicht, welche günstig für das mechanische Verhalten ist.

Weiterhin problematisch ist das Thema Dichtung. Bei einer Vielzahl von Röhren oder Bündeln hat man auch entsprechend viele Kontaktflächen, wovon jede einzelne abgedichtet werden muss.

In diesem Abschnitt werden zwei Module vorgestellt. So gut es geht, werden auch technische Eckdaten angegeben, jedoch wird vieles von den Firmen geheim gehalten (z.B. Zusammensetzung und Herstellung des verwendeten Membranmaterials).

Beide Module werden in der 3-Punkt-Methode betrieben, jedoch unterscheiden sie sich durch den verwendeten Feed-Strom. Die in Kap.2.5.1 vorgestellten, tubulären Membranen des *Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)* werden mit einem unverdichteten Luft-Strom versorgt, wogegen die planaren Membranen, welche von der Firma *Air Products* in ihren Modulen verbaut sind (Kap.2.5.2), mit verdichteter Luft überströmt werden.

2.5.1 Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)

Das IKTS hat ein Modul zur Sauerstoffherstellung entwickelt, dessen Herzstück einseitig geschlossene, tubuläre, monolithische BSCF-Membranen sind (siehe Abbildung 2.32 links). Diese befinden sich derzeit im Langzeittest. Nach dessen Beendigung sind Tests für dasselbe Membranenmaterial, jedoch in Form von asymmetrischen Membranen (siehe Abbildung 2.32 rechts) geplant. Da der verwendete Werkstoff BSCF typischerweise hohe Durchflüsse so wie eine Intoleranz gegenüber CO₂-haltigen Atmosphären aufweist, geschieht der Abtransport des permeierten Sauerstoffs durch ein erzeugtes Vakuum, das System wird also im 3-Punkt-Verfahren betrieben [46].

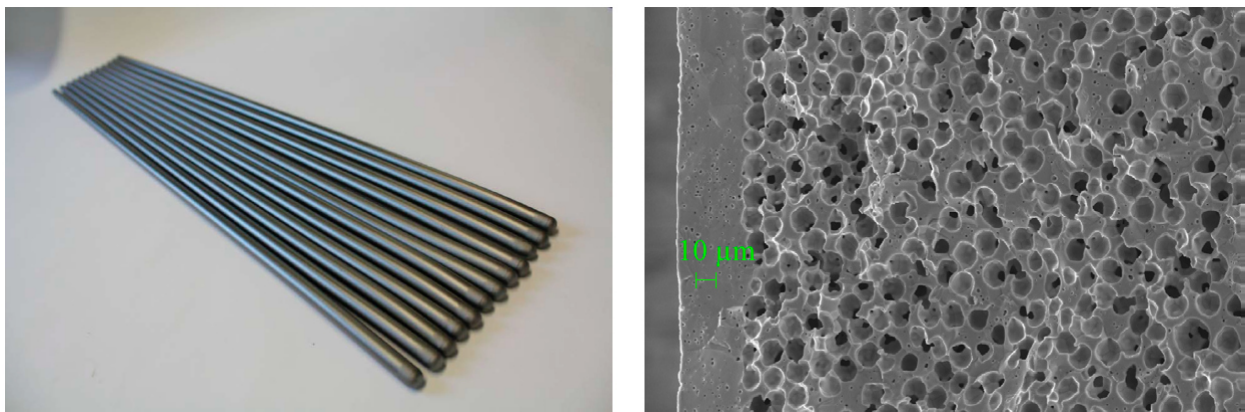


Abbildung 2.32: Links die einseitig geschlossenen Membranen; Rechts die vergrößerte Darstellung der asymmetrischen Membrane mit dünner, aktiver Schicht und poröser Trägerschicht [46]

Der Vorteil dieser einseitig geschlossenen Membranen liegt einerseits darin, dass sie durch die einseitige Einspannung viel mehr Bewegungsfreiheit zum Ausgleich etwaiger unterschiedlicher Ausdehnungen haben. Weiters werden auch Spannungen, die durch herstellungsbedingte Ungenauigkeiten bei beidseitig eingespannten tubulären Membranen entstehen, auf diese Weise vermieden [46].

Andererseits wird bei diesen Membranen die Anzahl der Dichtungen im Gegensatz zu beidseitig eingespannten Membranen halbiert.

In Abbildung 2.33 ist das vom Fraunhofer-Institut realisierte Modul abgebildet, das mit den oben beschriebenen einseitig geschlossenen und einseitig eingespannten BSCF-Röhren arbeitet, wobei der in der Detailansicht dargestellte Vakuumträger nicht jener dieses Moduls ist. Die Betriebstemperatur beträgt 850°C und der Sauerstoffdurchfluss liegt in einem Bereich zwischen $j_{\text{O}_2} = 0,7 \text{ bis } 0,8 \frac{\text{Nml}}{\text{cm}^2\text{min}}$.

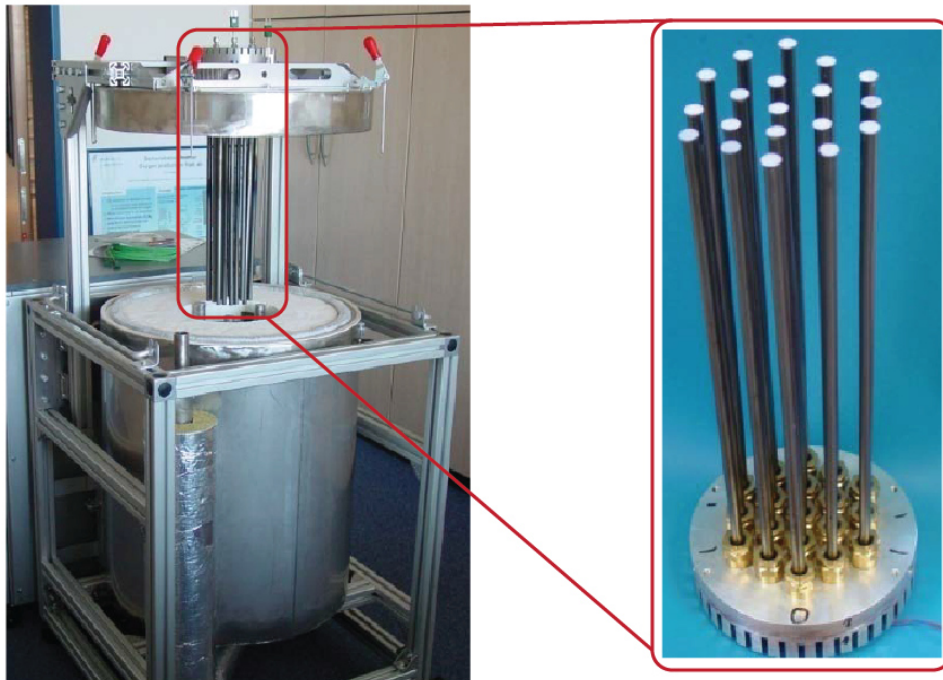


Abbildung 2.33: Modul mit Vakuum-Träger-Einheit [46]

Zur Sauerstoffproduktion dienen 31 Rohre mit einer jeweiligen Länge von 470 mm und einem äußeren/inneren Durchmesser von 10/8 mm. Mit der in der Literatur verwendeten Formel für die Flächenberechnung von tubulären Membranen [33]

$$A_{\text{Rohr}} = \frac{\pi L(d_a - d_i)}{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)} \quad (\text{mm}^2) \quad \text{Gl.2.12}$$

ergibt sich pro Membranrohr eine Fläche von $A_{\text{Rohr}} = 13234 \text{ mm}^2$. Hochgerechnet auf die 31 verbauten Rohre ergibt das eine Gesamtfläche von umgerechnet $A_{\text{Gesamt}} = 0,41 \text{ m}^2$ (Dichtflächen nicht berücksichtigt). Mit einem gemittelten Wert für den Durchfluss von $j_{\text{O}_2} = 0,75 \frac{\text{Nml}}{\text{cm}^2\text{min}}$ ergibt sich eine stündliche Sauerstoffproduktion von $\dot{V}_{\text{O}_2} = 184,5 \frac{\text{Nl}}{\text{h}}$.

Bei der Wahl der Vakuumpumpe muss darauf geachtet werden, dass es sich um eine trockenlaufende Pumpe handelt, da bei ölgeschmierten Pumpen die Gefahr besteht, dass der

heiße Sauerstoff und das Öl zünden. Im konkreten Fall wurde die Pumpe so ausgelegt, dass an der sauerstoffreichen Seite ein Absolutdruck zwischen 80 und 150 mbar anliegt.

Der Feed-Strom wird lediglich angesaugt und unverdichtet über die Membrane geführt. In folgender Abbildung 2.34 sind schematisch die Wege der Stoffströme dargestellt, wobei der violette Bauteil die Membrane darstellt und der Sauerstoff von einer Vakuumpumpe abgesaugt wird.

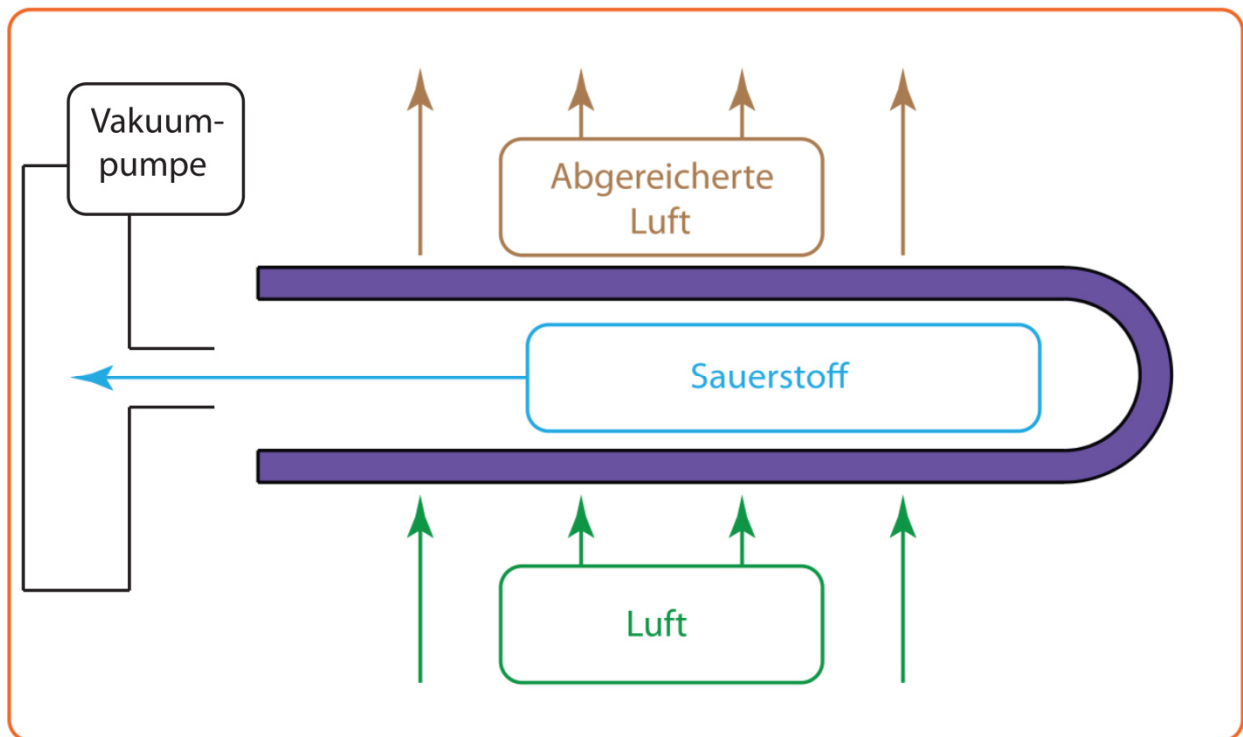


Abbildung 2.34: Funktionsprinzip einseitig geschlossener Membranen im Vakuumbetrieb

Der Markt, für den dieses Modul angedacht ist, ist jener der dezentralen Produktion im Kleinmaßstab, also fernab von großindustriellen Ambitionen. Alle Informationen, die für dieses Kap.2.5.1 verwendet wurden, stammen aus [46] und [47].

2.5.2 Air Products

Air Products hat einerseits verschiedene Untersuchungen an unterschiedlich großen Modulen durchgeführt sowie andere momentan im Gange. Den verschiedenen großen Modulen ist allen ein Grundmodul gemein, welches zwei verschiedene Größen je nach der erzeugten Menge Sauerstoff - 0,5 oder 1 Tonne O_2 pro Tag (t_{O_2pd}) - haben kann. Sie bestehen aus einzelnen Membranscheiben, welche übereinander angeordnet sind. In Abbildung 2.35 ist der Querschnitt einer Scheibe eines solchen Moduls dargestellt [48]:

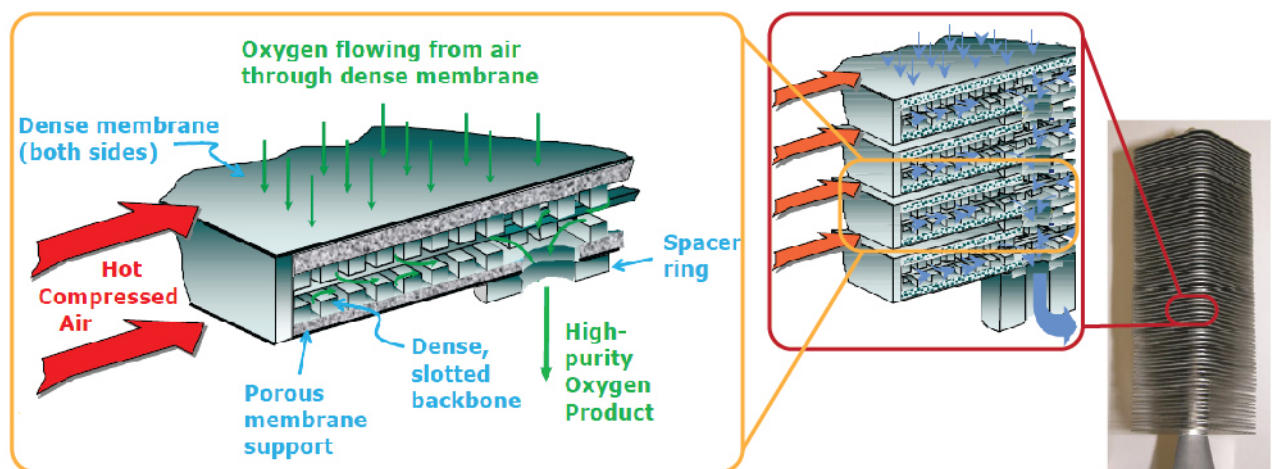


Abbildung 2.35: Querschnitt durch die Membranscheiben eines $0,5 t_{O_2pd}$ -Moduls [48, 49]

Hierbei werden die Scheiben des Moduls mit heißer, verdichteter Luft überströmt. Beidseitig permeiert der Sauerstoff durch die auf einer Trägerschicht befindlichen dünnen Membrane. Im Inneren der Scheibe angelangt, wird der Sauerstoff durch ein Vakuum abtransportiert, wobei sich für diesen Zweck in der Mitte einer jeden Scheibe ein Loch befindet, über welches die verschiedenen Scheiben auch verbunden werden.

Durch verschiedene Tests an zwei $0,5 t_{O_2pd}$ -Modulen konnte nachgewiesen werden, dass die Membranen selbst unterschiedlichsten Belastungen wie Druck- und Temperaturschwankungen über einen Zeitraum von über 1400 h standhalten können [48].

Man kann durch ein Hintereinanderschalten dieser "Stacks" die Module und damit die Produktionskapazität erhöhen. Nach erfolgreicher Untersuchung der $0,5 t_{O_2pd}$ -Module wurde basierend auf diesen Modulen eine $5 t_{O_2pd}$ -Anlage gebaut. Auch bei dieser Anlage konnten stabile Bedingungen unter schädlichen Temperatur- und Druckschwankungen nachgewiesen werden [48].

Als weitere Konsequenz wurde ein $100 t_{O_2pd}$ -Modul, in Abbildung 2.36 dargestellt, konzipiert, welches 2013 in die Testphase einging [48]:

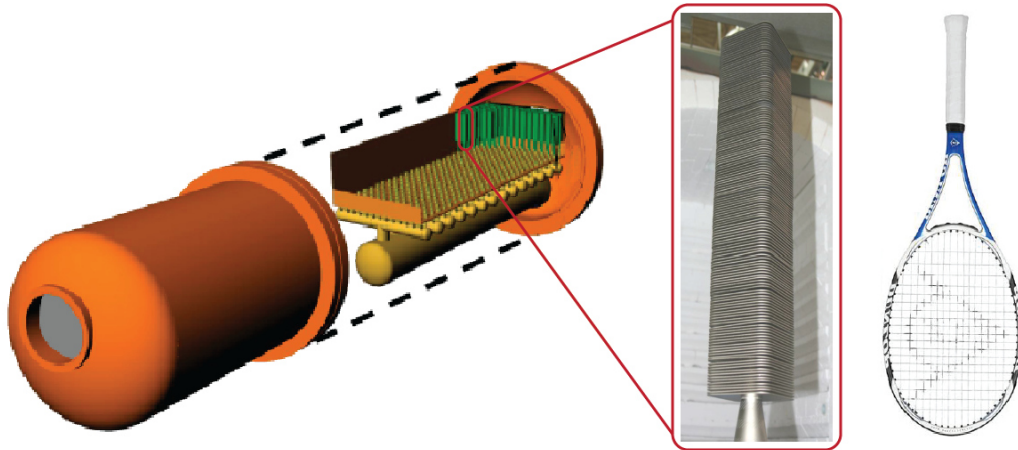


Abbildung 2.36: 100 t_{O_2pd} -Modul, aufgebaut aus mehreren 1 t_{O_2pd} -Modulen mit Tennisschläger zur Skalierung [48]

Dieses 100 t_{O_2pd} -Modul ist aus mehreren 1 t_{O_2pd} -Modulen aufgebaut, wie es in Abbildung 2.36 dargestellt ist. Das Gehäuse ist so dimensioniert, dass eine Vergrößerung der Anlage durch Anbringung weiterer 1 t_{O_2pd} -Modulen möglich ist. Die heiße, sauerstoffabgereicherte Luft wird nach dem Membranprozess einer Entspannungsturbine zur Stromerzeugung zugeführt. Die verschiedenen Parameter und Kenngrößen, welche aus den Tests dieses 100 t_{O_2pd} -Moduls gewonnen werden, dienen als Grundlage für das erklärte Ziel Anlagen zu bauen, welche mehrere tausend t_{O_2pd} erzeugen können.

Bis Anfang 2018 soll eine Anlage entstehen, die 2000 t_{O_2pd} industriell erzeugen kann. Aus diesem und weiteren Gründen erhielt Air Products eine Förderung von über 71 Mio. Dollar. Eine Forderung, die mit dieser Förderung einhergeht, ist die intensive Erforschung und Weiterentwicklung von Keramiken sowie die Errichtung einer internen Produktionsstätte für eben diese in späterer Folge für geplante 2000 t_{O_2pd} -Module verwendeten Keramiken [48].

3 MASSEN- UND ENERGIEBILANZ

In diesem Kapitel werden die in Kap.2.2 angeführten Membrantypen auf ihre Wirtschaftlichkeit im Betrieb untersucht. Es gibt viele Veröffentlichungen von unterschiedlichen Untersuchungen an den gleichen Membranwerkstoffen, beispielsweise am Werkstoff BSCF. Die Durchführungen der Bilanzen für diese gleichen Membranen würde zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen. Deshalb wurde, sofern die notwendigen Angaben vorhanden waren, versucht, möglichst verschiedene Membranen für die Untersuchungen dieser Arbeit zu verwenden.

Bei den hier durchgeführten Bilanzen wurde nicht, wie manchmal in der Literatur zu finden, auf die Kosten der Materialbeschaffung, Produktion etc. eingegangen, sondern lediglich der notwendige Energieaufwand berechnet, der zur Erzeugung einer bestimmten Masse von Reinsauerstoff benötigt wird. Dieser Energieaufwand besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen:

- Der Energie, um den zugeführten Feed-Strom aufzuheizen
- Der Energie, um den Feed-Strom zu verdichten, im Falle der 3-Punkt-Methode ein Vakuum zu erzeugen, oder im Falle einer lediglichen Überströmung der Membrane mit den Prozessgasen den Druckverlust der Zu- und Ableitungen zu überwinden

Grundlage für die Aufstellung dieser Bilanzen waren sowohl wissenschaftliche Papers als auch Dissertationen und Präsentationen diverser Institute, wobei der Fokus dieser Arbeiten auf der Chemie der Membranen lag. Die dabei für die durchgeführten Sauerstoffdurchflussmessungen eingestellten Parameter (Temperatur, Druck und Durchflussrate Feed/Sweep) wurden in der vorliegenden Arbeit für die ausgeführten Berechnungen verwendet. Da oftmals unvollständige Angaben bezüglich dieser Parameter vorhanden waren, wurden, wo es nötig war, entsprechende Annahmen getätigt. Diese Annahmen erlaubten zwar keine penibel genaue Aufstellung der Bilanzen, in weiterer Folge wurden jedoch noch weitere Annahmen getätigt, sodass die Ergebnisse einen groben Richtwert darstellen, in welchem Bereich sich verschiedene Membrantechnologien vom energietechnischen Standpunkt betrachtet bewegen.

Ziel war es, Membranen zu finden, mit welchen man den Energieaufwand von kryogenen Anlagen unterbieten kann. Dieser liegt momentan in einem Bereich zwischen 0,3 und 0,5 kWh/Nm³O₂ [50].

In weiterer Folge wurden Massen- und Energiebilanzen auf 20 verschiedene Membrantypen angewandt, auch wurde auf die Rechenschritte und ihre zugrunde liegenden Annahmen eingegangen.

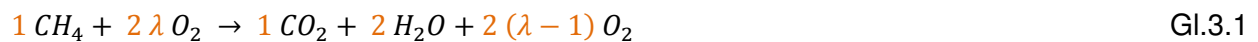
Ausgegangen wurde davon, dass in einem Industrieofen Methan (CH₄) mit Reinsauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,04$ verbrannt wird. Die Brennstoffwärmeleistung beträgt

1 MW_{th} und das zur Wärmerückgewinnung verfügbare Rauchgas hat eine Temperatur von 1050°C. Ursprünglich wurden auch die Bilanzen für Heizöl EL aufgestellt, da jedoch der Sauerstoffbedarf für den Betrieb des Glasofens mit Heizöl EL sehr ähnlich dem Bedarf bei Verwendung von Methan ist ($\dot{m}_{O_2-CH_4} = 0,08232 \frac{kg}{s}$ und $\dot{m}_{O_2-Heizöl_{EL}} = 0,0825 \frac{kg}{s}$), wurden weiterführende Berechnungen nur für Methan durchgeführt.

Im ersten Schritt wird nun der erforderliche Sauerstoffmassenstrom berechnet, um den Glasofen bei genannten Bedingungen betreiben zu können.

3.1 Erforderlicher Sauerstoffmassenstrom

Die Reaktionsgleichung der Verbrennung von Methan (CH₄) mit Sauerstoff bei Sauerstoffüberschuss ($\lambda > 1$) lautet:



Die erforderliche Sauerstoffmenge ergibt sich zu:

$$O_2 = 2 \cdot \lambda = 2,08 \frac{kmol O_2}{kmol CH_4} \quad \text{Gl.3.2}$$

Mit $M_{CH_4} = 16 \frac{kg}{kmol}$ und $M_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol}$ erhält man [51]:

$$\tilde{O}_2 = O_2 \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{CH_4}} = 4,16 \frac{kg O_2}{kg CH_4} \quad \text{Gl.3.3}$$

Mit $H_U = 808,5 \frac{MJ}{kmol}$ und $\dot{Q}_{CH_4} = 1 MW$ ergibt sich der benötigte Brennstoffmassenstrom [51]:

$$\dot{m}_{CH_4} = \frac{\dot{Q}_{CH_4}}{H_{U_{CH_4}}} \cdot M_{CH_4} = 0,019789 \frac{kg}{s} \quad \text{Gl.3.4}$$

Damit lautet der erforderliche Sauerstoffmassenstrom:

$$\dot{m}_{O_2} = \tilde{O}_2 \cdot \dot{m}_{CH_4} = 0,08232 \frac{kg}{s} \quad \text{Gl.3.5}$$

3.2 Erforderliche Fläche A_{erf}

Der vielleicht wichtigste Wert, welcher im Zusammenhang mit den untersuchten Membranen steht, ist der Sauerstoffdurchfluss j_{O_2} ($\frac{Nml}{cm^2min}$). An ihm lässt sich abschätzen, ob die Anlage eher groß (kleiner Wert für j_{O_2}) oder klein (großer Wert für j_{O_2}) ausfallen wird.

Zusammen mit dem zuvor berechneten erforderlichen Sauerstoffmassenstrom \dot{m}_{O_2} lässt sich für den angenommenen Industrieofen die erforderliche Membranenfläche wie folgt berechnen:

Im ersten Schritt wird der Durchfluss j_{O_2} ($\frac{Nml}{cm^2min}$) mit $\rho_{O_2} = 1,41 \frac{kg}{m^3}$ (STP) auf J_{O_2} ($\frac{kg}{m^2s}$) umgerechnet:

$$J_{O_2} = j_{O_2} \cdot \rho_{O_2} \cdot 10^4 \frac{cm^2}{m^2} \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{cm^3} \cdot 60^{-1} \frac{min}{s} \left(\frac{kg}{m^2s} \right) \quad \text{Gl.3.6}$$

Zusammen mit \dot{m}_{O_2} lässt sich die für den jeweiligen Durchfluss J_{O_2} erforderliche Fläche berechnen:

$$A_{\text{erf}} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{J_{O_2}} \quad (m^2) \quad \text{Gl.3.7}$$

3.3 Oxygen Separation Ratio SR_{O_2}

Eine weitere wichtige Kenngröße von Membranen ist das Oxygen Separation Ratio, in weiterer Folge nur mehr als SR bezeichnet. SR ist ein Verhältnis, welches angibt, welcher Anteil der im Feed-Gas enthaltenen Sauerstoffmasse von der Membrane abgespalten wird, also durch sie diffundiert [52]. Ist der Wert für SR gleich 1, wird der gesamte Sauerstoff durch die Membrane transportiert. Beträgt der Wert gleich 0,5, so wird lediglich die Hälfte des im Feed-Gas enthaltenen Sauerstoffs abgespalten, der Rest verbleibt im Retentat. Je höher der Wert für SR ist, desto weniger Feed-Gas, sprich Luft, muss über die Membrane geführt werden und umso weniger Gebläseleistung wird benötigt.

In der Literatur wird SR meist nicht angegeben, kann jedoch bei Kenntnis des Feed-Stromes F_{Luft} ($\frac{ml}{min}$), des Durchflusses j_{O_2} ($\frac{Nml}{cm^2min}$) und der gemessenen Fläche A_{gem} (cm^2) (ist die jeweilige in der Literatur für den jeweiligen Versuch gemessene Fläche der Membrane, typischerweise im cm^2 -Bereich) errechnet werden.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Angaben der für die Bilanzen verwendeten Literatur nicht immer vollständig waren. Es wurden daher für die etwaigen fehlenden Werte entsprechende Annahmen getätigt.

Zur Bestimmung des jeweiligen SR-Wertes werden die Volumenströme des sweep-seitigen Sauerstoffstromes F_{O_2} $\left(\frac{ml}{min}\right)$ mit dem feed-seitigen Sauerstoffstrom $\varphi_{O_2} \cdot F_{Luft}$ $\left(\frac{ml}{min}\right)$ ins Verhältnis gesetzt. Der Wert für SR errechnet sich mit dem Volumsanteil von Sauerstoff in Luft $\varphi_{O_2} = 0,21$ und dem Massenanteil von Sauerstoff in Luft $\mu_{O_2} = 0,23$ wie folgt :

$$SR = \frac{F_{O_2}}{\varphi_{O_2} \cdot F_{Luft}} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\mu_{O_2} \cdot \dot{m}_{Luft}} \quad (-) \quad \text{Gl.3.8}$$

mit

$$F_{O_2} = j_{O_2} \cdot A_{gem} \left(\frac{ml}{min}\right) \quad \text{Gl.3.9}$$

Damit ergibt sich durch Umformen von Gl.3.8 der für die jeweilige Membran erforderliche Luftmassenstrom \dot{m}_{Luft} zu:

$$\dot{m}_{Luft} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\mu_{O_2} \cdot SR} \left(\frac{kg}{s}\right) \quad \text{Gl.3.10}$$

Durch Umrechnen auf den erforderlichen Luftvolumenstrom \dot{V}_{Luft} mit $\rho_{Luft} = 1,168 \frac{kg}{m^3}$ (25°C) ergibt sich:

$$\dot{V}_{Luft} = \frac{\dot{m}_{Luft}}{\rho_{Luft}} \left(\frac{m^3}{s}\right) \quad \text{Gl.3.11}$$

Damit kann nun die Gebläseleistung für den Feed-Strom berechnet werden.

3.4 Volumsanteil φ_{O_2} im Sweep-Strom

Im ersten Schritt wird der Massenanteil von Sauerstoff im Sweep-Strom berechnet:

$$\mu_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{Sweep}} \quad (-) \quad \text{Gl.3.12}$$

Dabei ist \dot{m}_{O_2} der bereits berechnete, geforderte Sauerstoffmassenstrom und \dot{m}_{Sweep} berechnet sich aus dem zuvor bestimmten Sweep-Gas-Durchfluss \dot{V}_{Sw_Gas} und der Dichte des jeweiligen Sweep-Gases bei STP-Bedingungen. Mit den molaren Massen von Sauerstoff M_{O_2} und dem jeweiligen Gas M_{Sw} lässt sich der Volumsanteil φ_{O_2} von Sauerstoff im Sweep-Gas wie folgt berechnen:

$$\varphi_{O_2} = \frac{M_{Sw} \cdot \mu_{O_2}}{M_{Sw} \cdot \mu_{O_2} + (1 - \mu_{O_2}) \cdot M_{O_2}} \quad (-) \quad \text{Gl.3.13}$$

3.5 Erforderlicher Sweep-Volumenstrom \dot{V}_{Sw}

Um in weiterer Folge die Gebläseleistungen für den Sweep-Strom zu berechnen, ist es notwendig zuvor den erforderlichen Sweep-Volumenstrom $\dot{V}_{Sw} \left(\frac{m^3}{s} \right)$ zu bestimmen. Dabei wird der in der Literatur angegebene, für die jeweilige Membrane mit der jeweiligen Fläche A_{gem} (hier in m^2 eingesetzt) verwendete Sweep-Strom $F_{Sw} \left(\frac{ml}{min} \right)$ auf die bereits zuvor bestimmte erforderliche Fläche A_{erf} linear hochgerechnet.

Der erforderliche Sweep-Strom errechnet sich zu:

$$F_{Sw_erf} = \frac{A_{erf}}{A_{gem}} \cdot F_{Sw} \cdot 1000^{-1} \frac{l}{ml} \left(\frac{l}{min} \right) \quad \text{Gl.3.14}$$

Damit ergibt sich der Volumenstrom des Sweep-Gases zu:

$$\dot{V}_{Sw_Gas} = F_{Sw_erf} \cdot 60^{-1} \frac{min}{s} \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{l} \left(\frac{m^3}{s} \right) \quad \text{Gl.3.15}$$

Zusätzlich zu dem geförderten Sweep-Gas muss auch der permeierte Sauerstoff abtransportiert werden. Dieser berechnet sich mit $\dot{m}_{O_2} = 0,08232 \frac{kg}{s}$ und der vom jeweiligen Partialdruck des Sauerstoffs und der Betriebstemperatur der Membrane t_{mem} ($^{\circ}C$) abhängigen Dichte ρ_{O_2} zu:

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\rho_{O_2}} \left(\frac{m^3}{s} \right) \quad \text{Gl.3.16}$$

mit $p_{ges_sw} = 100000 \text{ Pa}$, $R_{O_2} = 259,8 \left(\frac{J}{kgK} \right)$ und

$$\rho_{O_2} = \frac{\varphi_{O_2} \cdot p_{ges_sw}}{R_{O_2} \cdot (273 + t_{mem})} \left(\frac{kg}{m^3} \right) \quad \text{Gl.3.17}$$

wobei mit dem im Kap.3.4 berechneten Volumsanteil φ_{O_2} von Sauerstoff im Sweep-Strom der Term $\varphi_{O_2} \cdot p_{ges_sw}$ (Pa) den Sauerstoffpartialdruck darstellt.

3.6 Elektrische Leistung

Im Falle von Membranen, bei denen der Elektronenfluss durch einen äußeren Stromkreis zustande kommt, so wie es in dieser Arbeit für die asymmetrische LSF-SDC-Membrane [21] der Fall ist, wird die für den auftretenden Sauerstoffdurchfluss notwendige elektrische Leistung berechnet. Mit der elektrischen Stromdichte $j \left(\frac{mA}{cm^2} \right)$, der elektrischen Spannung U (V) und der erforderlichen Membranenfläche ergibt sich:

$$P_{el} = j \cdot U \cdot A_{erf} \cdot \frac{1}{1000} \frac{A}{mA} \cdot 10000 \frac{cm^2}{m^2} \cdot \frac{1}{1000} \frac{kW}{W} \quad (kW) \quad \text{Gl.3.18}$$

3.7 Gebläse- und thermische Leistung Feed- und Sweep-Strom

Da nun alle erforderlichen Größen ermittelt bzw. berechnet wurden, können nun die Gebläseleistungen für den Feed- sowie den Sweep-Strom bestimmt werden. Weiters wird die Heizleistung berechnet, die notwendig ist, um den Feed-Strom auf Betriebstemperatur zu bringen.

3.7.1 Gebläseleistung

Die aufzuwendende Gebläseleistung P_{Feed} für den Feed-Strom wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$P_{Feed} = \frac{\dot{V}_{Luft} \cdot \Delta p}{\eta} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \quad (kW) \quad \text{Gl.3.19}$$

Wobei \dot{V}_{Luft} den zuvor berechneten Volumenstrom und η (–) den Wirkungsgrad des Gebläses ($\eta = 0,7$) bzw. im Falle der 3-Punkt-Methode der Vakuumpumpe ($\eta = 0,6$) darstellt.

Für Δp (Pa) wurde im Falle der Verdichtung des Feed-Stromes und im Falle der Erzeugung eines Vakuums bei der 3-Punkt-Methode die zu erzeugende Druckdifferenz eingesetzt. Wurde die Membrane jedoch bloß überströmt (diese Anwendung dominierte), so wurde für Δp ein Druckverlust von $0,1 \text{ bar} = 10000 \text{ Pa}$ angenommen.

Für die Berechnung der Gebläseleistung für den Sweep-Strom wurde die Annahme getroffen, dass die Zu- und Ableitungen zur Membrane hin gleich lang sind bzw. der Druckverlust der gleiche sei. Daraus folgt, dass für das Sweep-Gas, welches Zu- und Ableitung durchströmt, das zuvor angenommene Δp , jedoch für den abtransportierten Sauerstoff, welcher lediglich die Ableitung durchströmt, nur die halbe Druckdifferenz aufgebracht werden muss.

Damit ergibt sich für die Berechnung der Gebläseleistung für den Sweep-Strom:

$$P_{Sweep} = \frac{\dot{V}_{Sw_Gas} \cdot \Delta p}{\eta} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} + \frac{\dot{V}_{O_2} \cdot \Delta p}{\eta} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \cdot \frac{1}{2} \quad (kW) \quad \text{Gl.3.20}$$

3.7.2 Thermische Leistung

Bei der Berechnung der thermischen Leistung wurde davon ausgegangen, dass das Feed-Gas durch das rezirkulierte Rauchgas und die sauerstoffabgereicherte Luft in Wärmetauschern auf eine Temperatur von $t = 850^\circ\text{C}$ erhitzt werden kann. Bei Membranenbetriebstemperaturen, welche über diesen 850°C liegen, muss der Feed-Strom entsprechend von den zur Verfügung stehenden 850°C auf diese Temperatur t_{mem} ($^\circ\text{C}$) aufgeheizt werden. Die dazu notwendige Wärmeleistung P_{th} errechnet sich folgendermaßen:

$$P_{th} = \dot{m}_{Luft} \cdot c_p|_{850}^{t_{mem}} \cdot \Delta T \quad (kW) \quad \text{Gl.3.21}$$

mit dem zuvor berechneten erforderlichen Luftmassenstrom \dot{m}_{Luft} , $c_p|_{850}^{t_{mem}} \left(\frac{kJ}{kgK} \right)$ als spezifische Wärmekapazität, gemittelt zwischen 850°C und t_{mem} und $\Delta T (K)$ als Temperaturdifferenz zwischen t_{mem} und 850°C .

3.7.3 Vergleichbarkeit mit kryogenen Anlagen

Um die Wirtschaftlichkeit des Membranprozesses mit jener der kryogenen Anlagen zu vergleichen, werden im letzten Schritt die Leistungen für das Gebläse (und Vakuumpumpe) auf $\left(\frac{kWh}{Nm^3} \right)$ umgerechnet. Wie bereits zuvor erwähnt bewegen sich kryogene Anlagen energiemäßig in einem Bereich zwischen 0,3 und $0,5 \frac{kWh}{Nm^3}$ [50].

Die Umrechnung ergibt sich mit $P_{mech} = P_{Feed} + P_{Sweep}$ zu:

$$\frac{\rho_{O_2}}{\dot{m}_{O_2}} \cdot P_{mech} \cdot 3600^{-1} \frac{h}{s} = \left(\frac{kWh}{Nm^3} \right) \quad \text{Gl.3.22}$$

3.7.4 Up-Scaling

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die durchgeführten Massen- und Energiebilanzen für die jeweiligen, sich aus dem geforderten Sauerstoffmassenstrom \dot{m}_{O_2} , welcher einen Industrieofen mit einer Brennstoffwärmeleistung von $1MW_{th}$ versorgen soll, ergebenden Membranenflächen durchgeführt wurden.

Alle für diese Bilanzen benötigten der jeweiligen Literatur entnommenen Werte wurden dem Verhältnis der in der Literatur genannten Membranenfläche A_{gem} (cm^2 -Bereich) zur erforderlichen Membranenfläche A_{erf} (typischerweise im Bereich von 500 m^2) entsprechend linear hochgerechnet.

Dieses lineare Hochrechnen entspricht der Annahme, dass sich die Membranenfläche beliebig groß gestalten lässt, ohne dass sich ihre Eigenschaften ändern. Tatsächlich können aber bei einem Scale-Up⁵ mehrere großteils negative Veränderungen erwartet werden:

- Das bei kleinen Flächen schon problematische (bzw. teure, im Falle von Gold, Silber) Thema Dichtung erweist sich mit zunehmender Membranenfläche als immer schwieriger und aufwendiger (bzw. teurer)

⁵ ...Scale Up = maßstäbliche Vergrößerung

- Je größer die Flächen, umso größer ist die Gefahr des mechanischen Versagens
- Je größer die Flächen, umso inhomogener ist die Temperaturverteilung in der Membrane, und umso ungleichmäßiger ist der Sauerstoffdurchfluss sowie auch das chemische und thermische Ausdehnungsverhalten über die Membrane → mechanische Spannungen

Es gab Untersuchungen an verschiedenen großen Membranenmodulen (7 Fasern mit 78 cm² Fläche, 63 Fasern mit 702 cm² Fläche und 889 Fasern mit 9914 cm² Fläche) basierend auf dem Werkstoff LSCF. Verschiedene Messungen an diesen verschiedenen großen Modulen zeigten 2 generelle Tendenzen [39]:

- Je größer das Modul, desto reiner ist der gewonnene Sauerstoff, da der prozentuelle Anteil der Leckage mit der Baugröße sinkt (Abbildung 3.1)
- Je größer das Modul, desto kleiner ist die durchschnittliche Sauerstoffproduktion einer einzelnen Faser. Das kommt daher, da die Temperaturverteilung in der Heizkammer nicht homogen ist. Aufgrund des praktisch unvermeidbaren Temperaturgradienten von der Heizkammermitte weg entspricht die tatsächlich aktive Membranlänge nicht der geometrischen, wie in Abbildung 3.2 dargestellt

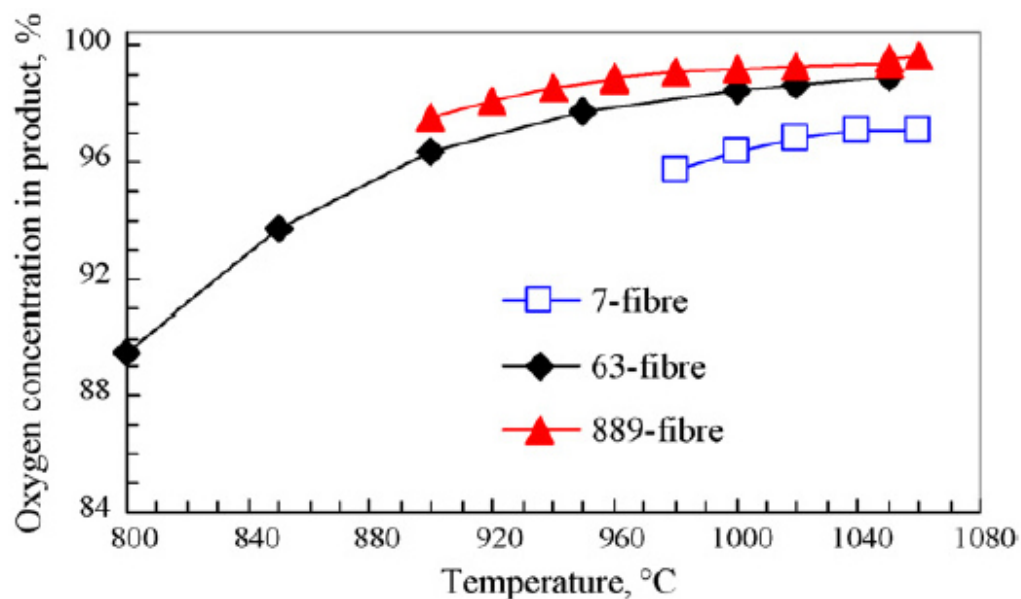


Abbildung 3.1: Unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen abhängig von der Modulgröße [39]

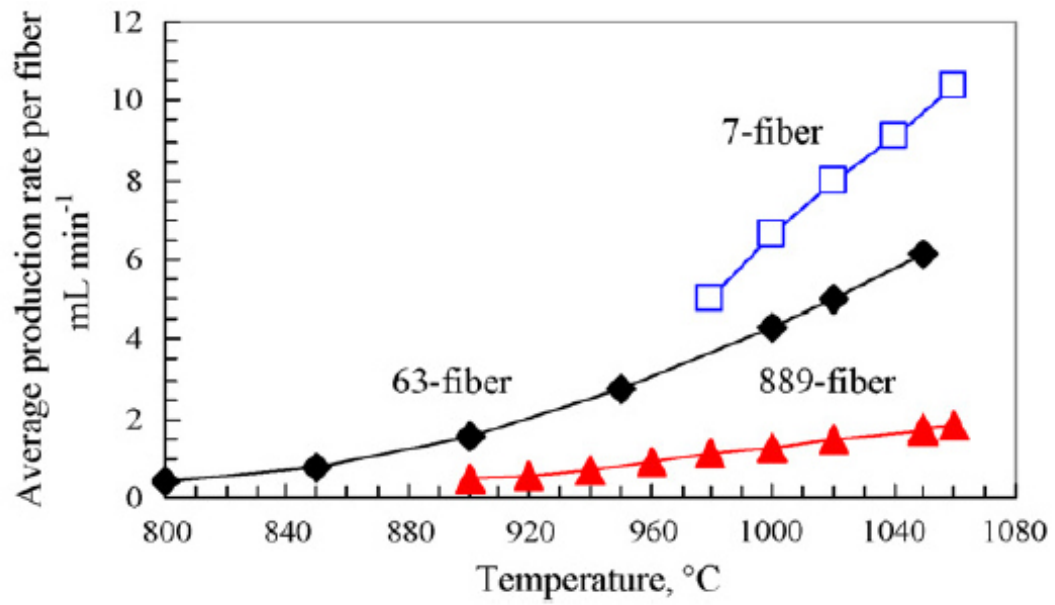


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Sauerstoffdurchflüsse einer einzelnen Faser abhängig von der Modulgröße [39]

3.8 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der angewandten Massen- und Energiebilanzen präsentiert. Dabei werden zuerst die CO₂-resistenten, danach die nicht-CO₂-resistenten Membranen diskutiert. Bei der Behandlung des Energieverbrauchs ($\frac{kWh}{Nm^3}$) wurde zusätzlich zum mechanischen auch der thermische Verbrauch angegeben. Letzterer scheint allerdings nur der Vollständigkeit halber auf, da man in der Praxis davon ausgeht, mithilfe von Wärmerückgewinnung die Prozessgase auf Membranenbetriebstemperatur bringen zu können, also keine zusätzliche Energie zur Aufheizung der Gas-Ströme notwendig sein sollte.

Jene Membranen, deren entsprechende(n) Zeile(n) der Tabellen (die vollständigen Tabellen sind dem Anhang beigelegt) mit einem orangen Rechteck umrandet sind, sind jene, welche vom Energieverbrauch her betrachtet geeignet wären, die vorher genannten 0,3 bis 0,5 $\frac{kWh}{Nm^3}$ der kryogenen Anlagen zu unterbieten [50]. Dabei wurden wie bereits erwähnt der Energieaufwand für die Aufheizung des Luftstroms nicht berücksichtigt.

In weiterer Folge wird für die CO₂- und die nicht-CO₂-resistenten Membranenkonzepte je eine Ausführung diskutiert.

3.8.1 CO₂-resistente Membranen

Tabelle 3.1: Auszug CO₂-resistente Membranen

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
SDC67-SCC33 tubulär	0,35	950	1000,6	1	CO ₂	5	14,7	2,28	0,01257797	2014 [25]
SDC75-SCF25 tubulär	0,37	950	946,5	1	CO ₂	4,73	13,92	2,15	0,01328717	2014 [25]
LSCF tubulär	0,5	950	700,4	1	CO ₂	4,37	7,72	1,56	0,0143683	2011 [26]
	1,2	1000	291,9			1,82	4,54	0,67	0,033804	
	0,8	950	437,8			2,732	4,82	0,98	0,0227928	
	2,1	1000	166,8			1,04	2,59	0,38	0,0576942	
60CGO- 40BSCF tubulär	0,43	900	814,5	3,8	CO ₂	4,18	4,62	1,62	0,01502921	2013 [13]
	0,475		737,3	4,762		3,78	4,18	1,48	0,01657597	
	0,56	925	625,4	3,8		3,21	4,98	1,26	0,0194844	
	0,6		583,7	4,762		3	4,65	1,17	0,02084713	
	0,7	950	500,3	3,8		2,57	5,66	1,01	0,02423744	
	0,745		470,1	4,762		2,41	5,32	0,95	0,02575543	

3.8.2 Nicht CO₂-resistente Membranen

Tabelle 3.2: Auszug nicht-CO₂-resistente Membranen

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
BSCF tubulär	2	900	175,1	5	Helium	0,67	0,88	6,02	0,02866302	2010 [27]
	2,41		145,3	10		0,55	0,73	11,09	0,034337177	
	2,608		134,3	15		0,51	0,67	15,88	0,037053709	
	2,79		125,5	20		0,48	0,63	20,1	0,039537277	
PLNCG-LSC tubulär	0,265	800	1321,6	2,9	Helium	1,47		8,5	0,0415991	2013 [28]
	0,33		1061,3	4,825		1,18	-	6,83	0,0512795	
	0,425		824,1	2,9		0,92		5,31	0,065081	
	0,51		686,7	4,825		0,76		4,43	0,0770937	
BSCF tubulär	1,74	950	201,3	1	Vakuum	-	2,04	0,205	Kein Sweep	2011 [29]
	0,74	850	473,3		Argon	2,52	-	0,91	0,0246073	2011 [30]
0,78	449			3,19		-	1,04	0,0195539		
1,1	318,4		1	1,7		1,76	0,64	0,0361457		
1,15	304,5			2,17		1,76	0,74	0,0285645		
LSCF tubulär	1,7	950	206			1,1	2,73	0,46	0,0547815	
	1,8		194,6			1,38	2,73	0,52	0,0439992	

In Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 sind Auszüge der vollständigen Tabellen für CO₂- und nicht-CO₂-resistente Membranen dargestellt.

Bei beiden fällt auf, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Sweep-Gas (mit Ausnahme der tubulären BSCF-Membrane im Vakuum-Betrieb [29]) sehr gering ist. Das liegt daran, dass wie bereits erwähnt die Betriebsbedingungen für die jeweiligen Membranen so gelegt wurden, dass ein möglichst großer Sauerstoffpartialdruckgradient über der Membrane entsteht, einerseits um einen großen Durchfluss zu erzielen, andererseits um die mechanischen Eigenschaften der Membranen unter möglichst großen Druckkräften zu testen. Und eben diesen großen Druckgradienten erzielt man durch einen möglichst hohen Sweep-Strom. Die dadurch zustande kommenden Sauerstoffkonzentrationen sind vollkommen ungeeignet, um einer Verbrennung zugeführt zu werden bzw. ist es viel zu aufwendig (wie am Beispiel der ersten Zeile der tubulären BSCF-Membrane der Tabelle 3.2 zu sehen), wenn der Sweep-Strom zu knapp 97,5 % aus Argon besteht, welches in weiterer Folge abgeschieden werden muss.

Weiters ist zu erkennen, dass sich der Großteil der untersuchten Membranen energiemäßig jenseits der genannten $0,3 \text{ bis } 0,5 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3 \text{O}_2}$ bewegt [50]. Das liegt zum Teil wieder daran, dass zur Erzeugung eines möglichst hohen Partialdruckgradienten ein hoher Sweep-Strom eingestellt wurde. Bei jenen Membranen wiederum, welche materialbedingt einen niedrigen Sauerstoffdurchfluss j_{O_2} besitzen, muss auch mehr Luft über die Membrane geführt werden, um die im Vergleich zu den BSCF-Membranen niedrige Sauerstoffabspaltung aus der Luft zu kompensieren. Dementsprechend haben auch jene Membranen, welche durch ihre chemische Zusammensetzung einen hohen Sauerstofffluss besitzen, einen vergleichsweise geringen Energieaufwand um einen Nm³ Sauerstoff zu erzeugen.

Sowohl in der Tabelle für CO₂-resistente als auch für nicht-CO₂-resistente Membranen finden sich jedoch Membranen, welche den Wert von $0,3 \text{ bis } 0,5 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3 \text{O}_2}$ unterbieten bzw. in diesem Bereich liegen. Beiden, der tubulären LSCF-Membrane [26] bei den CO₂-resistenten und der tubulären BSCF-Membrane [29] bei den nicht-CO₂-resistenten Membranen, ist ein relativ hoher Sauerstoffdurchfluss gemein. Eine weitere tubuläre BSCF-Membrane [27] der Tabelle 3.2 besitzt zwar die besten Werte für j_{O_2} , jedoch wird dafür der verwendete Feed-Strom verdichtet, was sich negativ auf den Energieaufwand auswirkt.

Auch unter den im Anhang beigefügten vollständigen Tabellen finden sich Membranen, die auch wie die hier diskutierten Module unter Vernachlässigung der thermischen Energieaufwendungen den besagten Wert von $0,3 \text{ bis } 0,5 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3 \text{O}_2}$ zur Erzeugung von einem Nm³ O₂ unterbieten [50].

4 SCHALTUNGEN

Wie bereits erwähnt, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, Membranen zur Sauerstoffproduktion zu betreiben: die 3- und die 4-Punkt-Methode. Wobei sich bei den im vorigen Kapitel untersuchten Membranen gezeigt hat, dass im Falle der 4-Punkt Methode wiederum zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden werden muss:

- Rauchgas als Sweep-Gas (trocken (auskondensiert) oder feucht (teilweise auskondensiert))
- He oder Ar als Sweep-Gas

In diesem Kapitel wurden prinzipielle Möglichkeiten und Ansätze erarbeitet, die zeigen sollen, wie Membranen in diesen unterschiedlichen Betriebsweisen verschaltet werden können, wobei das Hauptaugenmerk auf der Wärmerückgewinnung heißer Stoffströme zur Aufheizung des Feed-Stromes auf Betriebstemperatur lag.

Im Anschluss an die verschiedenen Schaltungen wird auf die sich durch die unterschiedlichen Möglichkeiten des eingesetzten Sweep-Gases ergebenden, unterschiedlichen Bedingungen in der Brennkammer eingegangen. Betrachtet werden im Speziellen die Abhängigkeiten der adiabaten Verbrennungstemperatur t_2 sowie des sich ergebenden Rauchgasmassenstroms \dot{m}_{RG} vom Volumsanteil φ_{O_2} des gewonnenen Sauerstoffs im Sweep-Gas-Strom.

4.1 Schaltungen

Für die im Folgenden präsentierten verschiedenen Verschaltungsmöglichkeiten von Membranen wurden die in Abbildung 4.1 stehenden Symbole und Abkürzungen verwendet:

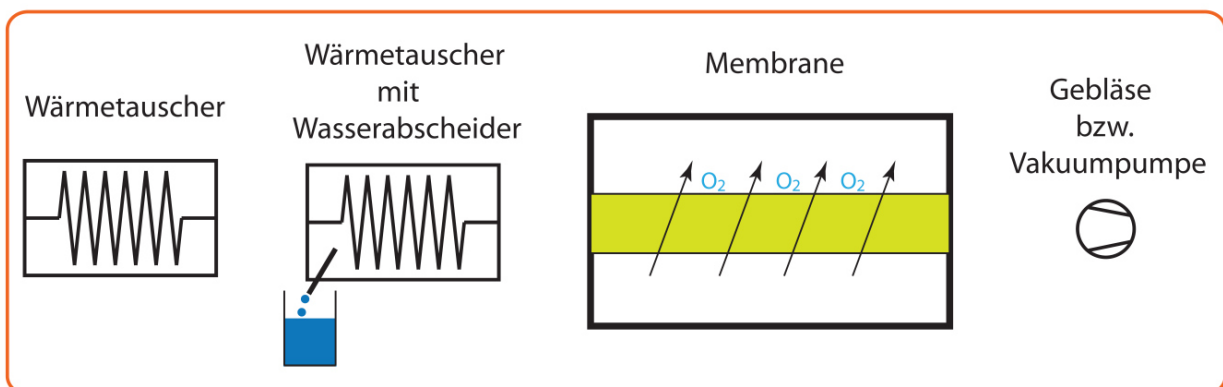


Abbildung 4.1: Verwendete Symbole der Schaltbilder

4.1.1 3-Punkt-Methode

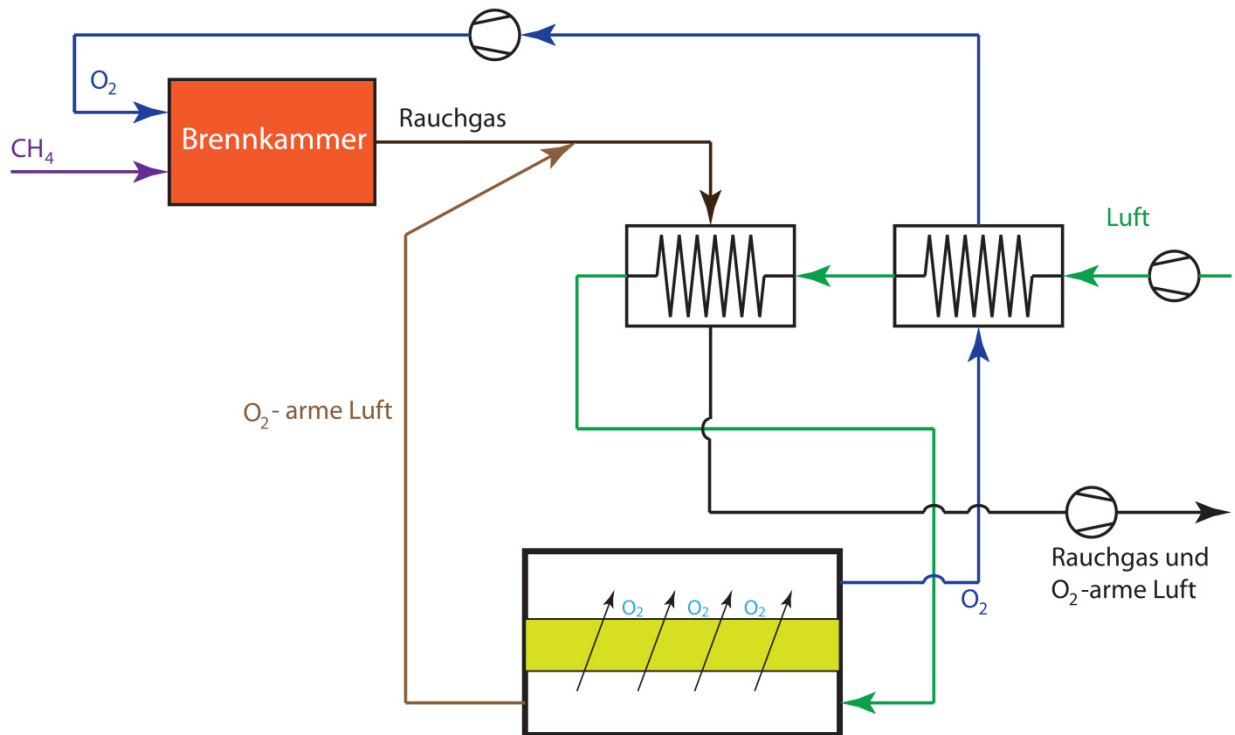


Abbildung 4.2: Schaltung 3-Punkt-Methode

Bei der hier vorgestellten Betriebsweise kommen, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen, 3 Stoffströme zum Einsatz:

- Luft (grün) → O₂-arme Luft (braun)
- O₂-Strom (blau)
- Rauchgas (schwarz) → Rauchgas + O₂-arme Luft (schwarz)

Die Luft wird durch ein Gebläse über zwei Wärmetauscher geführt. Anschließend überströmt die erwärmte Luft als Feed-Gas die Membrane, bevor sie als O₂-arme Luft dem Rauchgasstrom beigemischt wird. Im ersten Wärmetauscher wird die Luft durch den von der Membrane weggepumpten Reinsauerstoffstrom vorgewärmt, welcher im Anschluss, zusammen mit CH₄, in die Brennkammer strömt. Zwar wird dadurch die Temperatur, mit welcher der Sauerstoff der Brennkammer zugeführt wird, gesenkt, jedoch wird dadurch die Vakuumpumpe nicht in heißer (Temperatur ist annähernd Betriebstemperatur der Membrane) Umgebung betrieben. Die erwärmte Luft wird im zweiten Wärmetauscher durch ein Gemisch aus heißem Rauchgas und der von der Membrane weggeführten O₂-abgereicherten Luft auf Betriebstemperatur gebracht. Das Gemisch aus Rauchgas und sauerstoffarmer Luft wird anschließend abgesaugt.

4.1.2 4-Punkt-Methode mit Helium oder Argon als Sweep-Gas

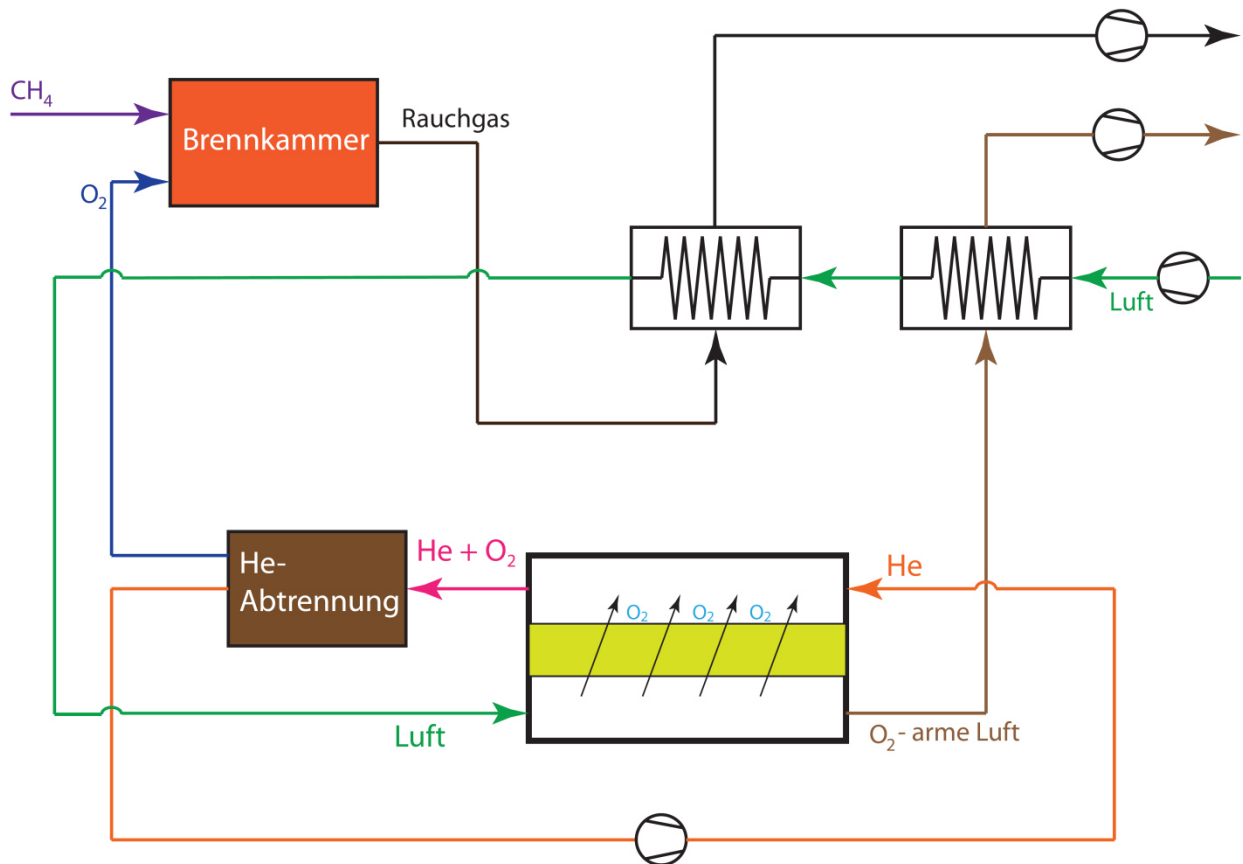


Abbildung 4.3: Schaltung 4-Punkt-Methode mit He als Sweep-Gas

Bei dieser Betriebsart gibt es im Prinzip 3 Stoffströme:

- Luft (grün) → O₂-arme Luft (braun)
- He (orange) → He + O₂ (pink) → O₂ (blau)
- Rauchgas (schwarz)

Dabei wird, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich, Luft in einem ersten Wärmetauscher durch die bereits O₂-abgereicherte Luft vorerwärmt. Danach strömt die zuvor erwärmte Luft durch einen zweiten Wärmetauscher, in welchem das heiße Rauchgas die Luft auf Betriebstemperatur bringt, das Rauchgas strömt anschließend in den Kamin.

Die heiße Luft strömt nun als Feed-Gas über die Membrane, Sauerstoff permeiert auf die Niederdruckseite und wird vom Sweep-Gas, in diesem Fall Helium (oder Argon), mitgenommen. Der O₂-abgereicherte Sauerstoffstrom wird, nachdem er über den ersten Wärmetauscher geführt wurde, abgesaugt.

Nachdem der permeierte Sauerstoff durch das die Membrane überströmende Helium (oder Argon) mitgenommen worden ist, gelangt nun dieses Helium-(oder Argon-) Sauerstoff-Gemisch in einen Helium-(oder Argon-) Abscheider, der durch eine PSA-Anlage oder durch ein weiteres

Membrantrennverfahren realisiert werden kann. Das abgeschiedene Helium (oder Argon) wird wieder durch ein (heißes!) Gebläse über die Membrane geführt und der Reinsauerstoff gelangt zusammen mit dem Brennstoff in die Brennkammer.

4.1.3 4-Punkt-Methode mit Rauchgas als Sweep-Gas

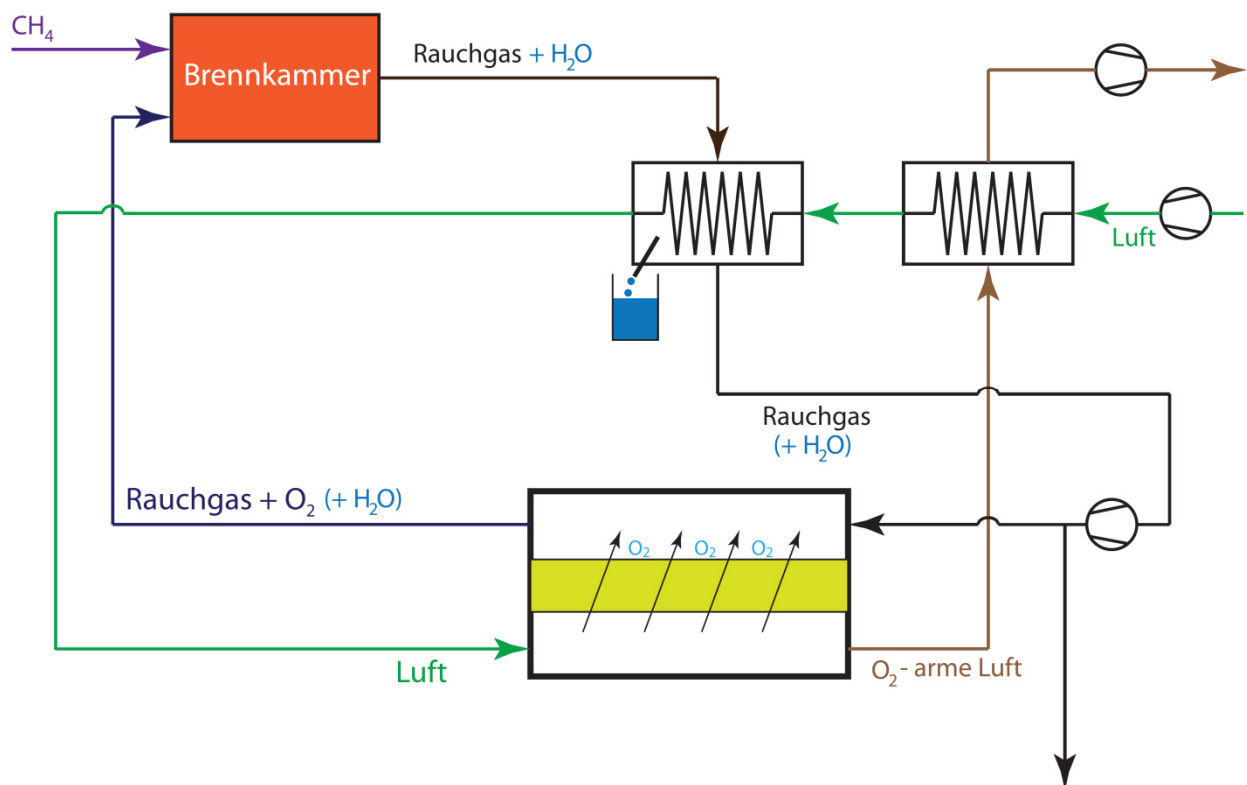


Abbildung 4.4: Schaltung 4-Punkt-Methode mit Rauchgas als Sweep-Gas

Bei dieser Verschaltungsart treten im Wesentlichen 2 Stoffströme auf:

- Luft (grün) → O₂-arme Luft (braun)
- Rauchgas (schwarz) → Rauchgas + O₂ (dunkelblau)

Wieder wird, wie in Abbildung 4.4 zu erkennen, Luft durch ein Gebläse über einen ersten Wärmetauscher geführt, in welchem die Luft durch den bereits aus der Membrane abgeführten O₂-abgereicherten Gasstrom vorerwärmt wird. Danach strömt die erwärmt Luft über den zweiten Wärmetauscher, in welchem das rückgeführte, heiße Rauchgas die Luft auf Betriebstemperatur bringt.

Die heiße Luft strömt danach über die Membrane, wobei der Sauerstoff auf die andere Seite, über welche das rückgeführte Rauchgas als Sweep-Gas strömt, permeiert.

Aus der Brennkammer kommend, wird das heiße Rauchgas über den zweiten Wärmetauscher geführt. Je nachdem, ob man die Membrane mit feuchtem/trockenem Rauchgas durchströmen und die Brennkammer mit einer Mischung aus feuchtem/trockenem Rauchgas und Sauerstoff versorgen will, wird an diesem zweitem Wärmetauscher entweder das gesamte im heißen Rauchgasstrom enthaltene Wasser oder nur ein Teil davon auskondensiert. Das für die Wasserabscheidung einzustellende Temperaturniveau im Wärmetauscher hängt sehr stark vom Volumsanteil des Wasserdampfes φ_{H_2O} im Rauchgas ab und ist für jeden Wert für φ_{H_2O} einzeln festzulegen. Das Temperaturniveau muss natürlich unterhalb der Kondensationstemperatur liegen, was bei der Auslegung des ersten Wärmetauschers, bei dem die Luft durch den O₂-armen Volumenstrom aufgeheizt wird, berücksichtigt werden muss.

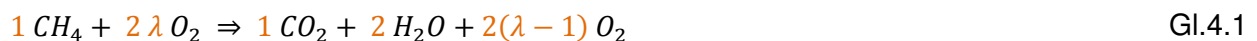
Anschließend wird ein Teil dieses Rauchgases (der andere Teil geht in den Kamin) ber die Permeat-Seite der Membrane geführt. Der nun mit Sauerstoff angereicherte Rauchgasstrom strömt von der Membrane fort in die Brennkammer, in welche schließlich auch der Brennstoff gefördert wird.

4.2 Bedingungen in der Brennkammer

Im Folgenden wird in Abhängigkeit des eingesetzten Sweep-Gases bzw. der verwendeten Betriebsart auf die unterschiedlichen Bedingungen in der Brennkammer eingegangen. Berechnet werden der sich ergebende Rauchgasmassenstrom \dot{m}_{RG} sowie die adiabate Verbrennungstemperatur t_2 . Für die Anwendungen, bei denen die Membranen mit Rauchgas gesweept werden, sind diese zwei Größen in Abhängigkeit des Volumsanteils des Sauerstoffs φ_{O_2} im Sweep-Gas berechnet und die Ergebnisse in entsprechenden Diagrammen dargestellt.

4.2.1 3-Punkt-Methode und 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas

Sowohl bei der 3-Punkt-Methode als auch bei der 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas gelangen lediglich reiner Sauerstoff und Brennstoff in die Brennkammer. Die Reaktionsgleichung ergibt sich zu:



Dies entspricht auch den in Kap.3.1.1 getroffenen Annahmen für die Erstellung der Energiebilanzen. Der erforderliche Sauerstoffmassenstrom beträgt also $\dot{m}_{O_2} = 0,08232 \frac{kg}{s}$. Für die Reaktionsprodukte und -edukte (Rauchgas) ergeben sich folgende Molanteile, die in Tabelle 4.1 angeführt sind.

Tabelle 4.1: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (1)

Edukte	n	n _E	v	Rauchgas	n	n _{RG}	v
CH ₄	1	3,08	0,3247	CO ₂	1	3,08	0,3247
O ₂	2,08		0,6753	H ₂ O	2		0,649
				O ₂	0,08		0,0256

Die molare Rauchgasmasse ergibt sich mit $M_{CO_2} = 44 \frac{kg}{kmol}$, $M_{H_2O} = 18 \frac{kg}{kmol}$ und $M_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol}$ und den Molanteilen $v_{RG,i}$ des Rauchgases zu:

$$M_{RG} = v_{RG,CO_2} \cdot M_{CO_2} + v_{RG,H_2O} \cdot M_{H_2O} + v_{RG,O_2} \cdot M_{O_2} = 26,79 \frac{kg \text{ RG}}{kmol \text{ RG}} \quad \text{Gl.4.2}$$

Der molare Brennstoffstrom errechnet sich mit $\dot{m}_{CH_4} = 0,019789$ (Kap.3.1.1) und

$$M_{CH_4} = 16 \frac{kg}{kmol} \text{ zu:}$$

$$\dot{M}_{CH_4} = \frac{\dot{m}_{CH_4}}{M_{CH_4}} = 0,0012368 \frac{kmol \text{ CH}_4}{s} \quad \text{Gl.4.3}$$

Mit

$$\dot{M}_{RG} = n_{RG} \cdot \dot{M}_{CH_4} = 0,003809 \frac{kmol \text{ RG}}{s} \quad \text{Gl.4.4}$$

erhält man für den Rauchgasmassenstrom im Falle der 3- und 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas folgenden Wert:

$$\dot{m}_{RG} = \dot{M}_{RG} \cdot M_{RG} = 0,10204 \frac{kg}{s} \quad \text{Gl.4.5}$$

4.2.1.a.1 Adiabate Verbrennungstemperatur t_2

Für die Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur t_2 wird folgendes vereinfachtes Modell, dargestellt in Abbildung 4.5, herangezogen:

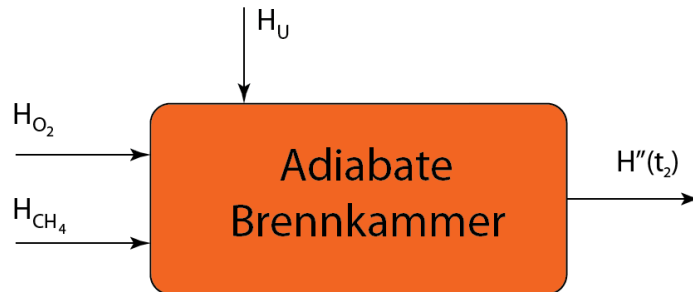


Abbildung 4.5: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 3-Punkt-Methode und der 4-Punkt-Methode mit He/Ar als Sweep-Gas

Die Energiebilanz über die Brennkammer liefert:

$$H''(t_2) = H_{O_2} + H_{CH_4} + H_U \quad \text{Gl.4.6}$$

mit $H_U = 808,5 \frac{MJ}{kmol}$ [51]. Sauerstoff wird bei Membranbetriebstemperatur $t_{O_2} = t_{mem}$ und Brennstoff bei $t_{CH_4} = 20^\circ C$ zugeführt. Damit ergeben sich mit $C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^{t_{mem}}$ und $C_{mp_{CH_4}}|_{0^\circ C}^{20^\circ C} = 34,61 \frac{kJ}{kmol K}$ [51]:

$$H_{O_2} = C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^{t_{mem}} \cdot t_{O_2} \cdot n_{E_{O_2}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.7}$$

und

$$H_{CH_4} = C_{mp_{CH_4}}|_{0^\circ C}^{20^\circ C} \cdot t_{CH_4} = 692,2 \frac{kJ}{kmol CH_4} \quad \text{Gl.4.8}$$

Es gilt:

$$H''(t_2) = t_2 \cdot \sum_{i=1}^n C_{mp_i}|_{0^\circ C}^{t_{2,An}} \cdot n_{RG_i} \quad \text{Gl.4.9}$$

Mit t_{2_An} und

$$H''(t_2) = t_2 \cdot (C_{mp_{CO_2}}|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_CO_2} + C_{mp_{H_2O}}|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_H_2O} + C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_O_2}) \quad \text{Gl.4.10}$$

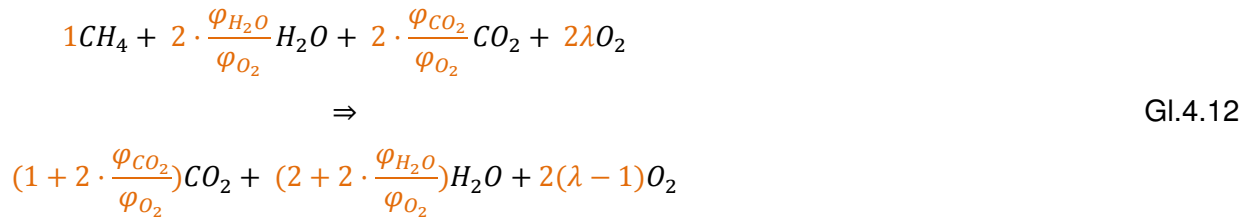
ergibt sich für die adiabate Brennkammertemperatur t_2 :

$$t_2 = \frac{H_U + H_{O_2} + H_{CH_4}}{\sum_{i=1}^n C_{mp_i}|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_i}} \quad \text{Gl.4.11}$$

wobei die Dissoziation einzelner Komponenten nicht berücksichtigt wurde.

4.2.2 4-Punkt-Methode mit H₂O-haltigem Rauchgas als Sweep-Gas

Wenn es sich beim eingesetzten Sweep-Gas um Rauchgas handelt, dann werden der Brennkammer zusätzlich zum Brennstoff CH₄ und zum Sauerstoff O₂ auch noch H₂O und CO₂ zugeführt. Mit den variablen Volumsanteilen von Sauerstoff φ_{O_2} , Kohlendioxid φ_{CO_2} und Wasser φ_{H_2O} im Sweep-Gas ergibt sich die Reaktionsgleichung der Verbrennung:



Da das Verhältnis $\frac{kmol O_2}{kmol CH_4}$ im Vergleich zum vorherigen Kapitel unverändert bleibt, bleibt auch der erforderliche Sauerstoffmassenstrom unverändert: $\dot{m}_{O_2} = 0,08232 \frac{kg}{s}$.

Für die Reaktionsprodukte und -edukte (Rauchgas) ergeben sich folgende Molanteile, die in Tabelle 4.2 angeführt sind.

Tabelle 4.2: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (2)

Edukte	n	n _E	v	Rauchgas	n	n _{RG}	v
CH ₄	1	n _{CH₄}	$\frac{n_{CH_4}}{n_E}$	CO ₂	$(1 + 2 \cdot \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}})$	n _{CO₂}	$\frac{n_{CO_2}}{n_{RG}}$
H ₂ O	$2 \cdot \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi_{O_2}}$	n _{H₂O}	$\frac{n_{H_2O}}{n_E}$	H ₂ O	$(2 + 2 \cdot \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi_{O_2}})$	n _{H₂O}	$\frac{n_{H_2O}}{n_{RG}}$
CO ₂	$2 \cdot \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}}$	n _{CO₂}	$\frac{n_{CO_2}}{n_E}$	O ₂	0,08	n _{O₂}	$\frac{n_{O_2}}{n_{RG}}$
O ₂	2,08	n _{O₂}	$\frac{n_{O_2}}{n_E}$				

Die molare Rauchgasmasse ergibt sich zu:

$$M_{RG} = \nu_{RG_{CO_2}} \cdot M_{CO_2} + \nu_{RG_{H_2O}} \cdot M_{H_2O} + \nu_{RG_{O_2}} \cdot M_{O_2} \left(\frac{kg \text{ RG}}{kmol \text{ RG}} \right) \text{ Gl.4.13}$$

Mit dem bereits zuvor berechneten molaren Brennstoffstrom \dot{M}_{CH_4} erhält man den molaren Rauchgasstrom

$$\dot{M}_{RG} = n_{RG} \cdot \dot{M}_{CH_4} \left(\frac{kmol \text{ RG}}{s} \right) \text{ Gl.4.14}$$

und damit den Rauchgasmassenstrom im Falle der 4-Punkt-Methode mit H₂O-haltigem Rauchgas als Sweep-Gas:

$$\dot{m}_{RG} = \dot{M}_{RG} \cdot M_{RG} \left(\frac{kg}{s} \right) \quad \text{Gl.4.15}$$

4.2.2.a.1 Adiabate Verbrennungstemperatur t₂

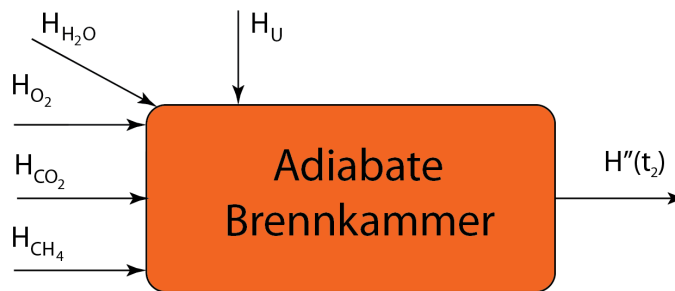


Abbildung 4.6: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 4-Punkt-Methode mit feuchtem Rauchgas als Sweep-Gas

Die Energiebilanz über die Brennkammer, vereinfacht dargestellt in Abbildung 4.6, liefert:

$$H''(t_2) = H_{H_2O} + H_{O_2} + H_{CO_2} + H_{CH_4} + H_U \quad \text{Gl.4.16}$$

mit $H_U = 808,5 \frac{MJ}{kmol}$ [51]. Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid werden bei der jeweiligen Membranbetriebstemperatur t_{Mem} (°C), und Brennstoff bei $t_{CH_4} = 20^\circ C$ zugeführt. Damit ergeben sich mit $C_{mpCH_4}|_{0^\circ C}^{20^\circ C} = 34,61 \frac{kJ}{kmol K}$ [51] und den jeweiligen, von der Sweep-Gas-Zusammensetzung abhängigen Molenzahlen n_{E_i} :

$$H_{H_2O} = C_{mpH_2O}|_{0^\circ C}^{t_{Mem}} \cdot t_{H_2O} \cdot n_{E_{H_2O}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.17}$$

$$H_{CO_2} = C_{mpCO_2}|_{0^\circ C}^{t_{Mem}} \cdot t_{CO_2} \cdot n_{E_{CO_2}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.18}$$

$$H_{O_2} = C_{mpO_2}|_{0^\circ C}^{t_{Mem}} \cdot t_{O_2} \cdot n_{E_{O_2}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.19}$$

und

$$H_{CH_4} = C_{mp_{CH_4}} \Big|_{0^\circ C}^{20^\circ C} \cdot t_{CH_4} = 692,2 \frac{kJ}{kmol CH_4} \quad \text{Gl.4.20}$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} H''(t_2) &= t_2 \cdot \sum_{i=1}^n C_{mp_i} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_i} \\ &= t_2 \cdot (C_{mp_{CO_2}} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_CO_2} + C_{mp_{H_2O}} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_H_2O} \\ &\quad + C_{mp_{O_2}} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_O_2}) \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl.4.21}$$

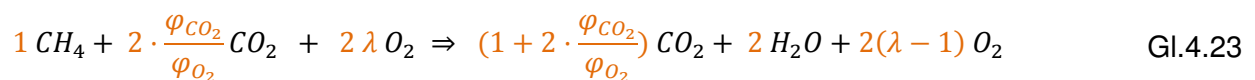
mit t_{2_An} ($^\circ C$) als *angenommene adiabate Verbrennungstemperatur* ergibt sich mit den entsprechenden Werten für $C_{mp_i} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}}$ für die adiabate Verbrennungstemperatur t_2 [$^\circ C$]:

$$t_2 = \frac{H_{H_2O} + H_{O_2} + H_{CO_2} + H_{CH_4} + H_U}{\sum_{i=1}^n C_{mp_i} \Big|_{0^\circ C}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_i}} \quad [^\circ C] \quad \text{Gl.4.22}$$

Der hierbei im ersten Schritt berechnete Wert für t_2 wird nun in einem neuen Rechenschritt als t_{2_An} gesetzt und damit eine neue adiabate Verbrennungstemperatur berechnet. Diese Iteration wird für die jeweiligen verschiedenen Sweep-Gas-Zusammensetzungen solange durchgeführt, bis die Differenz der Werte für t_2 und $t_{2_An} < 25^\circ C$ beträgt. Die Werte für die $100^\circ C$ -Schritte der C_{mp_i} -Werte wurden [51] entnommen, die Werte für die $50^\circ C$ -Schritte wurden linear interpoliert.

4.2.3 4-Punkt-Methode mit auskondensiertem Rauchgas als Sweep-Gas

Wenn es sich beim eingesetzten Sweep-Gas um auskondensiertes Rauchgas handelt, dann wird der Brennkammer zusätzlich zum Brennstoff CH_4 und zum Sauerstoff O_2 auch noch CO_2 zugeführt. Die Reaktionsgleichung der Verbrennung lautet somit:



Da auch hier das Verhältnis $\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } CH_4}$ dasselbe ist, beträgt auch hier der erforderliche Sauerstoffmassenstrom $\dot{m}_{O_2} = 0,08232 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$.

Für die Reaktionsprodukte und -edukte (Rauchgas) ergeben sich folgende Molanteile, die in Tabelle 4.3 angeführt sind.

Tabelle 4.3: Molanteile der Edukte und des Rauchgases (3)

Edukte	n	n _E	v	Rauchgas	n	n _{RG}	v
CH ₄	1	n _{CH₄}	$\frac{n_{CH_4}}{n_E}$	CO ₂	$1 + 2 \cdot \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}}$	n _{CO₂}	$\frac{n_{CO_2}}{n_{RG}}$
CO ₂	$2 \cdot \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}}$	n _{CO₂}	$\frac{n_{CO_2}}{n_E}$	H ₂ O	2	n _{H₂O}	$\frac{n_{H_2O}}{n_{RG}}$
O ₂	2,08	n _{O₂}	$\frac{n_{O_2}}{n_E}$	O ₂	0,08	n _{O₂}	$\frac{n_{O_2}}{n_{RG}}$

Die molare Rauchgasmasse ergibt sich zu:

$$M_{RG} = v_{RG_{CO_2}} \cdot M_{CO_2} + v_{RG_{H_2O}} \cdot M_{H_2O} + v_{RG_{O_2}} \cdot M_{O_2} \left(\frac{\text{kg } RG}{\text{kmol } RG} \right) \quad \text{Gl.4.24}$$

Mit dem molaren Brennstoffstrom \dot{M}_{CH_4} erhält man den molaren Rauchgasstrom

$$\dot{M}_{RG} = n_{RG} \cdot \dot{M}_{CH_4} \left(\frac{\text{kmol } RG}{\text{s}} \right) \quad \text{Gl.4.25}$$

und damit den Rauchgasmassenstrom im Falle der 4-Punkt-Methode mit auskondensiertem Rauchgas als Sweep-Gas:

$$\dot{m}_{RG} = \dot{M}_{RG} \cdot M_{RG} \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) \quad \text{Gl.4.26}$$

4.2.3.a.1 Adiabate Verbrennungstemperatur t_2

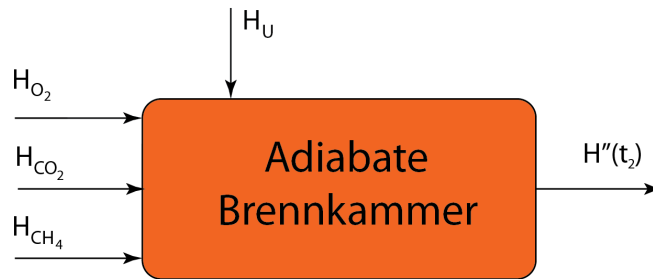


Abbildung 4.7: Vereinfachtes Modell der adiabaten Brennkammer für den Fall der 4-Punkt-Methode mit trockenem Rauchgas als Sweep-Gas

Die Energiebilanz über die Brennkammer, dargestellt in Abbildung 4.7, liefert:

$$H''(t_2) = H_{O_2} + H_{CO_2} + H_{CH_4} + H_U \quad \text{Gl.4.27}$$

mit $H_U = 808,5 \frac{MJ}{kmol}$ [51]. Sauerstoff und Kohlendioxid werden bei der jeweiligen Membranbetriebstemperatur t_{Mem} ($^{\circ}C$) und Brennstoff bei $t_{CH_4} = 20^{\circ}C$ zugeführt. Damit ergeben sich mit $C_{mp_{CH_4}}|_{0^{\circ}C}^{20^{\circ}C} = 34,61 \frac{kJ}{kmol K}$ [51] und den jeweiligen, von der Sweep-Gas-Zusammensetzung abhängigen Molenzahlen n_{E_i} :

$$H_{CO_2} = C_{mp_{CO_2}}|_{0^{\circ}C}^{t_{Mem}} \cdot t_{CO_2} \cdot n_{E_{CO_2}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.28}$$

$$H_{O_2} = C_{mp_{O_2}}|_{0^{\circ}C}^{t_{Mem}} \cdot t_{O_2} \cdot n_{E_{O_2}} \left(\frac{kJ}{kmol CH_4} \right) \quad \text{Gl.4.29}$$

und

$$H_{CH_4} = C_{mp_{CH_4}}|_{0^{\circ}C}^{20^{\circ}C} \cdot t_{CH_4} = 692,2 \frac{kJ}{kmol CH_4} \quad \text{Gl.4.30}$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}
 H''(t_2) &= t_2 \cdot \sum_{i=1}^n C_{mp_i} |_{0^\circ\text{C}}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_i} \\
 &= t_2 \cdot (C_{mp_{CO_2}} |_{0^\circ\text{C}}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_CO_2} + C_{mp_{H_2O}} |_{0^\circ\text{C}}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_H_2O} \\
 &\quad + C_{mp_{O_2}} |_{0^\circ\text{C}}^{t_{2_An}} \cdot n_{RG_O_2}) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Gl.4.31}$$

mit t_{2_An} ($^\circ\text{C}$) als *angenommene adiabate Verbrennungstemperatur* ergibt sich mit den entsprechenden Werten für $C_{mp_i} |_{0^\circ\text{C}}^{t_{2_An}}$ für die adiabate Verbrennungstemperatur t_2 ($^\circ\text{C}$):

$$t_2 = \frac{H_{O_2} + H_{CO_2} + H_{CH_4} + H_U}{\sum_{i=1}^n C_{mp_i} |_{0^\circ\text{C}}^{t_2} \cdot n_{RG_i}} \quad (^\circ\text{C})
 \tag{Gl.4.32}$$

Wieder wird der im ersten Schritt berechnete Wert für t_2 in einem neuem Rechenschritt als t_{2_An} gesetzt und damit eine neue adiabate Verbrennungstemperatur berechnet. Diese Iteration wird für die jeweiligen verschiedenen Sweep-Gas-Zusammensetzungen solange durchgeführt, bis die Differenz der Werte für t_2 und $t_{2_An} < 25^\circ\text{C}$ beträgt. Die Werte für die 100°C -Schritte der C_{mp_i} -Werte wurden [51] entnommen, die Werte für die 50°C -Schritte wurden linear interpoliert.

4.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden nun die Diagramme für die berechneten Werte der adiabaten Verbrennungstemperatur und des Rauchgasmassenstromes in Abhängigkeit des Volumsanteils von Sauerstoff im Sweep-Gas φ_{O_2} einmal für trockenes und einmal für feuchtes Rauchgas als Sweep-Gas diskutiert. Diese zwei Berechnungen wurden für jede in dieser Arbeit auftretende Membranenbetriebstemperatur t_{mem} durchgeführt. Dabei beträgt der maximale Wert für den Sauerstoffvolumsanteil $\varphi_{O_2} = 0,21$, da die untersuchten Membranen zwar weit von diesem Wert entfernt sind, aber durch etwaige Verdichtungen des Feed-Gases durchaus höhere Sauerstoffkonzentrationen im Sweep-Gas realisierbar sind. Dies ist so, da ein Sauerstofffluss durch die Membranen, wie in Kap.2 ausführlich erklärt, erst dann zustande kommt, sobald ein Sauerstoffpartialdruckgefälle über die Membrane vorliegt. Will man also eine Sauerstoffkonzentration im Sweep-Gas erhalten, die über $\varphi_{O_2} = 0,21$ liegt, so muss man folglich den Feed-Strom verdichten.

Grundlage für die Berechnungen der Werte für trockenes Rauchgas waren Werte für die Volumenanteile von Kohlendioxid φ_{CO_2} und Sauerstoff φ_{O_2} . Die Werte für φ_{O_2} wurden in 0,005-Schritten gewählt, für den Wert von φ_{CO_2} ergibt sich:

$$\varphi_{CO_2} = 1 - \varphi_{O_2} \quad \text{Gl.4.33}$$

Für jeden 0,005-Schritt für φ_{O_2} wurden die Berechnungen wie sie in Kap.4.2 ausgeführt sind durchgeführt.

Für die Berechnungen, die für feuchtes Rauchgas durchgeführt wurden, waren Werte für die Volumenanteile von Kohlendioxid φ_{CO_2} , Sauerstoff φ_{O_2} und Wasser φ_{H_2O} notwendig. Dabei wurden wieder Werte für φ_{O_2} in 0,005-Schritten gewählt. Für die Werte für φ_{H_2O} wurden aus den Berechnungen für trockenes Rauchgas bei der gleichen Temperatur die Werte der Molanteile des Produkts der Reaktionsgleichung beim jeweiligen Wert für φ_{O_2} herangezogen. Für den Wert für φ_{CO_2} gilt dann letztlich:

$$\varphi_{CO_2} = 1 - \varphi_{H_2O} - \varphi_{O_2} \quad \text{Gl.4.34}$$

Für die Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur t_2 sowie des Rauchgasmassenstromes \dot{m}_{RG} wurden folgende Annahmen getroffen:

- Vollständige Reaktion der Edukte zu Produkten (auch bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen)
- Temperaturniveau des Sauerstoffs und Rauchgases (und Wasserdampf im Falle des feuchten Rauchgases) bei Einbringen in die Brennkammer entspricht der Membranbetriebstemperatur t_{mem}
- Brennstoff wird bei Umgebungstemperatur in die Brennkammer eingebracht

Die Diagramme für alle auftretenden Temperaturen (1000°C, 950°C, 925°C, 900°C, 850°C, 800°C und 750°C) für den Rauchgasmassenstrom und die adiabate Verbrennungstemperatur sind dem Anhang beigefügt. Im Folgenden werden die Diagramme für 1000°C diskutiert:

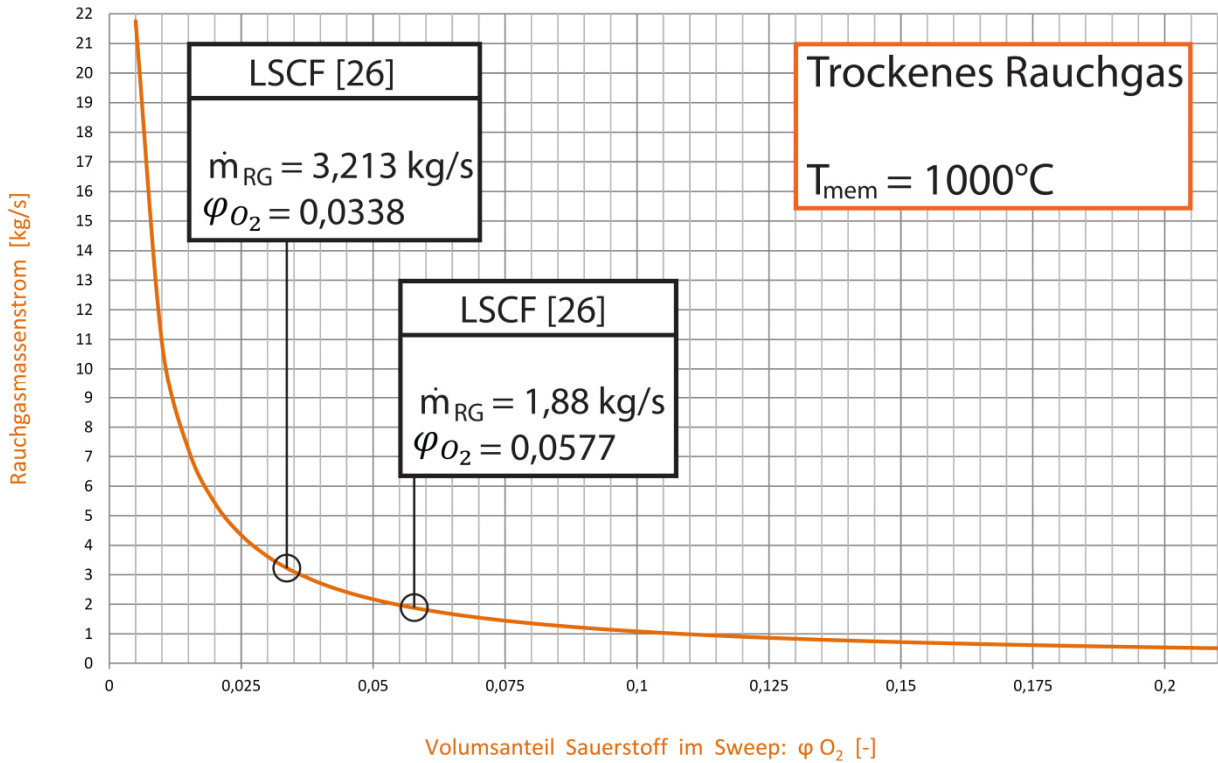


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Rauchgasmassenstromes vom Volumsanteil des Sauerstoffs im trockenen Sweep-Gas

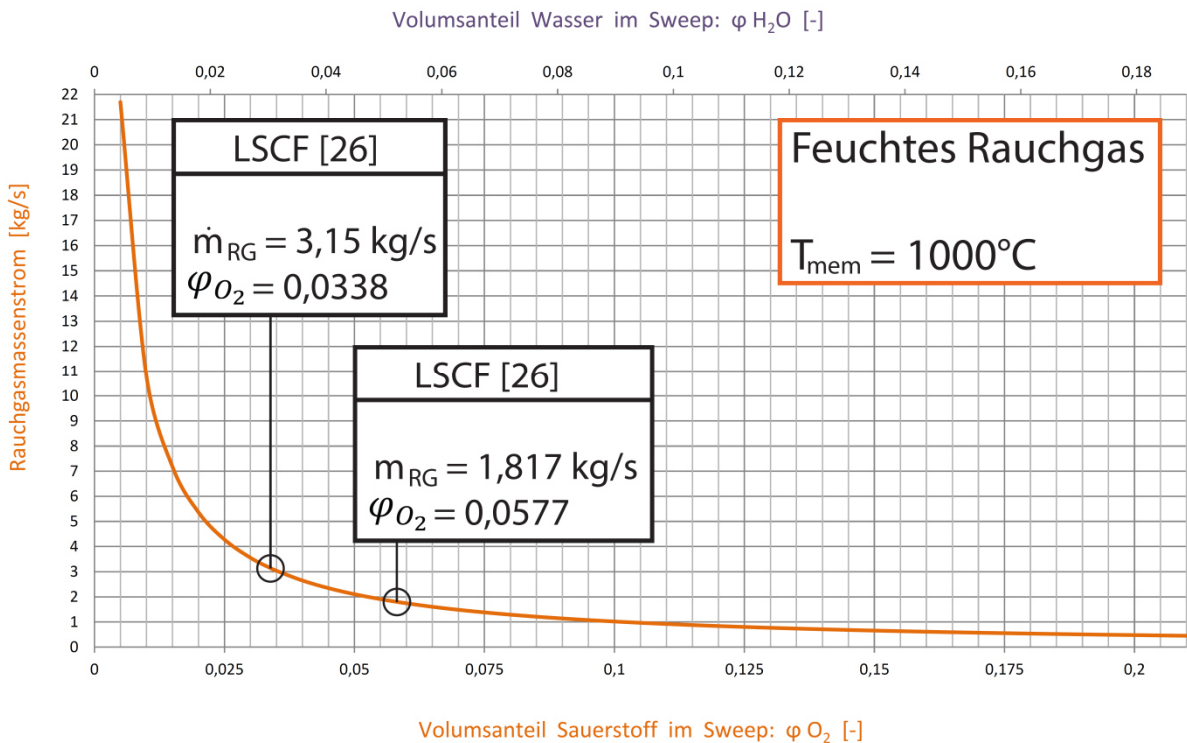


Abbildung 4.9: Abhängigkeit des Rauchgasmassenstromes vom Volumsanteil des Sauerstoffs und des Wasserdampf im feuchten Sweep-Gas

In Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 sind die Rauchgasmassenströme für eine LSCF-Membrane [26] in Abhängigkeit des Volumsanteils von Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Wasserdampf im Sweep-Gas φ_{O_2} einmal für trockenes und einmal für feuchtes Rauchgas dargestellt, betrieben bei 1000°C.

In den Kurven sind die jeweiligen Betriebspunkte der LSCF-Membrane [26] eingetragen, wobei die jeweiligen Werte für φ_{O_2} aus den in Kap.3 durchgeführten Berechnungen stammen.

Die Verläufe des Rauchgasmassenstromes beider Diagramme zeigen einen Verlauf einer Hyperbelfunktion. Mit zunehmendem Volumsanteil von O_2 bzw. von O_2 und H_2O im Falle des feuchten Rauchgases (= abnehmendem Volumsanteil von CO_2 im Rauchgas) sinkt die Rauchgasmasse, da die molare Masse von CO_2 größer ist als die von O_2 ($M_{CO_2} = 44 \frac{kg}{kmol}$ und $M_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol}$). Die Rauchgasmassenströme sind im Falle des trockenen Rauchgases etwas größer, da bei den Berechnungen für das feuchte Rauchgas ein Teil des Kohlendioxids durch den leichteren Wasserdampf ersetzt wurde ($M_{H_2O} = 18 \frac{kg}{kmol}$).

Das Entstehen der Hyperbelform soll anhand des trockenen Rauchgases erläutert werden. Man kann Gl.4.25 für den Rauchgasmassenstrom auch folgendermaßen anschreiben:

$$\dot{m}_{RG} = \dot{M}_{RG} \cdot M_{RG} = n_{RG} \cdot \dot{M}_{CH_4} \cdot \frac{1}{n_{RG}} \cdot (n_{CO_2} M_{CO_2} + n_{H_2O} M_{H_2O} + n_{O_2} M_{O_2}) \quad \text{Gl.4.35}$$

Mit den Volumsanteilen von Sauerstoff und Kohlendioxid ergibt sich ähnlich den in Kap.4.3 angewandten Berechnungen folgende Form für den Rauchgasmassenstrom:

$$\dot{m}_{RG} = \dot{M}_{CH_4} \cdot \left(\left(1 + 2 \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}} \right) M_{CO_2} + 2 M_{H_2O} + 0,08 M_{O_2} \right) \left(\frac{kg}{s} \right) \quad \text{Gl.4.36}$$

Mit steigender Sauerstoffkonzentration wird der Beitrag des CO_2 zum Rauchgasmassenstrom verringert. Der dafür verantwortliche orange dargestellte Ausdruck der Gl.4.36 kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$1 + 2 \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{O_2}} = 1 + 2 \frac{1 - \varphi_{O_2}}{\varphi_{O_2}} = 1 + 2 \left(\frac{1}{\varphi_{O_2}} - 1 \right) = 0,5 + \frac{2}{\varphi_{O_2}} \quad \text{Gl.4.37}$$

was einer hyperbolischen Funktion entspricht.

Die in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 dargestellten Verläufe der adiabaten Verbrennungstemperatur über den Volumsanteil von O_2 bzw. O_2 und H_2O zeigen einen

näherungsweise linearen Anstieg der Temperatur mit zunehmendem Volumsanteil von O₂ bzw. von O₂ und H₂O im Falle des feuchten Rauchgases (mit abnehmendem Kohlendioxidgehalt), wobei die Temperaturen bei Vorhandensein von Wasserdampf etwas höher sind. Das Temperaturniveau von 1000°C, bei welchem das Rauchgas-Sauerstoff-(Wasserdampf)-Gemisch der Brennkammer zugeführt wird, erklärt den recht hohen Startwert für die adiabate Verbrennungstemperatur von über 1000°C im Falle des trockenen als auch des feuchten Rauchgases beim verschwindend kleinen Wert für die Sauerstoffkonzentration φ_{O_2} von 0,005.

Am Beispiel der Berechnung mit trockenem Rauchgas werden diese beiden Feststellungen nun erläutert.

Die Gleichung zur Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$t_2 = \frac{H_{O_2} + H_{CO_2} + H_{CH_4} + H_U}{\sum_{i=1}^n C_{mp_i}|_{0^\circ C}^{t_2} \cdot n_{RG_i}}$$

Gl.4.38

$$= \frac{H_U + H_{CH_4} + C_{mp_{CO_2}}|_{0^\circ C}^{t_{CO_2}} \cdot t_{CO_2} \cdot n_{E_{CO_2}} + C_{mp_{H_2O}}|_{0^\circ C}^{t_{O_2}} \cdot t_{O_2} \cdot n_{E_{O_2}}}{C_{mp_{CO_2}}|_{0^\circ C}^{t_2^{An}} \cdot n_{RG_{CO_2}} + C_{mp_{H_2O}}|_{0^\circ C}^{t_2^{An}} \cdot n_{RG_{H_2O}} + C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^{t_2^{An}} \cdot n_{RG_{O_2}}} \quad (^\circ C)$$

Generell gilt: $C_{mp_{CO_2}}|_{0^\circ C}^t > C_{mp_{H_2O}}|_{0^\circ C}^t > C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^t$

Wird nun der Sauerstoffanteil φ_{O_2} erhöht, so sinken die Werte für $n_{E/RG_{CO_2}}$. Das hat zur Folge, dass sowohl der Zähler als auch der Nenner von Gl.4.37 verkleinert werden, da $C_{mp_{CO_2}}|_{0^\circ C}^t > C_{mp_{O_2}}|_{0^\circ C}^t$. Da jedoch im Nenner die Werte für die mittleren molaren Wärmekapazitäten ($C_{mp_i}|_{0^\circ C}^t$) im allgemeinen bei höheren Temperaturen vorliegen als jene im Zähler ist auch ihr Wert höher, was dazu führt dass der Wert für t_2 mit zunehmender O₂-Konzentration steigt.

Wie auch schon im Kap.3 bei der Diskussion der Ergebnisse der Massen- und Energiebilanzen erwähnt, sind die sich für die untersuchten Membranen ergebenden Sauerstoffkonzentrationen nicht geeignet um einer Verbrennung zugeführt zu werden. Die hier präsentierten Ergebnisse sind durch theoretische Berechnungen zustande gekommen. Dass, wie in den präsentierten Diagrammen angenommen, bei einem Sauerstoffvolumsanteil von 0,0338 tatsächlich eine Verbrennung zustande kommt und sich dadurch Werte für den Rauchgasmassenstrom und adiabate Verbrennungstemperatur ergeben, ist auszuschließen. Vielmehr verdeutlichen die Eintragungen der Betriebspunkte der hier angeführten LSCF-Membrane [26], dass die Untersuchungen im Labormaßstab, denen die verwendeten Daten entspringen, andere Ziele verfolgen als jene, Membranen zur Sauerstoffbereitstellung für einen Verbrennungsvorgang zu nutzen.

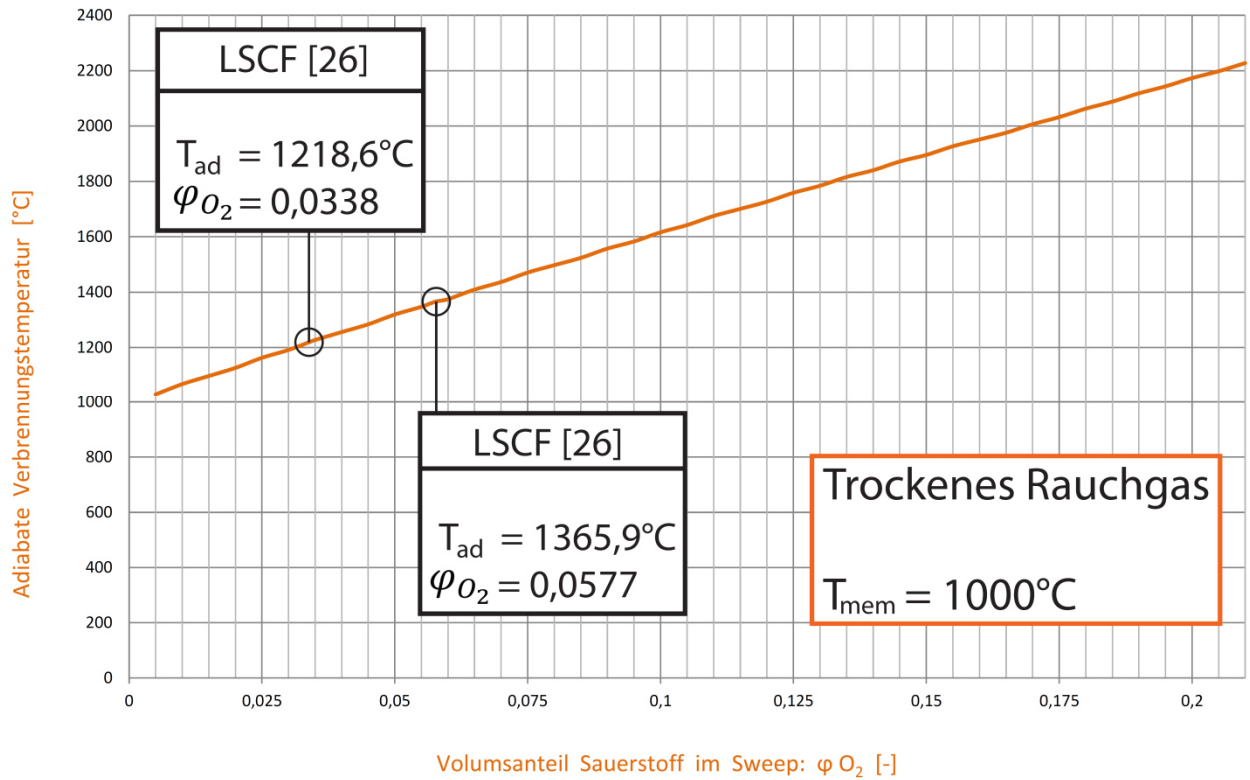


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der adiabaten Verbrennungstemperatur vom Volumsanteil des Sauerstoffs im trockenen Sweep-Gas

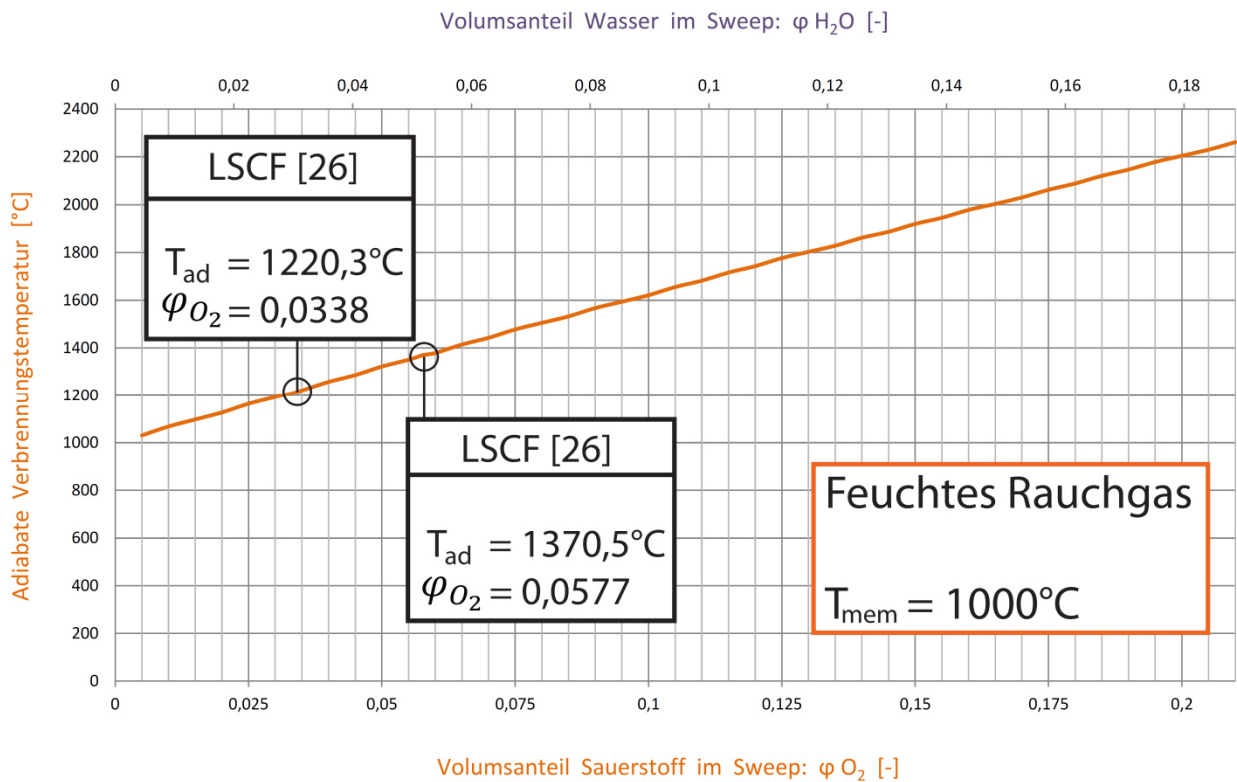


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der adiabaten Verbrennungstemperatur vom Volumsanteil des Sauerstoffs und des Wasserdampfes im feuchten Sweep-Gas

5 PRÜFSTANDSAUFBAU

Die Durchführung der Energiebilanzen für die verschiedenen Membranensysteme hat gezeigt, dass viele der Membranen leider völlig ungeeignet für einen möglichen industriellen Einsatz sind. Teilweise rührt diese Untauglichkeit daher, dass der Durchfluss so niedrig ist, dass einerseits für die Sauerstoffversorgung des Industrieofens viel zu große Flächen gebraucht werden (Bsp: $> 700 \text{ m}^2$ bei $j_{O_2} = 0,5 \frac{\text{Nml}}{\text{cm}^2 \text{min}}$ für die LSCF-Membrane [26]), andererseits ein niedriger Durchfluss zumeist mit einem sehr niedrigen SR-Wert einhergeht, was wiederum einen hohen Feed-Strom bedingt. Und ein hoher Feed-Strom schlägt sich negativ auf den Energieaufwand aus. Teilweise ist die Nichteignung mancher Membranen darin begründet, dass diese ihren auf den ersten Blick positiv anmutenden hohen Durchfluss erst bei sehr hohen Temperaturen oder elektrischen Leistungen erreichen.

Jedoch waren auch Membranen dabei, welche sich im ersten Schritt als durchaus geeignet erwiesen haben, den Energieverbrauch kryogener Anlagen zu unterbieten.

In diesem Kapitel wurde ein Prüfstand sowohl für planare als auch tubuläre Membranen, betrieben in der 3- oder 4-Punkt-Methode, entwickelt, welcher im Labor des Instituts, unter Berücksichtigung der dort vorhandenen Gegebenheiten, zum Einsatz kommen soll. Die planaren als auch tubulären Membranen beinhaltenden Gehäuse wurden so dimensioniert, dass sie sowohl im Hochtemperaturofen des Instituts Platz finden, als auch Membranen fassen können, welche eine Fläche von 100 cm^2 aufweisen.

Damit soll ermöglicht werden, dass man für verschiedene Membranen, respektive Membranmaterialien, welche man aufgrund der Ergebnisse der Massen- und Energiebilanz ausgewählt hat, im nächsten Schritt selbst Daten sammeln kann. Dies ist besonders wichtig, da die in der Literatur zu findenden Experimente einerseits an vergleichsweise winzigen Membranen durchgeführt wurden, und andererseits das Hauptaugenmerk bei der Wahl der Randbedingungen für eben diese Experimente darauf gelegt wurde, einen möglichst hohen Durchfluss j_{O_2} zu erzielen und diese Randbedingungen von den Bedingungen, die ein im besten Falle großindustrieller Einsatz der jeweiligen Membranen vorgibt, sehr stark abweichen.

Die Erprobung von Membranen, welche eine Fläche von 100 cm^2 aufweisen, gibt weiters Aufschlüsse darauf, wie sich verschiedene Eigenschaften dieser großen Membranen im Betrieb im Vergleich zu den sehr kleinen Flächen im cm^2 -Bereich ändern. Es erlaubt zusätzlich eine erste Abschätzung, inwiefern sich bei einem Scale-Up von den der Literatur entnommenen Membranen im cm^2 -Bereich, die idealisierte, lineare Hochrechnung verschiedenster Werte auf größere Flächen von der Realität unterscheidet.

Zuletzt ermöglicht das für die verschiedenen Versuche zu verwendende Gaslager zusammen mit der Gasregelstrecke verschiedenste Zusammensetzungen des Sweep-Gases zu erproben

und somit Einflüsse wie CO_2 im/als Sweep-Gas oder Anteile von Wasser im Sweep-Gas herauszuarbeiten.

Manche Teile des Teststandes wurden aus einer erst kürzlich fertiggestellten Masterarbeit [53], in welcher ein Versuchsaufbau zur Untersuchung von Brennstoffzellen konzipiert wurde, übernommen, da manche der Anforderungen für den Membranenprüfstand dieselben waren.

Der für die Erprobung verschiedener Membranen konzipierte Prüfstand ist so aufgebaut, wie in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zu erkennen ist. Er besteht aus 6 Komponenten:

- A - Gaslager
- B - Gasregelstrecke
- C - Dampferzeuger
- D - Gasanalyseeinheit
- E - Vakuumpumpe (nur im 3-Punkt-Betrieb)
- F - Membranenprüfstand (Hochtemperaturofen mit Steuerungsanlage und Membranengehäuse mit Membrane)

Über die Gasregelstrecke (B) werden die verschiedenen Gase, die vom Gaslager (A) durch Rohrleitungen in das Membranenlabor führen, zusammengemischt und als Feed- und Sweep-Gas dem Membranenprüfstand (F) zugeführt, welcher von einem Hochtemperaturofen der Firma FuelCon umgeben ist [53]. Für den Fall, dass CO_2 als Sweep-Gas eingesetzt wird, besteht die Möglichkeit mithilfe des Dampferzeugers (C) den Sweep-Strom zu befeuchten, um somit feuchte Rauchgasbedingungen zu simulieren.

Um die Zusammensetzung des Feed/Sweep-Gases vor und nach der Überströmung der Membrane kontrollieren zu können, führt von jeder dieser Leitungen jeweils ein Anschluss zur Gasanalyseeinheit (D), welche über eine Kombination von Drei-Wege-Ventilen die Zusammensetzung eines dieser Gase bestimmen kann. Nachdem das Feed- und Sweep-Gas die Membrane passiert haben, gelangen sie in den Kamin bzw. werden sie abgesaugt.

Im Falle des Betriebs in der 3-Punkt-Methode wird zum Erzeugen des benötigten Unterdrucks eine Vakuumpumpe (E) installiert. Die Zuleitungen zur Sweep-Seite sowie das entsprechende Drei-Wege-Ventil mit Anschluss zur Gasanalyseeinheit (D) entfallen bei dieser Betriebsart.

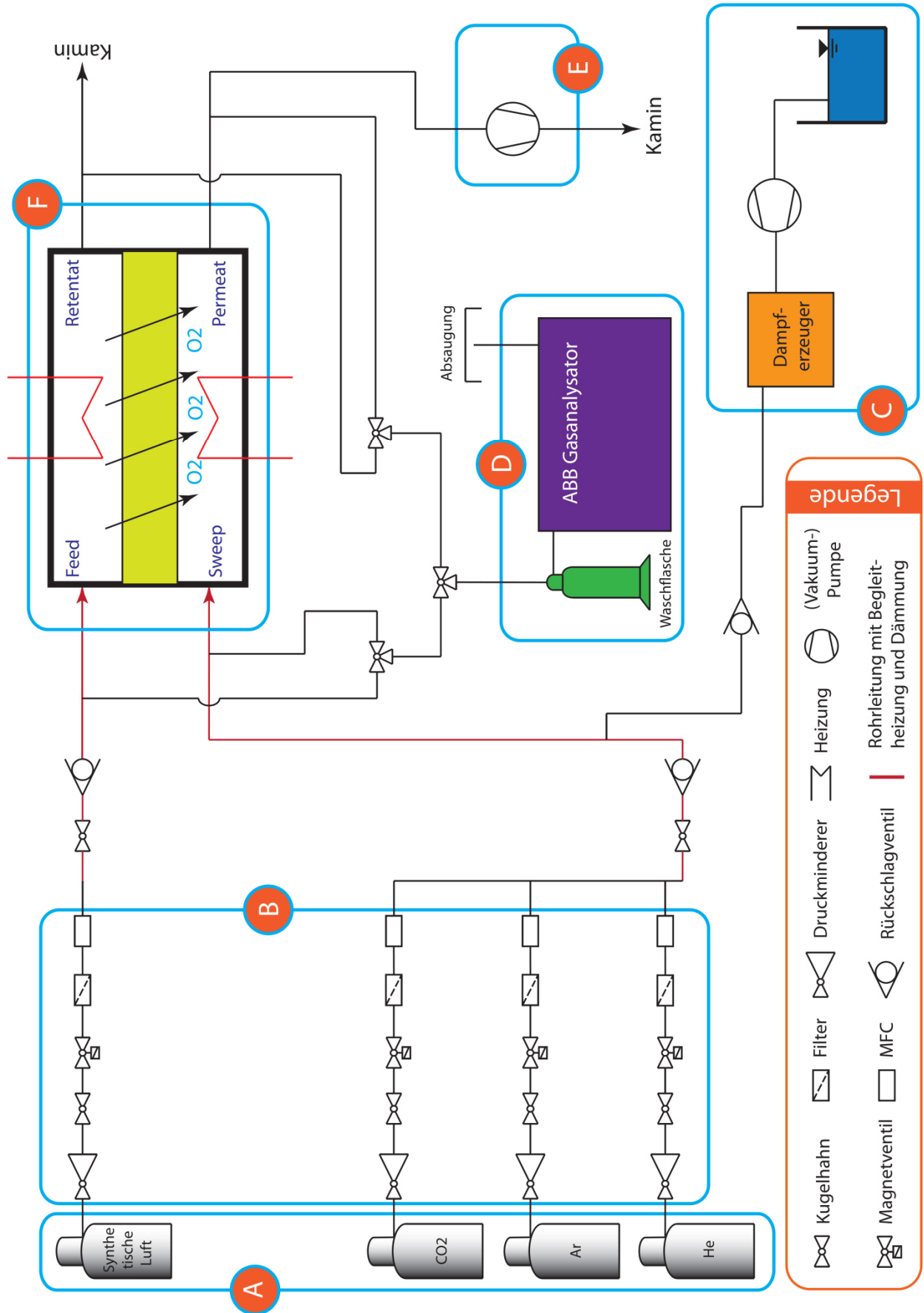


Abbildung 5.1: Geplanter Membranenprüfstand des Instituts

5.1 Gaslager (A)

Die Gasversorgung für die Membranentests geschieht über die Gasflaschen eines Gaslagers im Freien. Sie bilden das zentrale Gaslager des Instituts für Wärmetechnik. Von diesem Gaslager aus führen metallische Leitungen zum Membranenteststand. Um den jeweils gewünschten Druck einzustellen, sind stufenlos regelbare Druckminderer eingebaut.

Sollte der Fall eintreten, dass es zum Stromausfall oder zum Auslösen des Gasalarms kommt, werden die Magnetventile automatisch geschlossen. Einzig die Stickstoff-Leitung bleibt geöffnet, damit ein Durchspülen der Rohrleitungen ermöglicht werden kann.

Sowohl die Magnetventile als auch die Volumenstromregler (MFCs) können über die zentrale Steuereinheit des Teststandes geregelt werden [53].

5.2 Gasregelstrecke (B)

Die in Abbildung 5.2 dargestellte Gasregelstrecke besteht aus Kugelhähnen (i), stromlos geschlossenen Magnetventilen (ii), Filtern (iii) und Massenstromreglern (MFCs) (iv) [53].

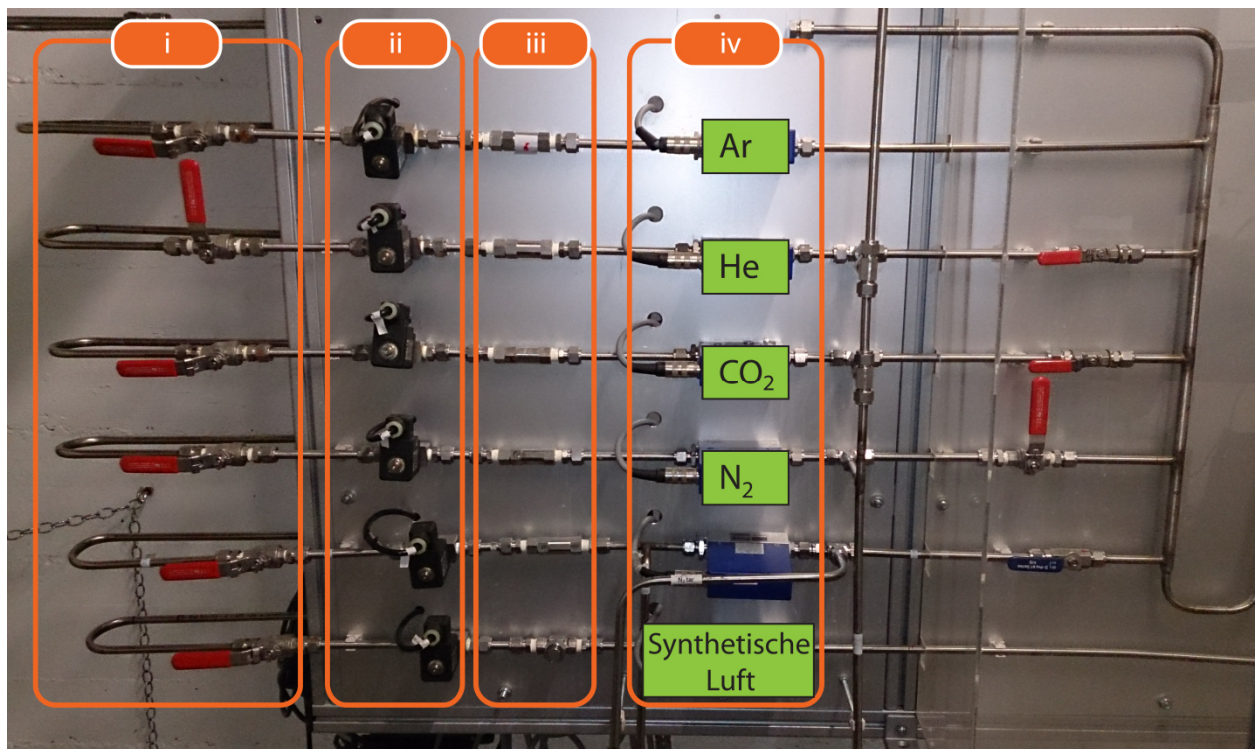


Abbildung 5.2: Gasregelstrecke des Prüfstandes [53]

Die Volumenströme der jeweiligen Gase werden über die Massenstromregler eingestellt, welche über die Steuerung regelbar sind. Die Leitung mit synthetischer Luft gelangt zur Feed-

Seite der Membrane. Die Leitungen der Gase Argon, Helium und Kohlendioxid werden zu einer Sammelleitung zusammengeführt. Dieser Sammelleitung kann, bevor sie zur Sweep-Seite der Membrane geführt wird, noch zusätzlich Dampf aus dem Dampferzeuger beigemischt werden.

5.3 Dampferzeuger (C)

Um den Kohlendioxid-Strom befeuchten zu können, um damit einen feuchten Rauchgasstrom zu simulieren, wird an die Sammelleitung der Helium-, Argon- und CO₂-Leitung ein Dampferzeuger zugeschaltet. Für die mengenmäßige Auslegung wurden die Daten der CO₂-neutralen 60CGO–40BSCF-Membrane [13] gewählt. Umgerechnet auf 100 cm² ergibt sich ein notwendiger, sweep-seitiger CO₂-Massenstrom (STP) von $3,28 \frac{kg}{h}$. Mit einem relativ hoch angenommenen Volumsanteil von Wasserdampf im Sweepstrom von $\varphi_{H_2O} = 0,188$ ergibt sich nach Umrechnung ein Massenanteil von Wasserdampf im Sweep-Gas von $\mu_{H_2O} = 0,144$. Der damit benötigte Massenstrom für Wasserdampf beträgt $0,47 \frac{kg}{h}$. Dieser Wert bildet die absolute Obergrenze für die Wahl eines geeigneten Dampferzeugers. Das Datenblatt eines für diese Zwecke in Frage kommenden Dampferzeugers ist dem Anhang beigefügt.

5.4 Gasanalyseeinheit (D)

Damit man die Zusammensetzungen der Gase vor und hinter der Membrane bestimmen kann, wird der Gasanalysator "ABB Advance Optima" verwendet, der über entsprechende Drei-Wege-Ventile versorgt werden kann. In Tabelle 5.1 sind die Hauptkomponenten des Analysators zusammengefasst [53]:

Tabelle 5.1: Komponenten des Gasanalysators "ABB Advance Optima" [53]

Kühlung und Kondensatfalle		
Pumpe		
Detektoren	Thermische Leitfähigkeit (TCD) (Bezeichnung: Caldos 27, zukaufen)	Ar, He
	Nicht dispersiver infraroter Detektor (NDIR) (Bezeichnung: Uras 14)	CO ₂
	Elektrochemische Zelle	O ₂

In einer dem Analysator vorgeschalteten Waschflasche fällt der Großteil des Kondensats des durch die Pumpe angesaugten Volumenstroms aus (Volumenstrom ist regelbar). Die empfindlichen Messeinrichtungen werden durch die Kondensatfalle geschützt, welche das Eindringen von Feuchtigkeit in den Analysator verhindert. Am Eintritt wird das Gas auf eine Temperatur von 1,5°C gekühlt, damit in den internen Leitungen und Detektoren des Gasanalysators kein Wasserdampf auskondensieren kann.

Die Messung wird mithilfe der in Serie geschalteten Detektoren kontinuierlich betrieben. Es ist darauf zu achten, Druckstöße zu vermeiden, da diese die Membrane der Analyseeinheit schädigen können [53].

5.5 Vakuumpumpe (E)

Für die Auswahl der Pumpe wurden die Daten des Moduls des Fraunhofer Instituts aus Kap.2.5.1 herangezogen. Als Membranenfläche wurde 100 cm² angenommen. Damit ergeben sich mit einem gemittelten Durchfluss von $j_{O_2} = 0,75 \frac{Nml}{cm^2min}$ ein abzutransportierendes Volumen von $0,0045 \frac{Nm^3}{h}$ bzw $4,5 \frac{Nl}{h}$.

Weiters wird eine Verträglichkeit der Pumpe für reinen, heißen Sauerstoff gefordert, was eine trockenlaufende Vakuumpumpe erfordert, bei der nicht die Gefahr der Zündung des Öls besteht.

An dem Modul des Fraunhofer Instituts angelehnt sollte ein Druckbereich einstellbar sein, der zwischen 80 und 150 mbar liegt. Damit erreicht man mit einem unverdichteten Feed-Strom ($p_{O_2} = 0,21$) ein Druckverhältnis von $\pi = 1,4$ bis 2,625.

Im Anhang befindet sich das Datenblatt einer Vakuumpumpe, welche die genannten Anforderungen erfüllt.

5.6 Membranenprüfstand (F)

Der Membranenprüfstand besteht aus einem Hochtemperaturofen mit Steuerungsanlage, in welchem sich die Membrane fassende Membranengehäuse befindet. In Abbildung 5.3 ist der Membranenprüfstand, bestehend aus der Absaugung (1), dem Touch Panel und dem Steuerungssystem (2) und dem Hochtemperaturofen (3), dargestellt.

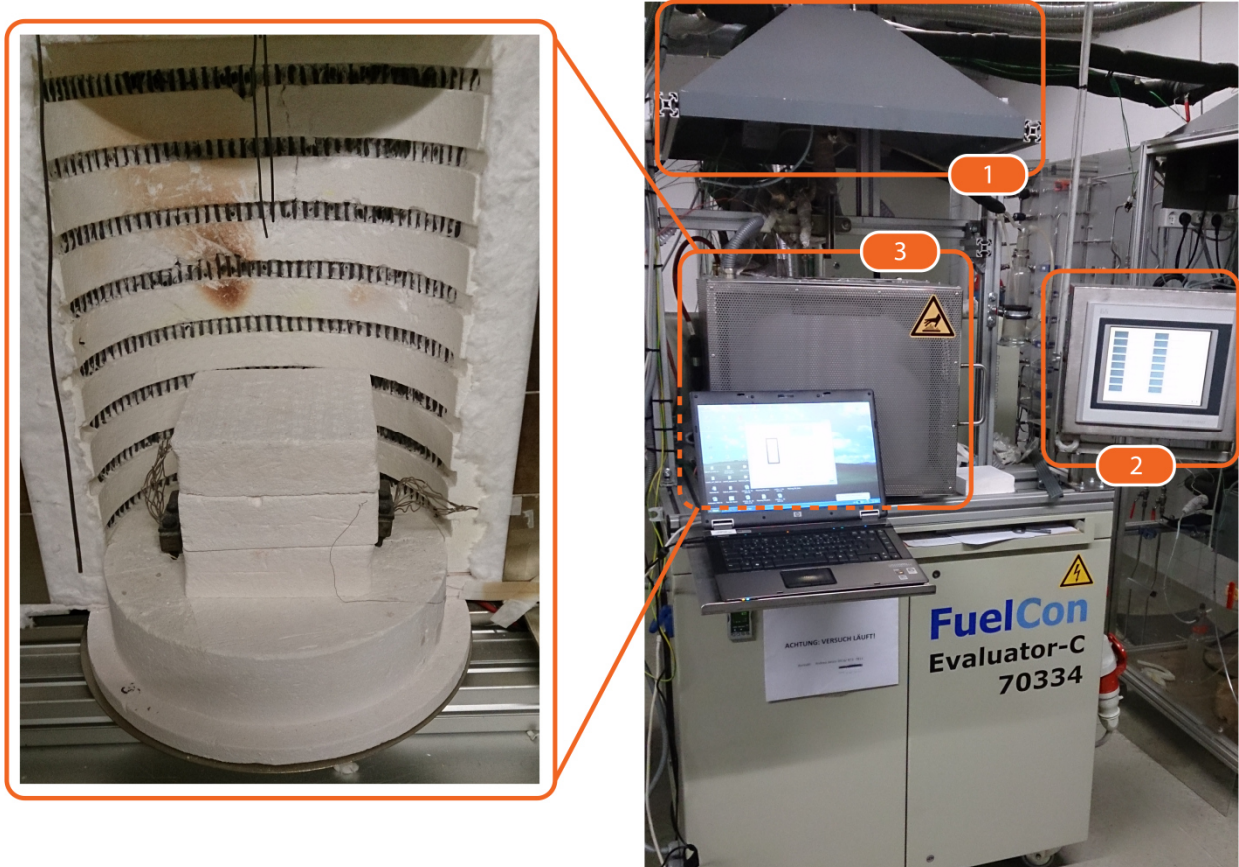


Abbildung 5.3: Membranenprüfstand (rechts) mit Hochtemperaturofen (links) [53]

5.6.1 Hochtemperaturofen

Im Hochtemperaturofen soll das Membranengehäuse Platz finden. Um das Membranengehäuse und die Membrane aufzuheizen, sind in das kreisförmige Ofengehäuse in gleichmäßigem Abstand Heizelemente eingebettet. Da die Membranen im Allgemeinen sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen reagieren, kann die Aufheiz- und Abkühlrate über die Steuerung eingestellt werden, wobei die maximale Aufheizrate 1 K/min beträgt. Um einen Bruch der Membrane zu vermeiden, kann eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Membrane bzw. Membranengehäuse und Ofen eingestellt werden. Die Temperatur der Membrane und des Membranengehäuses wird mithilfe von Thermoelementen an unterschiedlichen Positionen gemessen.

Eine unterbrechungsfreie Stromversorgung sorgt im Falle eines Stromausfalls dafür, dass es zu keiner zu schnellen Abkühlung kommt [53].

5.6.2 Steuerungssystem Bernecker & Rainer X20

Die Steuerung ist entweder über einen PC oder ein Touchscreen (*Power Panel 400*) bedienbar. Es gibt eine Vielzahl von Einstellmöglichkeiten sowie Visualisierungen der momentanen Datenaufzeichnung. Unter anderem sind folgende Parameter einstellbar [53]:

- Ofentemperatur, Aufheizrate
- Volumenströme der Gase
- Grenzwerte für Aufheizgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz zwischen Membrane bzw. Membranengehäuse und Ofen

Je nachdem, in welcher Betriebsart die Membranen getestet werden und je nachdem, welche Membranengeometrie verwendet wird, ergeben sich folgende sechs Fälle:

- Planare Membranen betrieben in der 3-Punkt-Methode
- Planare Membranen betrieben in der 4-Punkt-Methode
- Tubuläre Membranen betrieben in der 3-Punkt-Methode
- Tubuläre Membranen betrieben in der 4-Punkt-Methode
- Einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 3-Punkt-Methode
- Einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 4-Punkt-Methode

Für jede dieser drei verschiedenen Geometrien wurden Gehäuse konzipiert, welche einerseits die Membranen fassen können und die es andererseits ermöglichen, die Zu- und Abströme zur Membrane so anzuschließen, dass ein Betrieb sowohl in der 3- als auch in der 4-Punkt-Methode möglich ist. Damit lassen sich Membranen in den sechs oben genannten Fällen betreiben bzw. testen.

Membranen sollten im Allgemeinen auf Druck und Metalle auf Zug belastet werden, da ihre mechanische Belastbarkeit in diesen Fällen höher ist als im umgekehrten Fall. Daher ist bei der Wahl des geeigneten Werkstoffes für die Herstellung des Gehäuses darauf zu achten, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Membrane und Gehäuse zusammenpassen. Das bedeutet, dass je nachdem, wie sich Membrane und beispielsweise ein Stahlrohr zueinander befinden, die Ausdehnungskoeffizienten so sein sollten, dass einerseits bei hohen Temperaturen die Dichtheit gewährleistet wird und andererseits sich die gewünschten Spannungsverteilungen einstellen können. In Tabelle 5.2 sind einige Ausdehnungskoeffizienten (Einheit ist $[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$) von hochwarmfesten Stählen und drei Membranenwerkstoffen angegeben. Die farbliche Unterlegung von einzelnen Feldern soll auf eine mögliche Materialpaarung hinweisen [54]. Im Anhang sind noch weitere, der Literatur entnommene Ausdehnungskoeffizienten von Membranen beigelegt.

Tabelle 5.2: Mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten von hochwarmfesten Stählen und Membranwerkstoffen [54]

Bezeichnung	W.-Nr.	T _{Arbeit}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei T									
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Nicrofer 7520	2.4951	1100	10,8		13,3		14,3		15,4		17,1	
Nicrofer 6023HT	2.4851	1050	13,8	14,4	14,6	14,8	15,1	15,7	16,3	16,7	17,2	17,7
Nicrofer 6025HT	2.4633	1200	11,9	13,5	14,0	14,5	14,7	14,9	15,7	16,6	17,1	17,5
Nicrofer 3220H	1.4958	950	14,4		15,8		16,6		17,4		18,2	
Cronifer 1525Ti	1.4890	1000	16,6	16,8		17,0		17,5				
X10NiCrAlTi32-20	1.4876	1100				16,0				17,5		18,5
Nicrofer 3718So	1.4862	1000	15,0		15,9		16,5		17,5		18,5	
X12CrNi25-21	1.4845	1050				17,0				18,0		19,0
X15CrNiSi 25 20	1.4841	1150		15,5		17,0		17,5		18,0		19,0
X15CrNiSi 20 12	1.4828	1000		16,5		17,5		18		18,5		19,5
X20CrNiSi25-4	1.4821	1100				13,5				14,5		15
Fecralloy	1.4767	1300	10,6	11,3		12,3		13		13,8		14,8
Aluchrom 0	1.4765	1350		11,0		12,0		13,0		14,0		15,0
X10CrAl24	1.4762	1150				11,5				12,5		13,5
X18CrN28	1.4749	1100				11,0				12,5		14,0
X10CrAl18	1.4742	1000		10,5		11,5		12,0		12,5		13,5
Aluchrom W	1.4725	1050		11,0		12,0		13,0		14,0		15,0
BSCF5582			14,0	13,6	12,7	12,6	13,7	15,8	16,9	17,7	18,5	18,8
CSFM5528			8,7	10,3	11,2	11,9	12,5	13,1	13,6	14,3	15,2	16,1
L2N			10,6	11,9	12,4	12,7	12,9	13,0	13,0	13,1	13,2	13,4

Alle drei Membranengeometrien wurden so dimensioniert, dass sie eine Fläche von 100 cm² aufweisen (Dichtflächen nicht berücksichtigt). Die drei Gehäuse wurden mithilfe eines 3D-CAD-Programms (CATIA P3 V5R16) konstruiert und werden nun in weiterer Folge vorgestellt.

5.6.3 Planare Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode

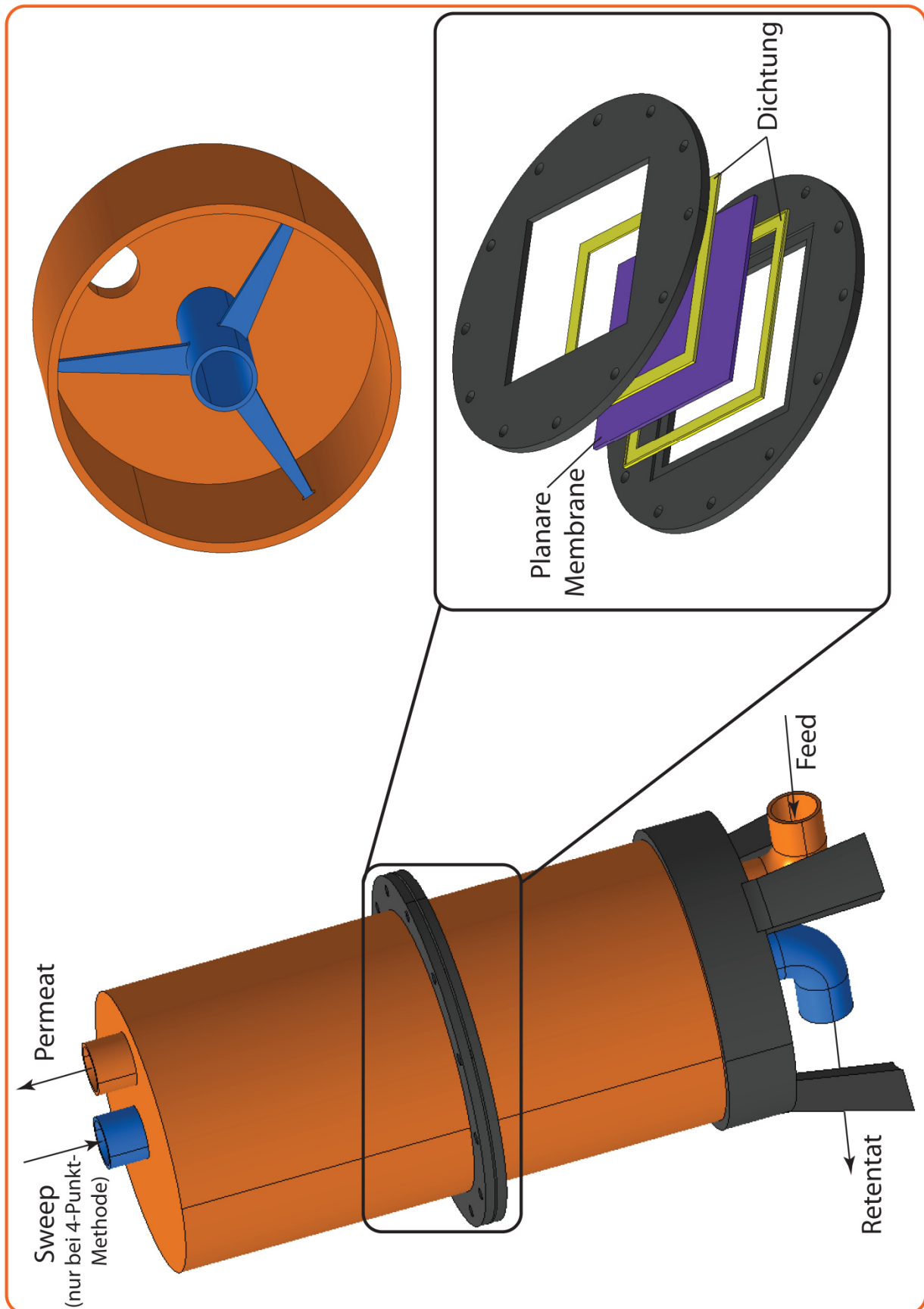


Abbildung 5.4: Gehäuse für planare Membranen

Das in Abbildung 5.4 dargestellte Gehäuse besteht im Wesentlichen aus drei Teilen:

- Dem oberen Gehäuse mit den Anschlüssen für Sweep-Gas und Permeat
- Dem unteren Gehäuse mit den Anschlüssen für Feed-Gas und Retentat
- Zwei Scheiben, in welchen die Membrane eingebettet ist

Die Wege der Stoffströme sowie die wichtigsten Maße sind zur Verdeutlichung auf der nächsten Seite in Abbildung 5.5 dargestellt.

Über die untere, orange Leitung wird das Feed-Gas ins Gehäuse geleitet und überströmt die Membrane möglichst gleichmäßig von außen nach innen. Zu diesem Zweck wird sowohl die untere als auch die obere, blaue Leitung radial mittig (zur Stabilisation dienen innenliegende Streben) und axial knapp über der Membrane (violett) positioniert.

Nachdem das Feed-Gas den Sauerstoff abgegeben hat, verlässt es das Gehäuse über die untere blaue Leitung als Retentat.

Im Falle der 4-Punkt-Methode wird über die obere, blaue Leitung das Sweep-Gas zugeführt. Nachdem es mit Sauerstoff angereichert wurde, verlässt es das Gehäuse über die obere, orange Leitung als Permeat.

Im Falle der 3-Punkt-Methode wird die obere, blaue Sweep-Leitung geschlossen und der reine Sauerstoff über die obere, orange Permeat-Leitung abgesaugt.

Zwischen dem oberen und unteren Teil befinden sich die in dunkelgrau dargestellten Scheiben. Sie sind identisch und haben von der Mitte weg eine Ausnehmung, in welcher die Dichtung (gelb) und die Membrane Platz finden. Beim Design der Ausnehmung ist darauf zu achten, dass beim Zusammensetzen der beiden Scheiben, der beiden Dichtungen und der Membrane zwischen den Scheiben ein axialer Spalt bleibt, damit gegebenenfalls die Membrane über die durch Schrauben zu verbindenden Scheiben in die Dichtungen gepresst werden kann.

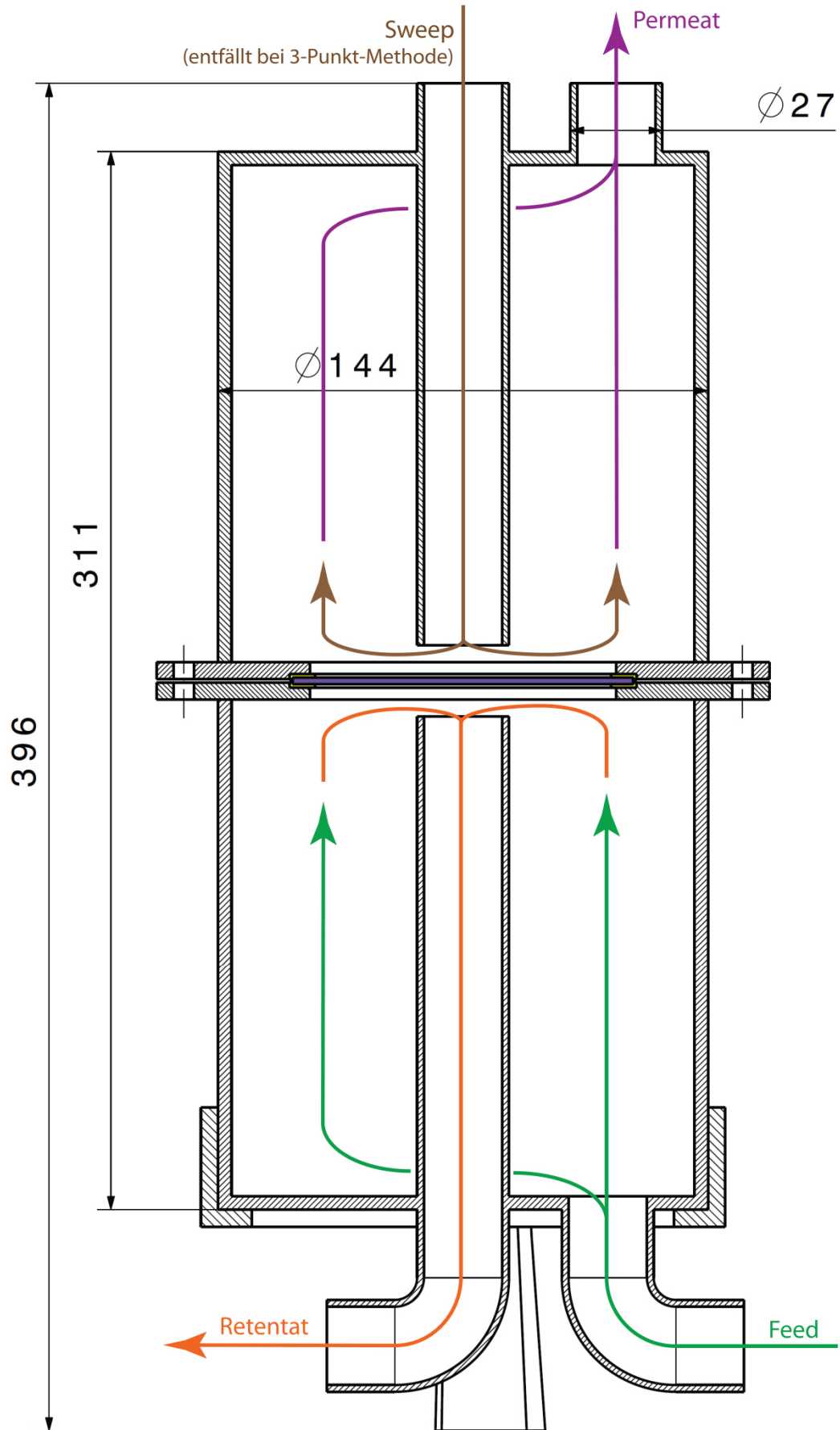


Abbildung 5.5: Stoffströme im Gehäuse für planare Membranen

5.6.4 Tubuläre Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode

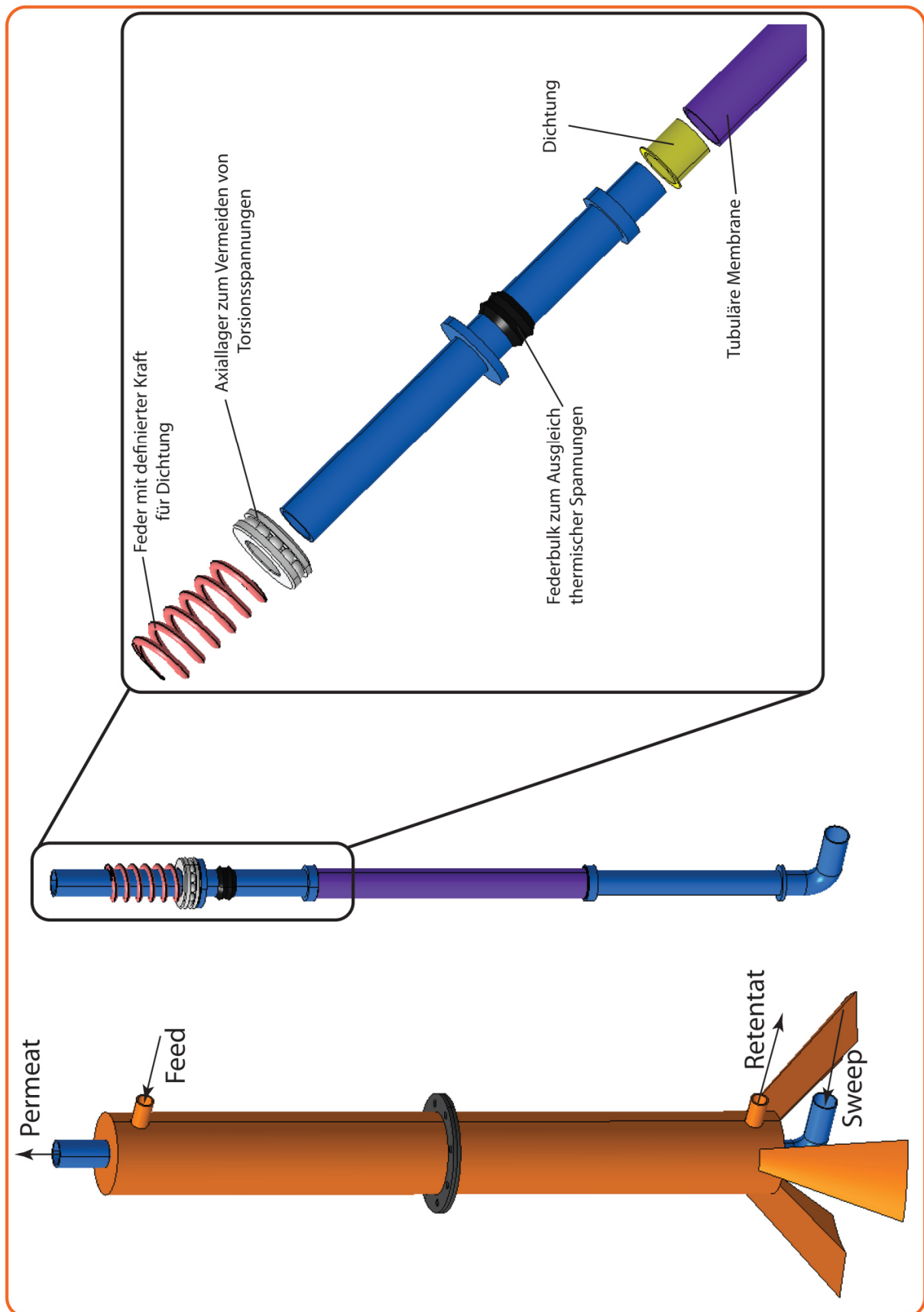


Abbildung 5.6: Gehäuse für tubuläre Membranen

Das in Abbildung 5.6 dargestellte Gehäuse ist für die Aufnahme einer tubulären Membrane (violett) vorgesehen. Es ist aus zwei Teilen aufgebaut:

- Dem äußeren Gehäuse (orange) mit Anschlüssen für Feed-Gas und Permeat
- Der inneren Leitung (blau) mit Anschlüssen für Sweep-Gas und Permeat und der dazwischen eingesetzten Membrane

Das Feed-Gas gelangt über den oberen Anschluss des äußeren Gehäuses ins Innere, wo es die Membrane überströmt, den Sauerstoff abgibt und schlussendlich als O₂-angereichertes Retentat das Gehäuse wieder verlässt.

Radial mittig angeordnet sind die innenliegenden Rohrleitungen, welche jeweils kurz vor ihrem zur axialen Mitte hinzeigenden Ende eine Scheibe besitzen. Auf dieses Ende wird zuerst die Dichtung (gelb) aufgetragen und anschließend die Membrane, bis hin zur Scheibe, darüber geschoben.

Das Sweep-Gas gelangt im Falle der 4-Punkt-Methode über das untere Ende ins Rohr, überströmt die Membrane und verlässt als O₂-angereichertes Permeat die Rohrleitung.

Der Grund, warum der Feed-Strom außerhalb und der Sweep-Strom innerhalb der Membrane geführt wird ist der, dass Membranen grundsätzlich auf Druck und nicht auf Zug beansprucht werden sollten. Da der Feed-Strom die Hochdruckseite darstellt, wird er also außen über die Membrane geleitet.

Um die Dichtheit der Übergangsstelle Rohr-Dichtung-Membrane zu gewährleisten, wird am oberen Rohr ein Axiallager mit einer Feder angebracht. Die Feder, welche sich nach oben hin am orangen Gehäuse abstützt, übt bei Betriebstemperatur eine definierte Kraft auf die Dichtungen aus, wobei das Axiallager auftretende Torsionsspannungen egalisiert. Damit die Federkraft auf die Dichtungen wirken kann, ist am unteren Ende des unteren Rohres, welches sich am unteren Gehäuse abstützt, ebenfalls eine Scheibe angebracht. Davor befindet sich ein Federbulk zum Ausgleich thermischer Spannungen. Die Vorrichtung der Feder, des Axiallagers und des Federbulks ist der Literatur entnommen [19].

Im Falle der 3-Punkt-Methode wird der Anschluss für das Sweep-Gas verschlossen und der Reinsauerstoff über die Permeat-Leitung abgesaugt.

In folgender Abbildung 5.7 ist eine Schnittzeichnung dargestellt, welche die Wege der Gase verdeutlichen soll. Des Weiteren sind auch die wichtigsten Maße eingetragen.

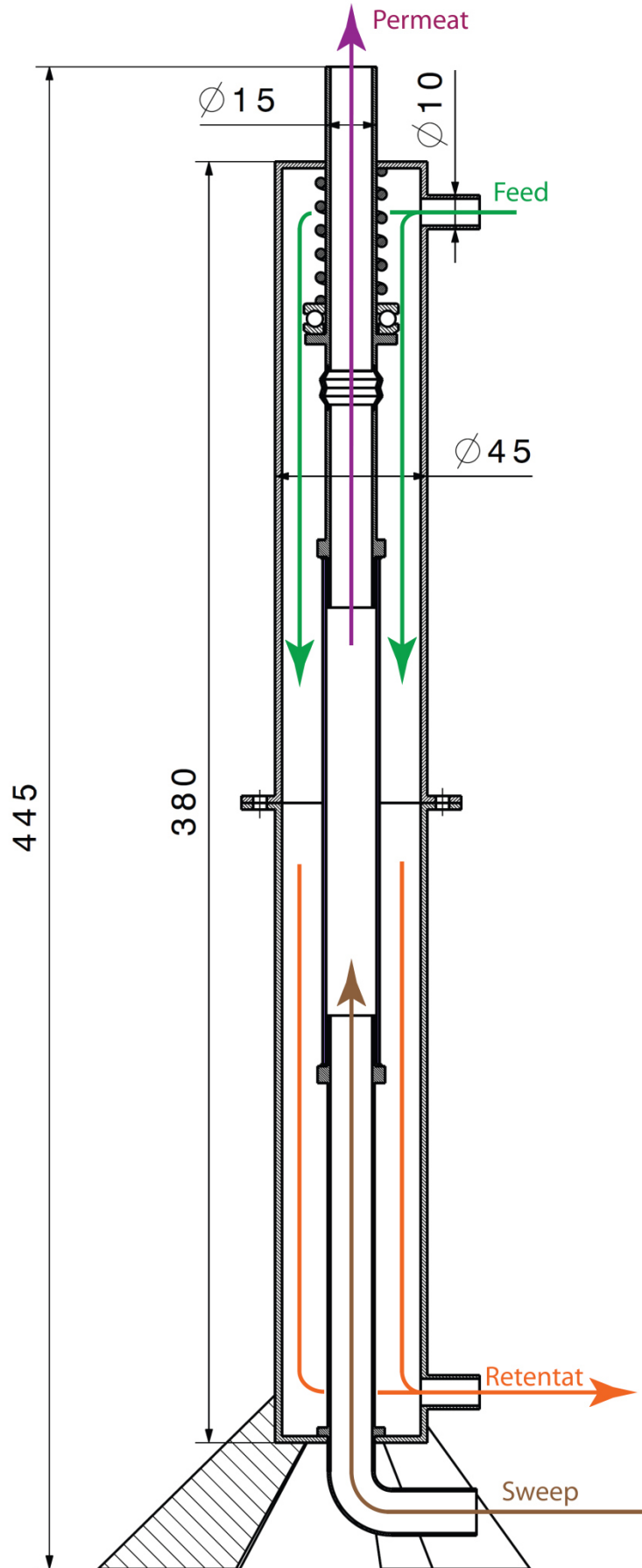


Abbildung 5.7: Stoffströme im Gehäuse für tubuläre Membranen

5.6.5 Einseitig geschlossene tubuläre Membranen betrieben in der 3/4-Punkt-Methode

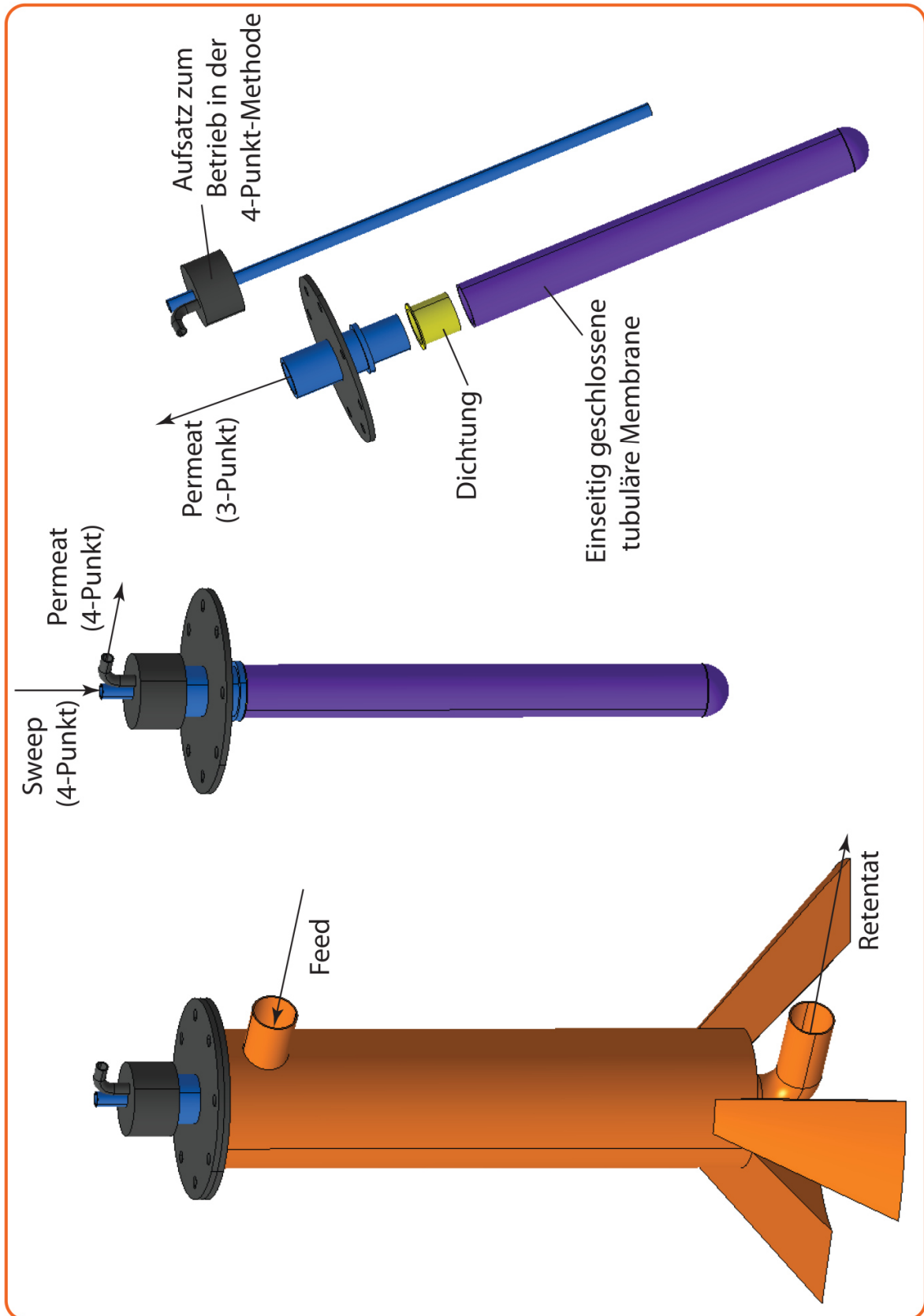


Abbildung 5.8: Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen

Das für den Betrieb einer einseitig geschlossenen, tubulären Membrane konzipierte Gehäuse ist in Abbildung 5.8 dargestellt und besteht aus zwei, im Falle der 4-Punkt-Methode aus drei wesentlichen Teilen:

- Dem Gehäuse (orange) mit Anschluss für das Feed-Gas und Retentat
- Dem aufgesetzten Stutzen mit der Membrane (violett) und dem Anschluss für die Abführung des Permeates durch die Vakuumpumpe (3-Punkt-Methode)
- Dem Aufsatz zum Betrieb in der 4-Punkt-Methode mit den Anschlüssen für das Sweep-Gas und das Permeat

Das Feed-Gas gelangt über den oberen Anschluss des Gehäuses ins Innere, wo es die Membrane überströmt, den Sauerstoff abgibt und das Gehäuse über den unteren Anschluss als Retentat verlässt. Auch hier wird das Feed-Gas, welches im Membranenprozess die Hochdruckseite darstellt, außen über die Membrane geführt, um sie auf Druck und nicht auf Zug zu belasten.

Im Falle des Betriebs in der 3-Punkt-Methode wird über den Anschluss des auf das Gehäuse aufgeschraubten Stutzens mithilfe der Vakuumpumpe der permeierte, reine Sauerstoff abgesaugt. Auf den in das Gehäuse radial mittig hineinragenden Teil des Stutzens wird zuerst die Dichtung (gelb) aufgetragen und anschließend die Membrane darüberschoben.

Will man die Membrane im 4-Punkt-Betrieb betreiben, so wird auf den ursprünglichen Anschluss für das Permeat des Stutzens ein Aufsatz geschoben. Der Aufsatz besitzt einen Anschluss für das Sweep-Gas, welches durch eine Röhre, welche bis kurz vor dem Ende der geschlossenen Membrane in jene hineinragt, zur Membrane geführt wird und diese überströmt. Das mit Sauerstoff angereicherte Sweep-Gas verlässt die Membrane durch einen weiteren Anschluss des Stutzens als Permeat.

In Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 sind die Schnittzeichnungen mit den wichtigsten Maßen sowie den Wegen der Prozessgase dargestellt. Sowohl für den Betrieb in der 3- als auch in der 4-Punkt-Methode.

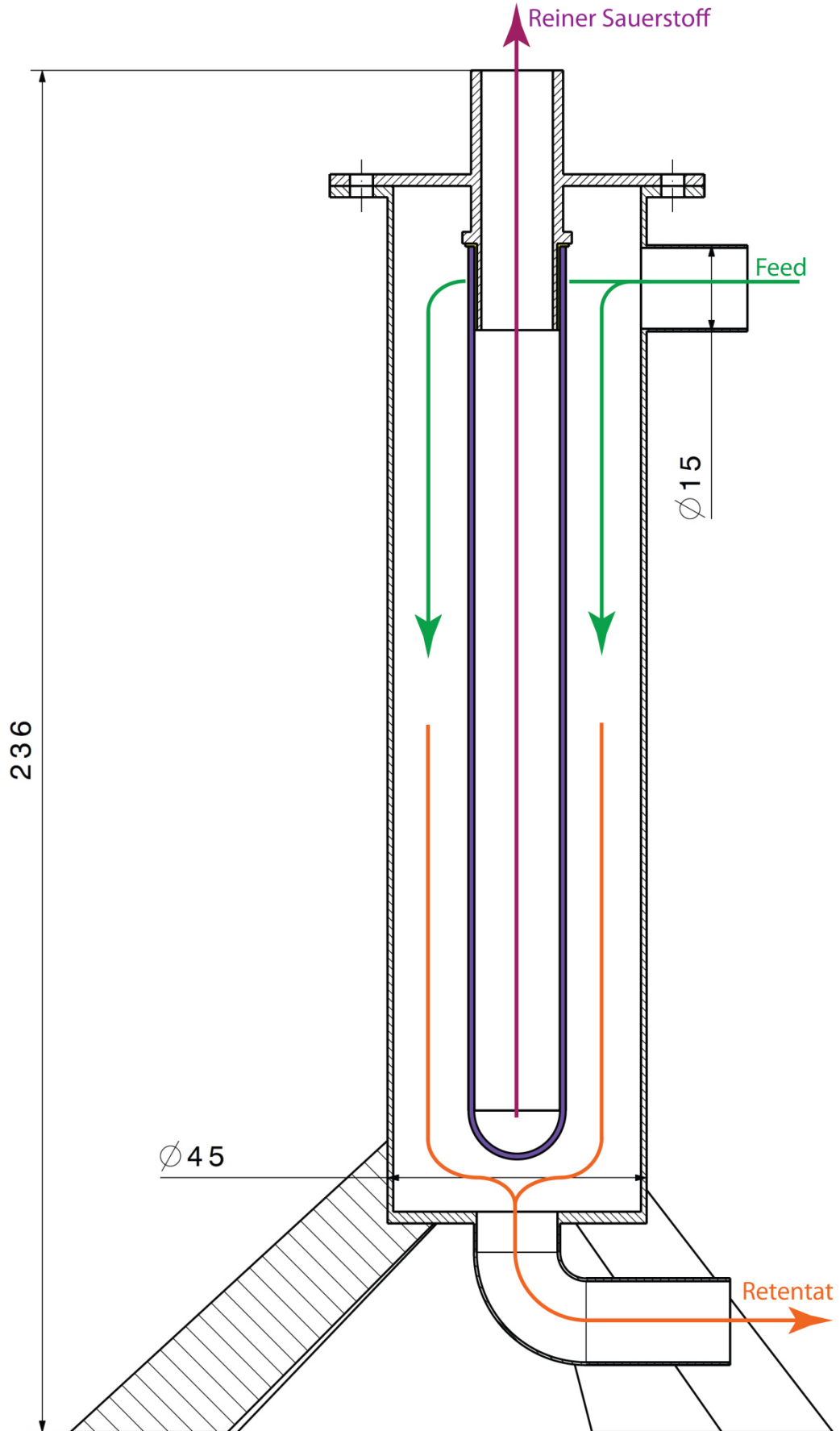


Abbildung 5.9: Stoffströme im Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 3-Punkt-Methode

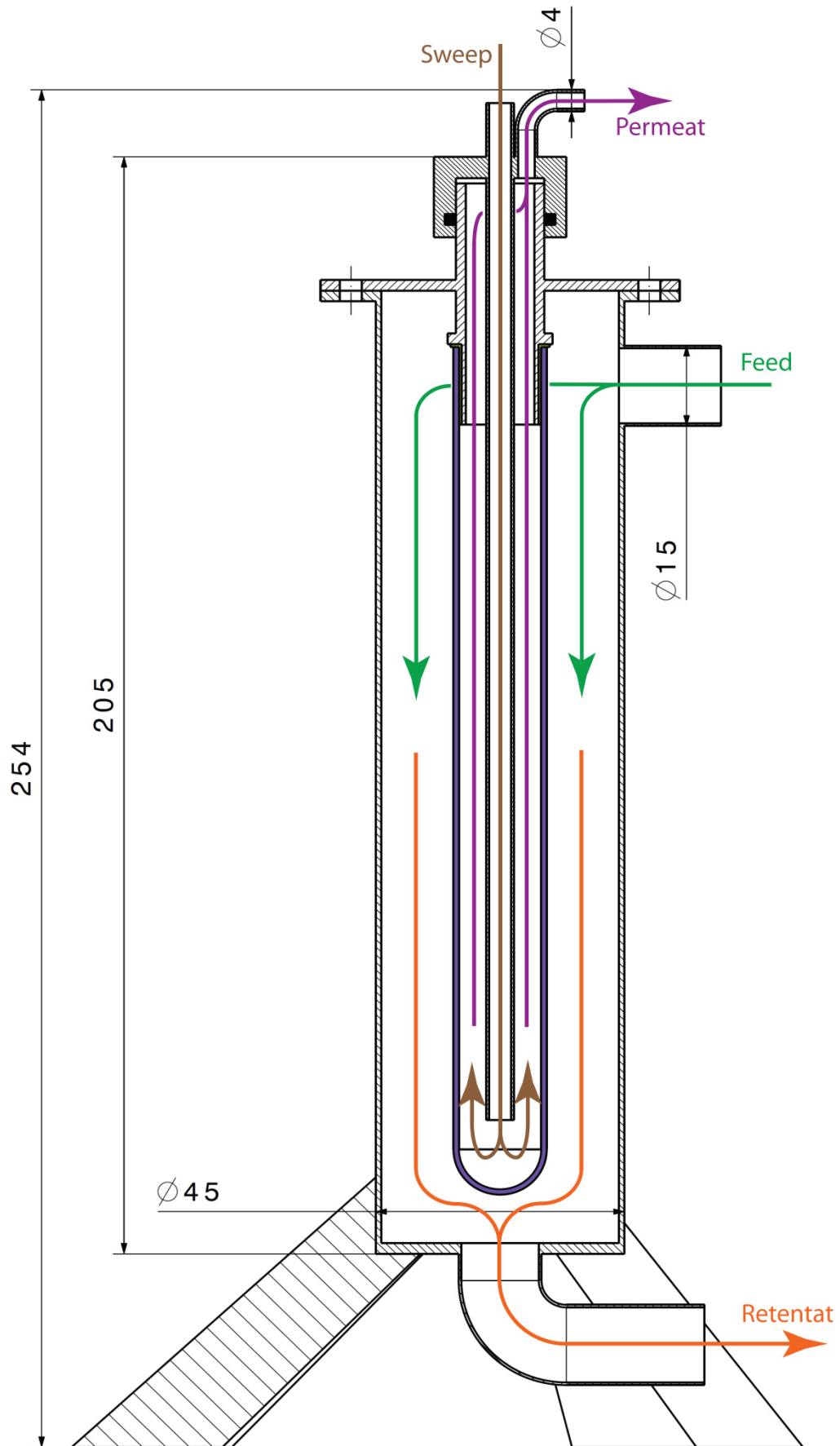


Abbildung 5.10: Stoffströme im Gehäuse für einseitig geschlossene, tubuläre Membranen betrieben in der 4-Punkt-Methode

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aufgrund der Aufbereitung der theoretischen Grundlagen sowie der energietechnischen Untersuchungen von gasdichten Membranen zur Sauerstoffgewinnung lassen sich zwei generelle Schlüsse ziehen:

1.: **Thematik ist komplex**

Um eine kontinuierliche Sauerstoffproduktion mithilfe gasdichter Membranen zu schaffen, müssen viele Faktoren berücksichtigt und eine Vielzahl von Anforderungen erfüllt werden. Um einen optimalen Betriebspunkt zu finden, müssen Kompromisse eingegangen werden (Bsp.: niedriges Vakuum für hohen Sauerstofffluss vs moderates Vakuum, um Energie einzusparen).

Die teilweise sich widersprechenden Anforderungen sind hier nochmals zusammengefasst:

- Mechanische Stabilität
- Chemische Stabilität
- Aufbau einer chemischen Potentialdifferenz ($\mu_{O_2} \sim \Delta p_{O_2}$)
- Aufheizen der Membrane auf Betriebstemperatur (bzw. die Prozessgase)
- Abtransport des Sauerstoffs
- Abdichtung

Die Erfüllung aller dieser Punkte stellt für sich schon teilweise eine gewisse Herausforderung dar. Die zusätzliche Forderung, dass alle diese Punkte zugleich erfüllt werden müssen und noch dazu das sich ergebende Modul den Energieaufwand der bisher eingesetzten kryogenen Anlagen unterbieten soll, macht die ganze Sache umso schwieriger.

Dass das Ganze jedoch möglich ist, beweisen existierende Lösungen der Firma *Air Products* und des *Instituts für Keramische Technologien und Systeme*.

2.: **Der 3-Punkt-Betrieb scheint am sinnvollsten zu sein**

Die Begründung dieser Entscheidung ist als Aufzählung der Vor- und Nachteile der 3-Punkt- gegenüber der 4-Punkt-Methode (egal ob mit He/Ar oder CO₂-haltigem Sweep-Gas) im Folgenden ausgeführt:

- VT: Keine Einschränkung bei der Materialwahl vom Gesichtspunkt der chemischen Verträglichkeit → möglicher Einsatz der auf Schwefel und Kohlendioxid empfindlich reagierenden, hochdurchlässigen BSCF-Membranen möglich
- VT: Keine Abscheidung des Sweep-Gases im Falle He/Ar durch weitere, eigene Membranen oder PSA-Module notwendig

- VT: Man hat reinen Sauerstoff als Produkt abgesaugt. Im Falle der 4-Punkt-Methode kommt ein Sauerstofffluss erst bei Vorhandensein eines Sauerstoffpartialdruckgradienten zustande → Sauerstoffkonzentration des Sweep-Gases ist immer geringer als die des Feed-Gases. Will man bei der 4-Punkt-Methode beispielsweise eine Sauerstoffkonzentration im Sweep-Gas erreichen, die höher als 0,21 Volumsprozent beträgt, so muss der Feed-Strom verdichtet werden → energieaufwendig
- Als einziger, augenscheinlicher Nachteil der 3- gegenüber der 4-Punkt-Methode ist der Einsatz einer energieintensiven Vakuumpumpe zu nennen

LITERATUR

- [1] **Hussain M.** (2013): *Mixed Matrix Membranes for Gas Separation*
Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg: Dissertation
- [2] **Castillo R.** (2010): *Thermodynamic analysis of a hard coal oxyfuel power plant with high temperature three-end membrane for air separation*
Applied Energy, S 1480 - 1493
- [3] **Gilli P.P., Hellfritsch S., Stamatelopoulos G.N., Altmann H., Ewers J.** (2004):
Oxyfuel-Prozess: Eine mittelfristige Option zur Reduzierung der CO₂-Emission aus kohlebefeuernten Kraftwerken
Kraftwerkstechnisches Kolloquium: Tagungsband 36
- [4] Chemie.de: *Linde-Verfahren*
Verfügbar unter: <http://www.chemie.de/lexikon/Linde-Verfahren.html>
(Zugriff: 31.8.2014, 18:24)
- [5] CRYOTEC Anlagenbau GmbH: *PSA-Anlagen*
Verfügbar unter: <http://www.cryotec.de/v2/verfahren-produkte/psa-anlagen.html>
(Zugriff: 31.8.2014, 18:22)
- [6] **Da Costa J., Smart S., Motuzas J., Liu S., Zhang D.:** *State of Art (SOTA) Report on Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation from Air*
- [7] **Ohlrogge K.** (2006): *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen*
WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [8] **Baumann S., Meulenber W.A., Buchkremer H.P.** (2013): *Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air*
Journal of the European Ceramic Society, S 1251-1261
- [9] **Jorgensen J.D.** (2004): *Ceramic Membranes for Gas Separation and Fuel Cell Applications: Opportunities for Neutron Scattering research*
Neutrons and Energy for the Future, Washington D.C.

- [10] chemie-master.de: *Sauerstoff*
Verfügbar unter: <http://www.chemie-master.de/FrameHandler.php?loc=http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=O>
(Zugriff: 22.8.2014, 17:36)
- [11] chemie-master.de: *Stickstoff*
Verfügbar unter: <http://www.chemie-master.de/FrameHandler.php?loc=http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=N>
(Zugriff: 22.8.2014, 17:38)
- [12] **Zhang K., Sunarso J., Shao Z., Zhou W., Sun C., Wang S., Liu S.** (2011): *Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production*
RSC Advances, S 1661-1676
- [13] **Xue J., Liao Q., Wei Y., Li Z., Wang H.** (2013): *A CO₂-tolerance oxygen permeable 60Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ-40}Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} dual phase membrane*
Journal of Membrane Science, S 124-130
- [14] DGEngineering: *Verfahrensbeschreibung Kalzination*
Verfügbar unter: <http://www.dgengineering.de/Drehrohr-Verfahren-Kalzination.html>
(Zugriff 1.6.2014, 10:13)
- [15] **Geffroy P.M., Fouletier J., Richet N., Chartier T.** (2012): *Rational selection of MIEC materials in energy production processes*
Chemical Engineering Science, S 408-433
- [16] **Betz M.** (2010): *Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffleitenden Dünnschichtmembranstrukturen*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 61
- [17] **Eichhorn Colombo K.** (2009): *Mixed-Conducting Membrane-based Gas Turbine Power Plant for CO₂ Capture, Norwegian University of Science and Technology*
Faculty of Engineering Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering: Dissertation

- [18] **Zipperle** M. (2011): *Gemischtleitende Hohlfasermembranen des Systems $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$ für die Sauerstoffseparation*
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Berichte aus Forschung und Entwicklung, Nr.401
- [19] **Engels** S. (2012): *Transporteigenschaften gemischtleitender Hochtemperatur-Membranen zur Sauerstoffabtrennung*
Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Dissertation
- [20] **Volz** J. (2012): *Hittorfsche Überführungszahlen*
Verfügbar unter: http://www.theochem.uni-frankfurt.de/femtochem/lectures/PC1_Sem/Handouts_WS1112/Hittorf.pdf
(Zugriff: 1.6.2014, 14:44)
- [21] **Zhang** K. (2013): *Novel carbon dioxide tolerant ceramic membrane for air separation and clean energy delivery*
Curtin University, School of Chemical and Petroleum Engineering: Dissertation
- [22] **Bose** A.C. (2009): *Inorganic Membranes for Energy and Fuel Applications*
Springer, NewYork
- [23] **Schülze-Küppers** F. (2011): *Entwicklung geträgerter $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ Sauerstoffpermeationsmembranen*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 126
- [24] **Moon** H.J. (2012): *Development of thin film inorganic membranes for oxygen separation*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 136
- [25] **Li** H., **Zhu** X., **Liu** Y., **Wang** W., **Yang** W. (2014): *Comparative investigation of dual-phase membranes containing cobalt and iron-based mixed conducting perovskite for oxygen permeation*
Journal of membrane Science, S 170-177

- [26] **Tan X., Liu N., Meng B., Sunarso J., Zhang K., Liu S.** (2011): *Oxygen permeation behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ hollow fibre membranes with highly concentrated CO_2 exposure*
Journal of Membrane Science, S 216-222
- [27] **Engels S., Beggel F., Modigell M., Stadler H.** (2010): *Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties,*
Journal of Membrane Science, S 93- 101
- [28] **Wei Y., Liao Q., Li Z., Wang H.** (2013): *Enhancement of oxygen permeation through U-shaped K_2NiF_4 -type oxide hollow fiber membranes by surface modifications*
Separation and Purification technology, S 74-80
- [29] **Wei Y., Tang J., Zhou L., Li Z., Wang H.** (2011): *One end-dead perovskite hollow fiber membranes for high-purity oxygen production from ambient air*
Chemical Engineering Journal, S 473-482
- [30] **Yacou C., Sunarso J., Lin C.X.C., Smart S., Liu S., da Costa J.C.D.** (2011): *Palladium surface modified $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ hollow fibres for oxygen separation*
Journal of Membrane Science, S 223-231
- [31] **Meng X., Yang N., Meng B., Tan X., Ma Z.F., Liu S.** (2011): *Zirconium stabilized $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8-x}Zr_x)Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation*
Ceramics International, S 2701-2709
- [32] **Liu Z., Zhang G., Dong X., Jiang W., Jin W., Xu N.** (2012): *Fabrication of asymmetric tubular mixed-conducting dense membranes by a combined spin-spraying and co-sintering process*
Journal of Membrane Science, S 313-319
- [33] **Han D., Tan X., Yan Z., Li Q., Liu S.** (2012): *New morphological $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ hollow fibre membranes with high oxygen permeation fluxes*
Ceramics International, S 431-437
- [34] **Qiang Y., Qiang Z., Rong L.** (2013): *Preparation and Oxygen Permeability of $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ Membrane Modified by $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ Porous Layer on the Air Side*
Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials, Volume 2013

- [35] **Wagner N.** (2012): *Permeation and Stability Properties of Asymmetric and Disk Shaped Oxygen Permeable Membranes Intended for Syn-Gas Production*
Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering: Masterarbeit
- [36] **Ráduly-Scheuermann K., Vroon Z., Bouwmeester H.J.M.**: *Documented selection with overview stability and durability of perovskite materials*
summary report of ENCAP
- [37] **Engels S., Markus T., Modigell M., Singheiser L.** (2010): *Oxygen permeation and stability investigations under operating conditions for power plant processes*
Journal of Membrane Science, S 58-69
- [38] **Schulz M.**, (2010): *Charakterisierung und Modellierung des Material- und Bauteilverhaltens keramischer Membranen für die Sauerstoffbereitstellung des Systems $Sr_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ unter Einbeziehung von Gas-Festkörper-Wechselwirkungen*
Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen: Dissertation
- [39] **Tan X., Wang Z., Meng B., Meng X., Li K.** (2010): *Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes*
Journal of Membrane Science, S 189-196
- [40] **Paulsen O.** (2009): *Rigid bonded glass ceramic seals for high temperature membrane reactors and solid oxide fuel cells*
Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering: Dissertation
- [41] **Haworth P., Smart S., Glasscock J., Diniz da Costa J.C.** (2012): *High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes*
Separation and Purification Technology, S 16-22
- [42] **Tan X., Liu N., Meng B., Sunarso J., Zhang K., Liu S.** (2011): *Oxygen permeation behavior of $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ hollow fibre membranes with highly concentrated CO₂ exposure*
Journal of Membrane Science, S 212-222

- [43] **Xing Y.** (2012): *Development of Thin Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Supports*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 136
- [44] **Sander F.** (2011): *Thermodynamic Analysis of Coal Fired Power Generation Cycles with Integrated Membrane reactor and CO₂ Capture*
Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau: Dissertation
- [45] **Buysse C., Kovalevsky A., Buekenhoudt A., Snijkers F., Mullens S., Luyten J. Kretschmar J., Lenaerts S.** (2011): *Perovskite capillaries for high temperature oxygen separation*
Universität Antwerpen
- [46] **Kriegel R.:** *HOCHTEMPERATUR-GASTRENNUNG MIT KERAMISCHEN MEMBRANEN*
Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Hochtemperaturseparation und Katalyse
- [47] Telefonat geführt mit Dr. rer. nat. Ralf **Kriegel**
Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme
- [48] **Mak A., Foster E.P., Armstrong P.A., Repasky J. M., Anderson L. L., Stein V.E.:** *A Novel Oxygen Separation Technology for Clean Coal Application and Carbon Dioxide Capture*
International Symposium on Carbon Dioxide Capture, Storage & Utilization
- [49] **Repasky J. M., Anderson L. L., Stein V. E., Armstrong P. A., Foster E. P.** (2012): *ITM Oxygen technology: scale-up toward clean energy applications*
International Pittsburgh Coal Conference 2012
- [50] Information von DI Davor **Spoljaric** während eines Meetings
- [51] **Hochenauer C.** (2012): *Wärmetechnik 2 Formelsammlung*
Technische Universität Graz, Institut für Wärmetechnik

- [52] **Castillo R.** (2011): *Thermodynamic Evaluation of Membrane Based Oxyfuel Power Plants with 700°C Technology*
Energy Procedia, S 1026-1034
- [53] **Hiebler H.** (2013): *Prozessanalyse eines SOFC Prüfstandes*
Technische Universität Graz, Institut für Wärmetechnik: Masterarbeit
- [54] **Sommer E.** (2009): *Entwicklung eines skalierbaren Hochtemperaturmembranmoduls für die Sauerstoffanreicherung von Verbrennungsluft brennstoffbeheizter Wärmeöfen/Industrieöfen*
Hermsdorfer Institut für Technische Keramik: Abschlussbericht
- [55] **weit.de:** *Elektrische Dampferzeuger und Dampfgeneratoren*
Verfügbar unter: <http://www.weit.de/de/kleidung-buegeln-pressen/dampferzeuger/>
(Zugriff: 11.9.2014, 23:05)
- [56] **carloth.at:** *Membran-Vakuumpumpen*
Verfügbar unter: <http://www.carloth.com/catalogue/catalogue.do;jsessionid=2AA7379936FD6D3E8DAE63415B4D0754?favOid=00000020003dc9400020023&act=showBookmark&lang=de-de&market=AT>
(Zugriff: 11.9.2014, 22:57)
- [57] **Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A.** (2000):
Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes
Solid State Ionics 138, S 79-90
- [58] **Juste E., Julian A., Etchegoyen G., Geffroy P.M., Chartier T., Richet N., Del Gallo P.**
(2008): *Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La, Sr)(Fe, Ga)O_{3-δ} perovskite membranes*
Journal of Membrane Science, S 185-191

A ANHANG

Tabellen: CO₂-resistente Membranen

Tabelle A.1: CO₂-resistente Membranen (1)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² ·min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
SDC67-SCC33 tubulär	0,35	950	1000,6	1	CO ₂	5	14,7	2,28	0,01257797	2014 [25]
SDC75-SCF25 tubulär	0,37	950	946,5	1	CO ₂	4,73	13,92	2,15	0,01328717	2014 [25]
LSCF tubulär	0,5	950	700,4	1	CO ₂	4,37	7,72	1,56	0,01436883	2011 [26]
	1,2	1000	291,9			1,82	4,54	0,67	0,033804	
	0,8	950	437,8	2,732	4,82	0,98	0,0227928			
	2,1	1000	166,8	1,04	2,59	0,38	0,0576942			
60CGO- 40BSCF tubulär	0,43	900	814,5	3,8	CO ₂	4,18	4,62	1,62	0,01502921	2013 [13]
	0,475		737,3	4,762		3,78	4,18	1,48	0,01657597	
	0,56	925	625,4	3,8	CO ₂	3,21	4,98	1,26	0,0194844	
	0,6		583,7	4,762		3	4,65	1,17	0,02084713	
	0,7	950	500,3	3,8	CO ₂	2,57	5,66	1,01	0,02423744	
	0,745		470,1	4,762		2,41	5,32	0,95	0,02575543	

Tabelle A.2: CO₂-resistente Membranen (2)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² ·min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
YSB planar	0,78	800	449	1	70% He 30% CO ₂	16,63	-	3,4	0,0038169	2013 [21]
	1,06	850	330,4			12,24	-	2,64	0,00518	
	1,12	800	312,7		Helium	11,58	-	2,42	0,0054733	
	1,31	850	267,3			9,9	-	2,14	0,0063958	
SDC planar	0,455	750	769,7	1	Helium (ähnliche Werte bei 10% CO ₂)	42,76	-	8,25	0,0014883	2013 [21]
	0,47	750	745,2			55,2	-	10,54	0,0011534	
	0,605	800	578,9			32,16	-	6,37	0,001978	
	0,615	800	569,5			42,18	-	8,27	0,0015087	
Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² ·min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] elektrisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
LSF-SDC planar	6,8	700	51,5	1	CO ₂	0,43	5,88	0,09	0,1292922	2013 [21]
	10		35			0,29	8,1	0,07	0,1792306	
	6,1	750	57,4			0,48	5,3	0,1	0,1175472	
	8,9		39,4			0,33	6,74	0,07	0,1627234	
	5,9	800	59,4			0,49	2,82	0,11	0,1141331	
	8,9		39,4			0,33	3,65	0,08	0,1627234	

Tabellen: Nicht-CO₂-resistente Membranen

Tabelle A.3: Nicht- CO₂-resistente Membranen (1)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
BSCF tubulär	2	900	175,1	5	Helium	0,67	0,88	6,02	0,02866302	2010 [27]
	2,41		145,3	10		0,55	0,73	11,09	0,034337177	
	2,608		134,3	15		0,51	0,67	15,88	0,037053709	
	2,79		125,5	20		0,48	0,63	20,1	0,039537277	
PLNCG-LSC tubulär	0,265	800	1321,6	2,9	Helium	1,47		8,5	0,0415991	2013 [28]
	0,33		1061,3	4,825		1,18		6,83	0,0512795	
	0,425	824,1	2,9	0,92		-	5,31	0,065081		
	0,51	686,7	4,825	0,76			4,43	0,0770937		
BSCF tubulär	1,74	950	201,3	1	Vakuum	-	2,04	0,205	Kein Sweep	2011 [29]
	0,74	850	473,3		Argon	2,52	-	0,91	0,0246073	2011 [30]
	0,78		449			3,19	-	1,04	0,0195539	
	1,1	318,4	1	1,7		1,76	0,64	0,0361457		
1,15	304,5		2,17	1,76		0,74	0,0285645			
LSCF tubulär	1,7	950	206			1,1	2,73	0,46	0,0547815	
	1,8		194,6			1,38	2,73	0,52	0,0439992	

Tabelle A.4: Nicht- CO₂-resistente Membranen (2)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
BSCZ _x F tubulär	2,1	850	166,9	1	Helium	0,92	-	0,33	0,065146	2011 [31]
	2,5		140			1,15	-	0,36	0,052484	
	2,49	900	140,8			0,77	0,819	0,3	0,076332	
	3,12		112,3			0,92	0,683	0,31	0,064625	
	3,09	950	113,2			0,62	1,443	0,26	0,093169	
	3,58		97,9			0,8	1,23	0,28	0,073401	
SCFZ tubulär	1,41	850	248	1	Helium	0,133	-	0,2	0,32409625	2011 [32]
BSCF tubulär	4,4	800	79,6	1	Helium	0,22	-	0,35	0,0339926	2014 [33]
	7,5	850	46,7			0,13	-	0,22	0,0565867	
	7,85		44,6			0,17	-	0,26	0,0449677	
	9,2	900	38,1			0,11	0,31	0,18	0,068534	
	9,7		36,1			0,13	0,31	0,22	0,0549825	

Tabelle A.5: Nicht- CO₂-resistente Membranen (3)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
BCFN-YDC planar	16,5	875	21,2	1	COG*	0,29	0,124	0,1	0,1781675	2013 [34]
	18,7		18,7			0,39	0,223	0,15	0,1407452	
	19		18,4			0,42	0,21	0,153	0,1321811	
BSCF planar	4,3	850	81,4	1	Helium	0,47	-	0,43	0,1184912	2012 [19]
LSFAI planar	0,356	800	983,8	4,729	Helium	0,51	-	106,7	0,1113126	2012 [35]
	0,834	900	419,9			4,46	7,33	46,4	0,0141032	
	1,773	1000	197,5			2,88	9,71	22,03	0,0216384	
BCFZ tubulär	6,3	850	55,6	2	Argon	0,23	-	0,48	0,2160766	2011 [18]
	8,4	900	41,7			0,17	0,23	0,37	0,2687456	
	10,4	950	33,7			0,14	0,37	0,3	0,3127224	

* ...31,8% CH₄, 57,705% H₂, 7,366% CO, 3,069% CO₂

Tabelle A.6: Nicht- CO₂-resistente Membranen (4)

Membrane	j_{O_2} [ml/cm ² min]	t [°C]	Fläche [m ²]	Druck Luft [bar]	Sweep- Gas	Sweep- Strom [m ³ /s]	[kWh/Nm ³] thermisch	[kWh/Nm ³] mechanisch	φ_{O_2} in Sweep- Strom [-]	Jahr + Referenz
BSCF planar	2,35	850	149	1	Argon	0,62	-	0,36	0,09301969	2011 [23]
	2,52	900	139			0,58	1,28	0,34	0,09908205	
	2,65	950	132,2			0,55	2,43	0,33	0,10366356	
BSCF planar	1,5	800	233,5	1	Argon	0,65	-	0,37	0,0894153	2010 [16]
	1,7	850	206			0,57	-	0,33	0,1001435	
	1,9	900	184,3			0,51	1,132	0,3	0,1106218	

Diagramme: Rauchgasmassenstrom in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im feuchten/trockenen Sweep-Gas bei unterschiedlichen Membranbetriebstemperaturen

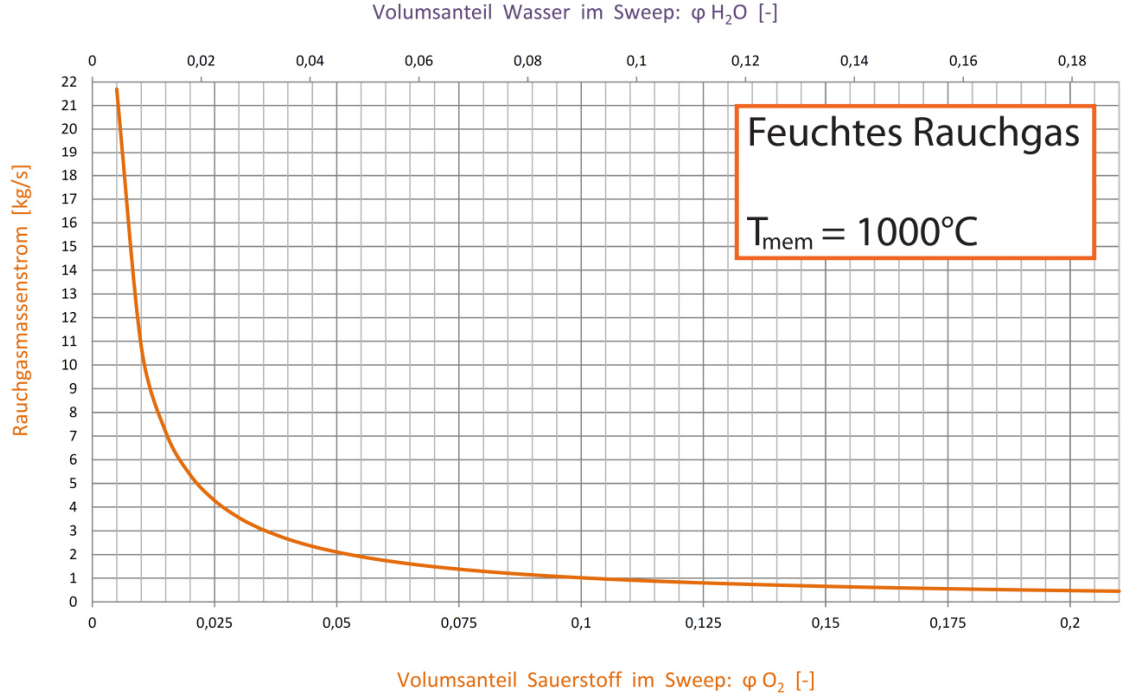
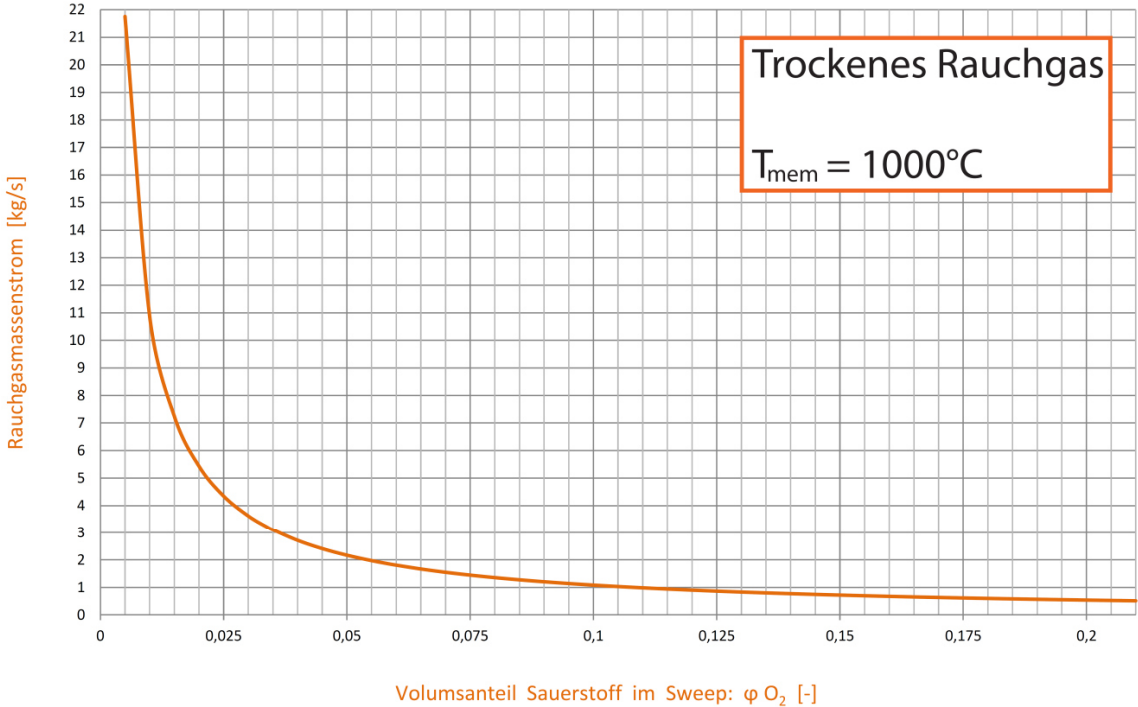


Abbildung A.1: Rauchgasmassenstrom über ϕ_{O_2} bei 1000°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

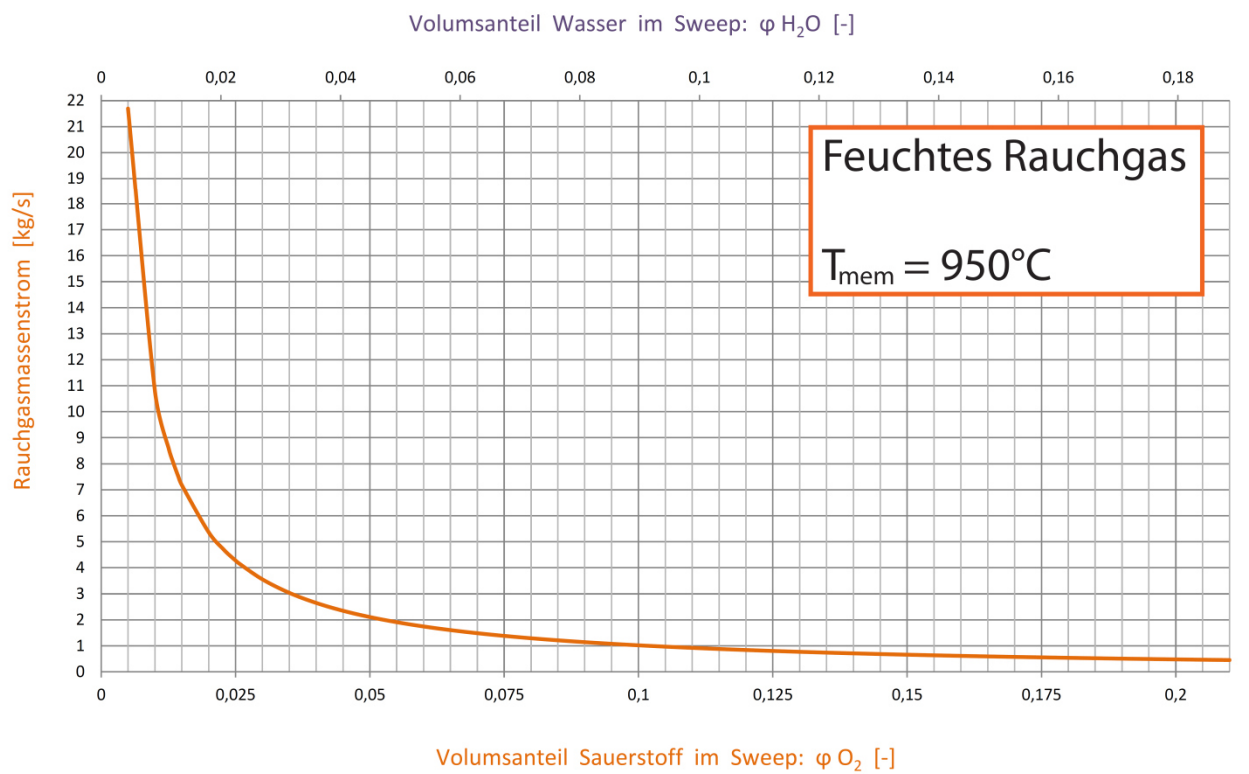
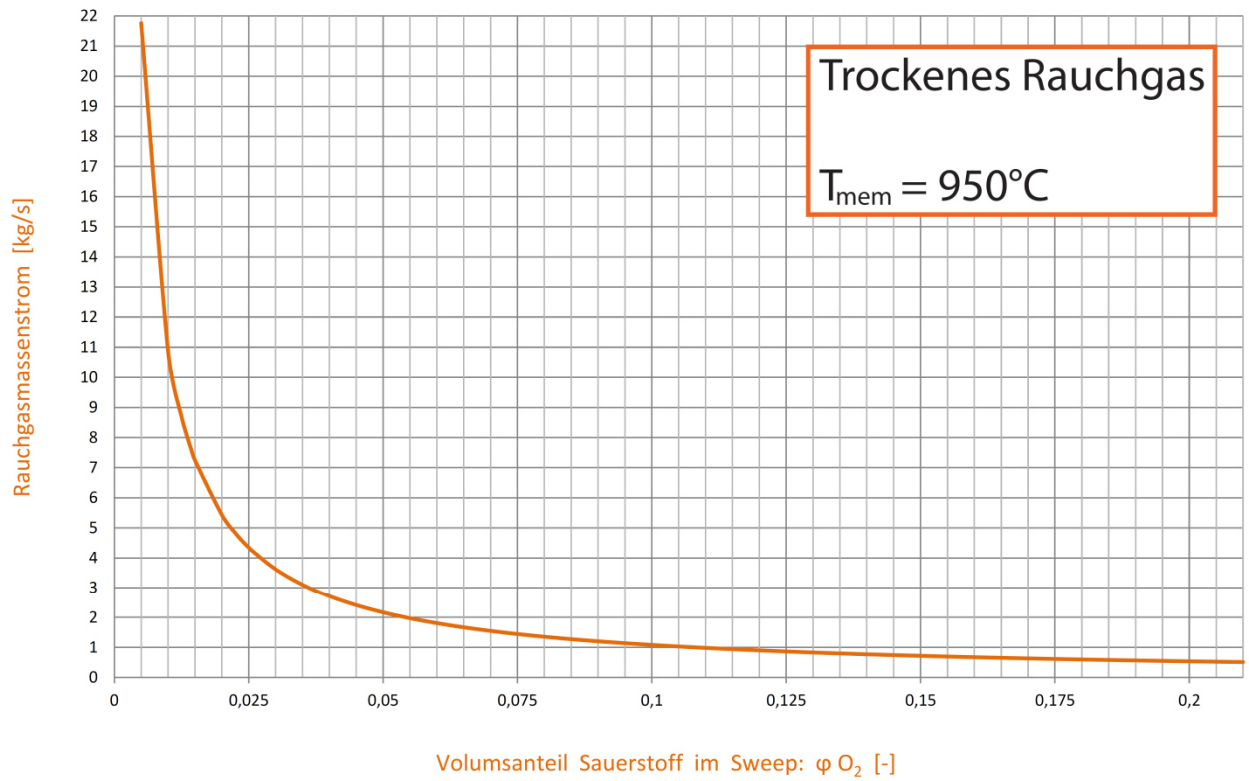


Abbildung A.2: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 950°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

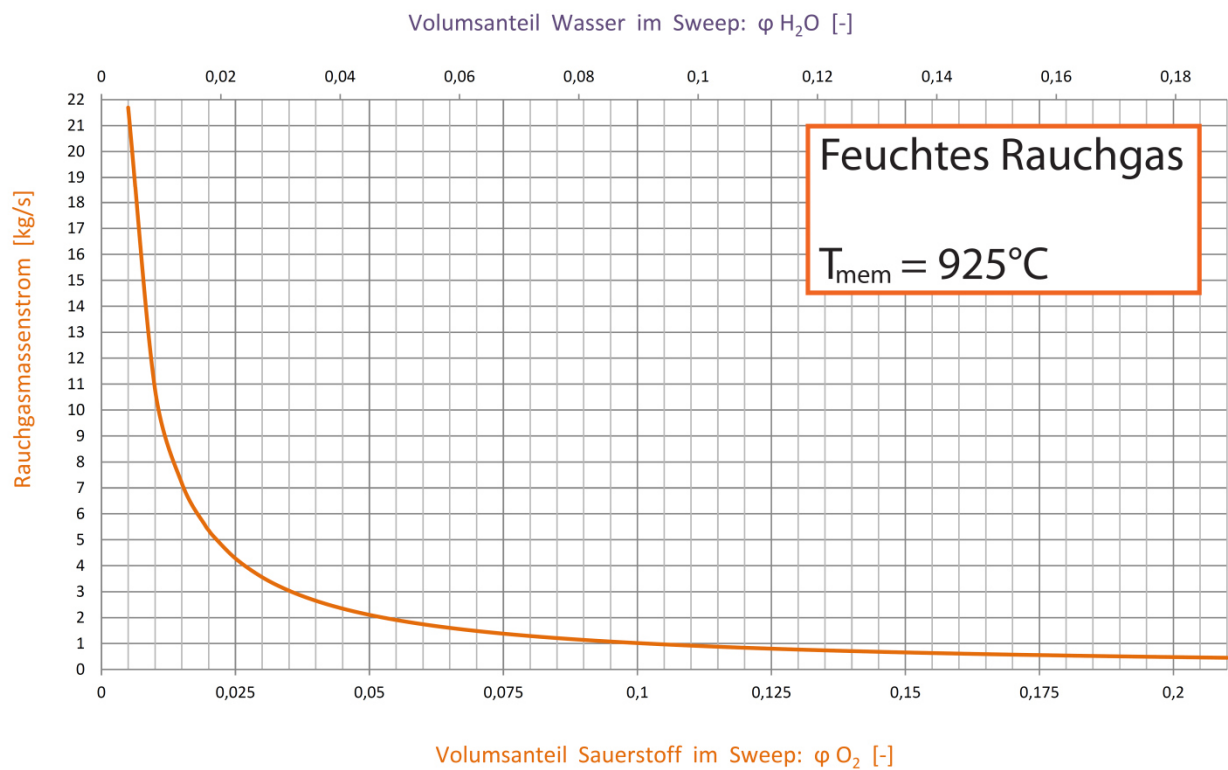
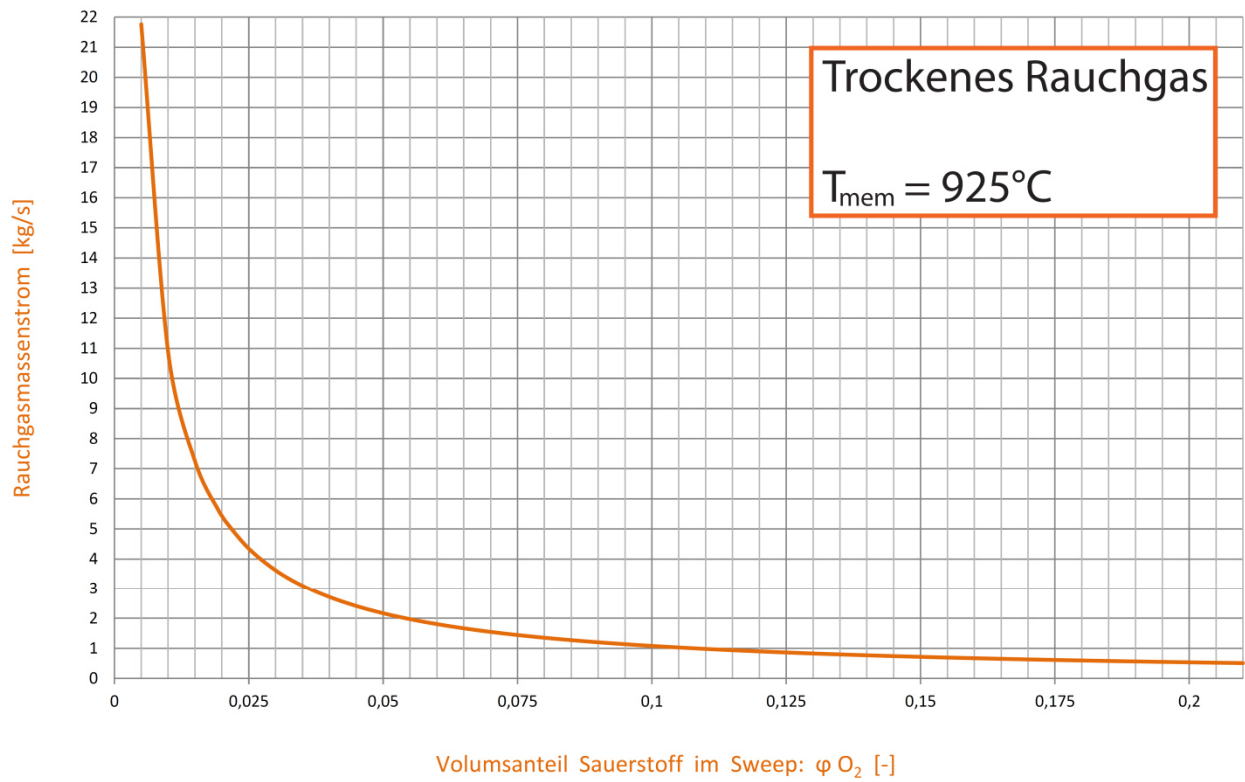


Abbildung A.3: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 925°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

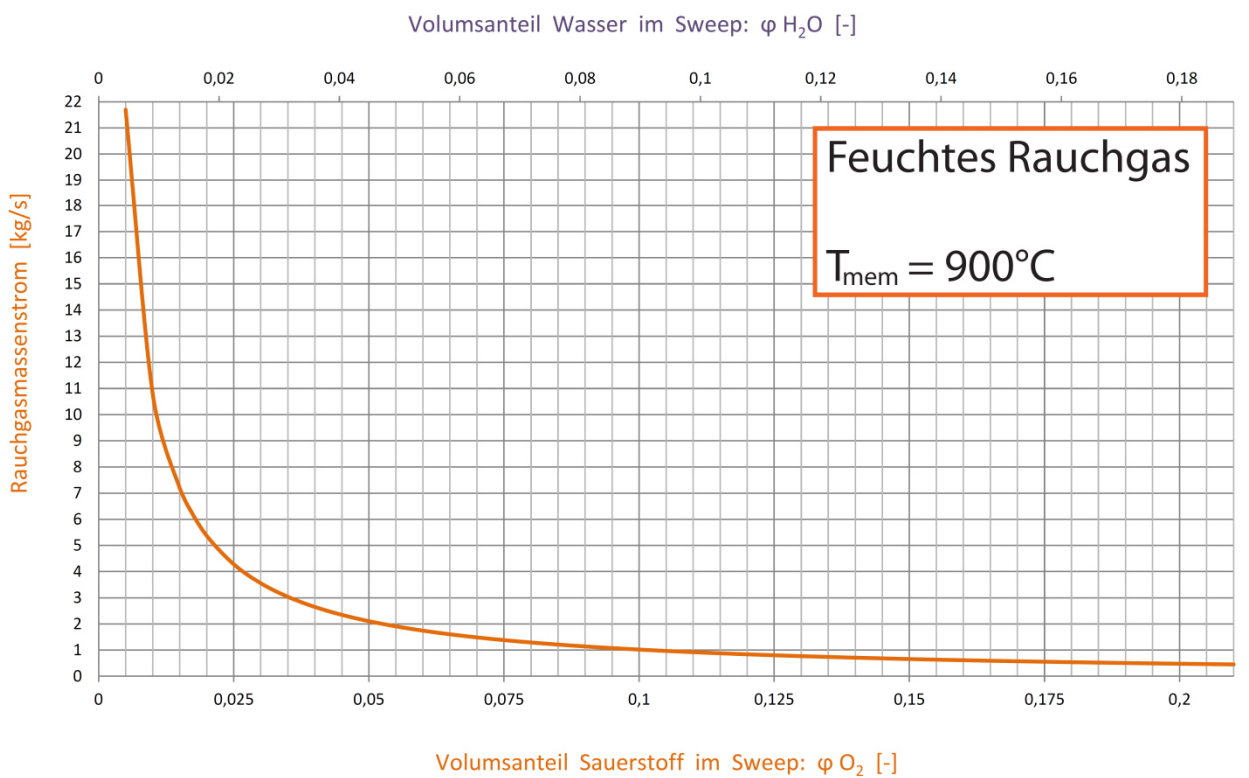
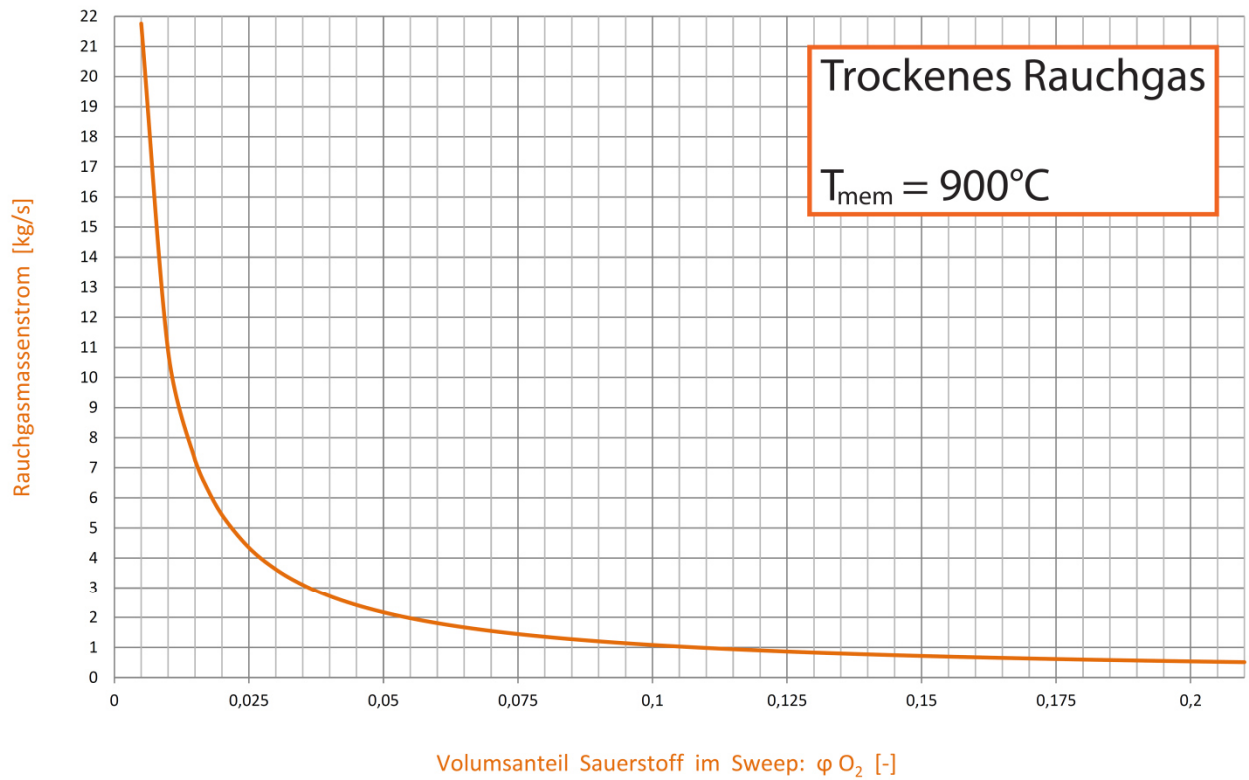


Abbildung A.4: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 900°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

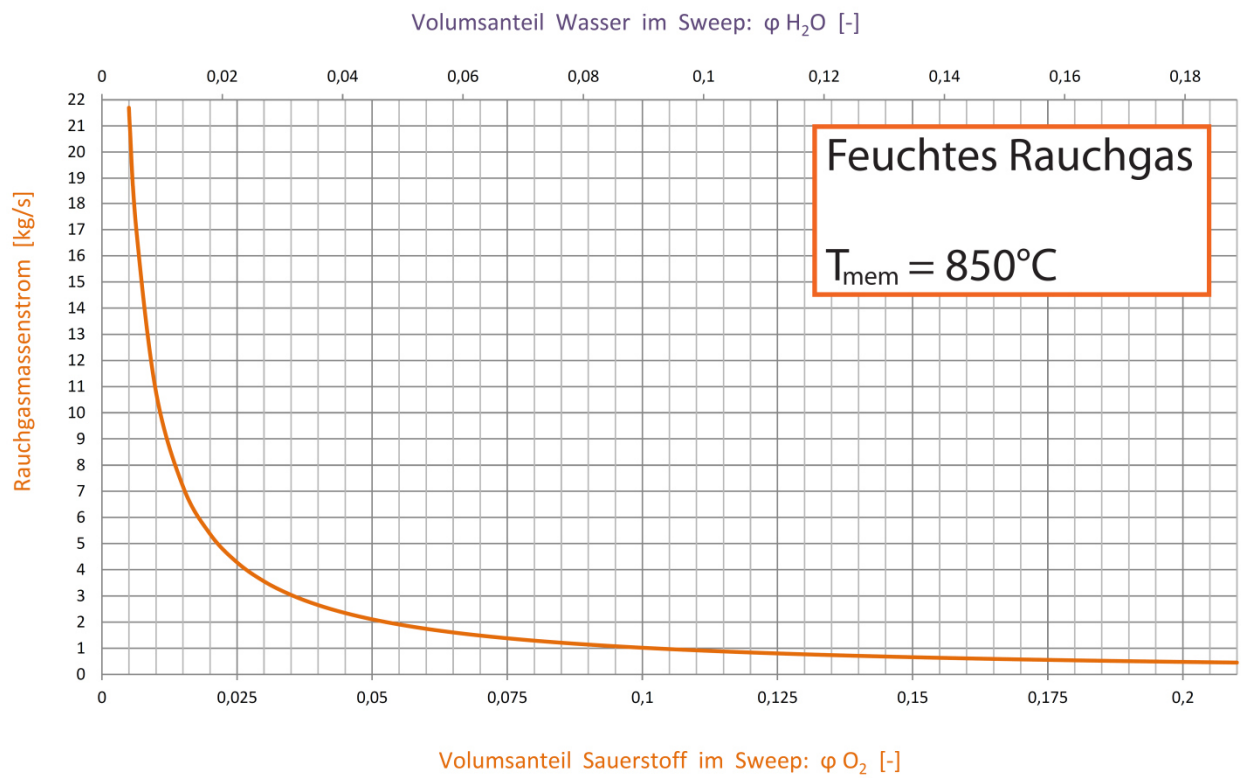
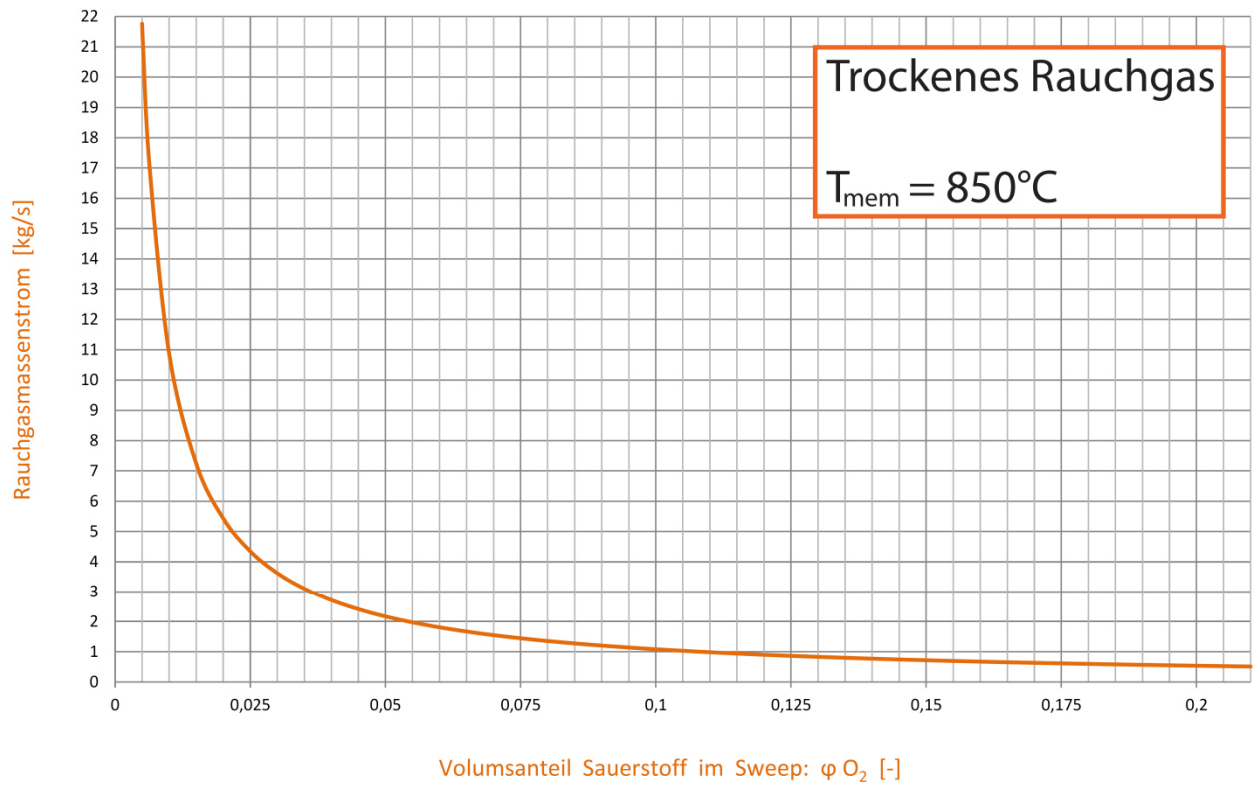


Abbildung A.5: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 850°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

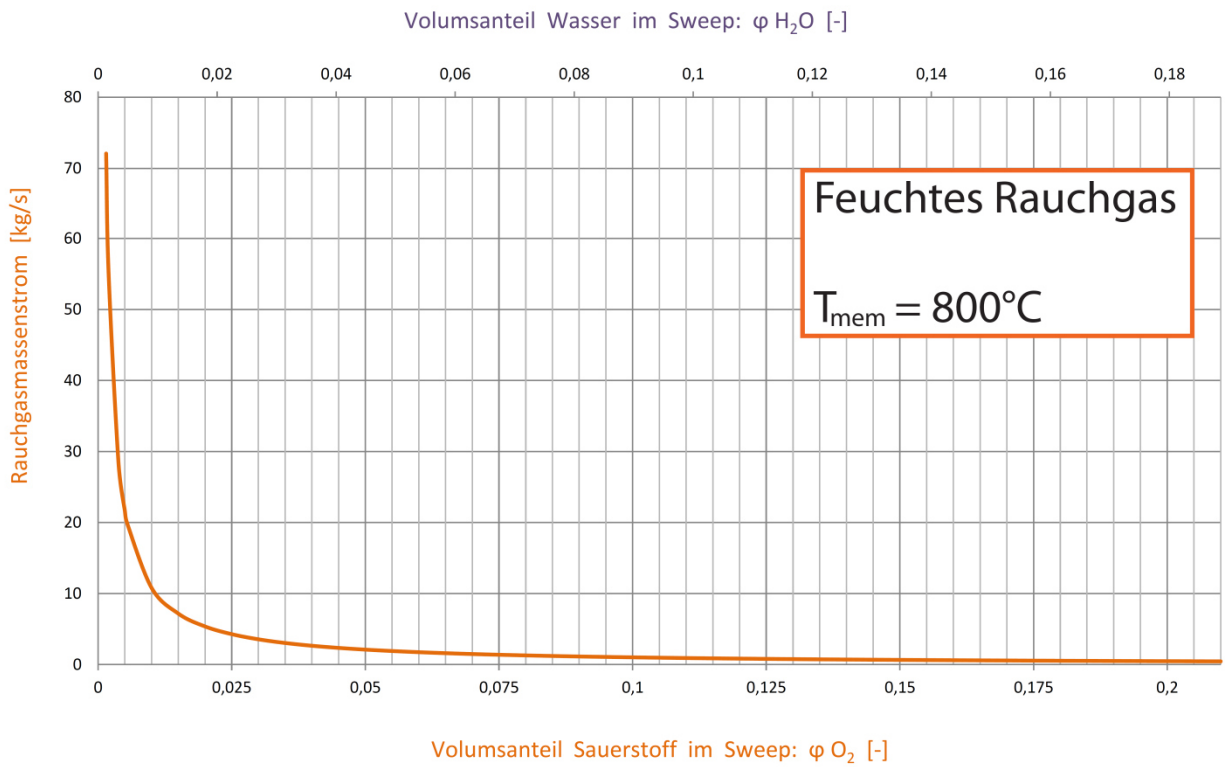
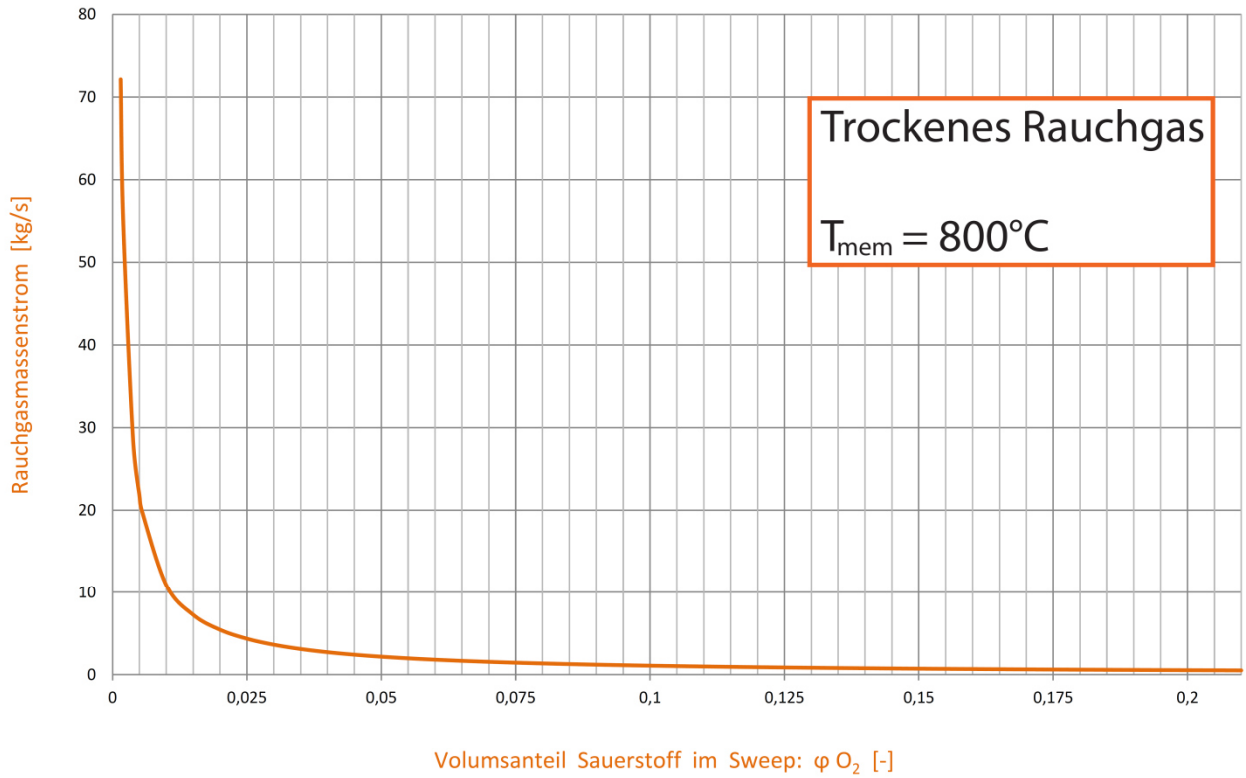


Abbildung A.6: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 800°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

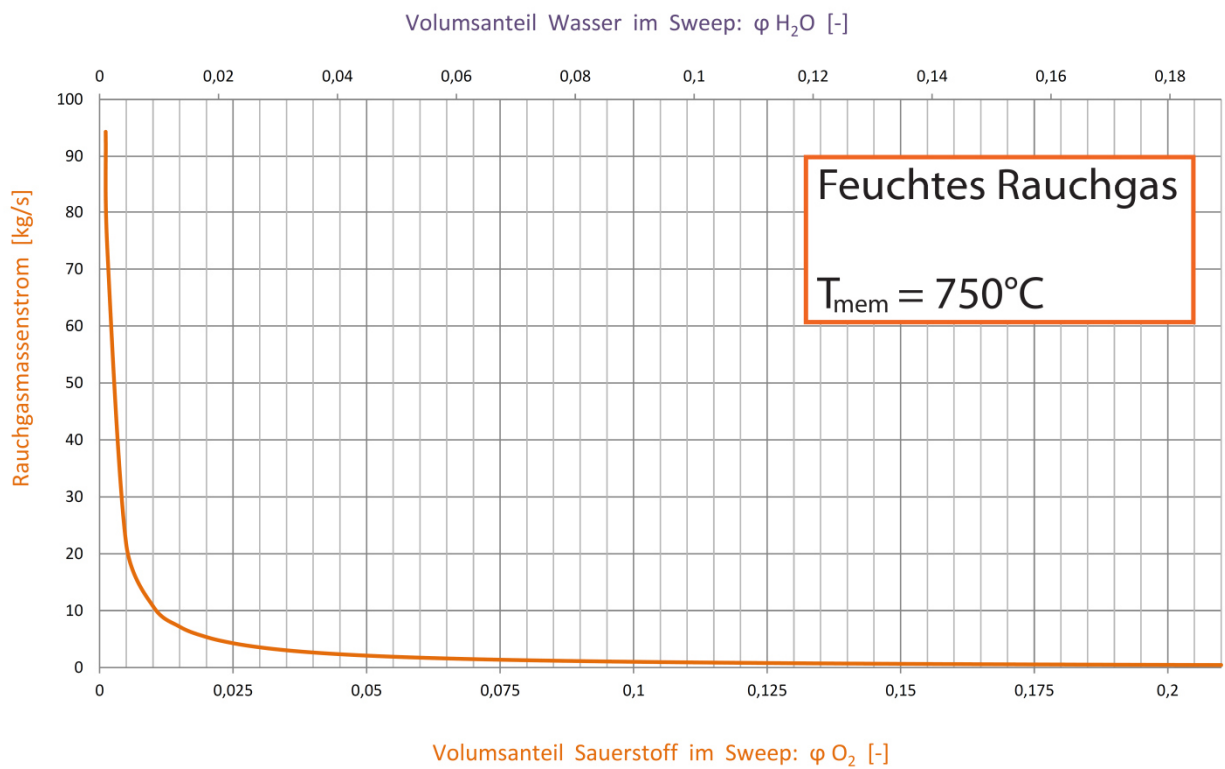
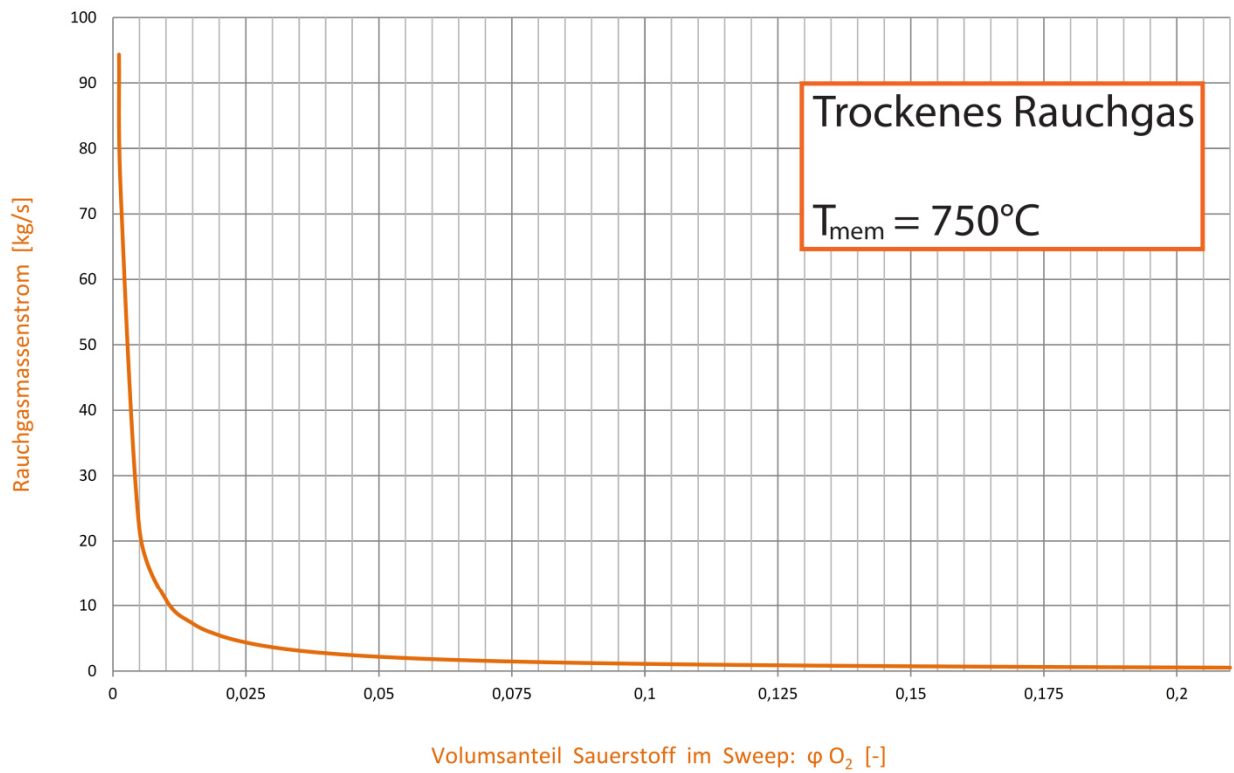
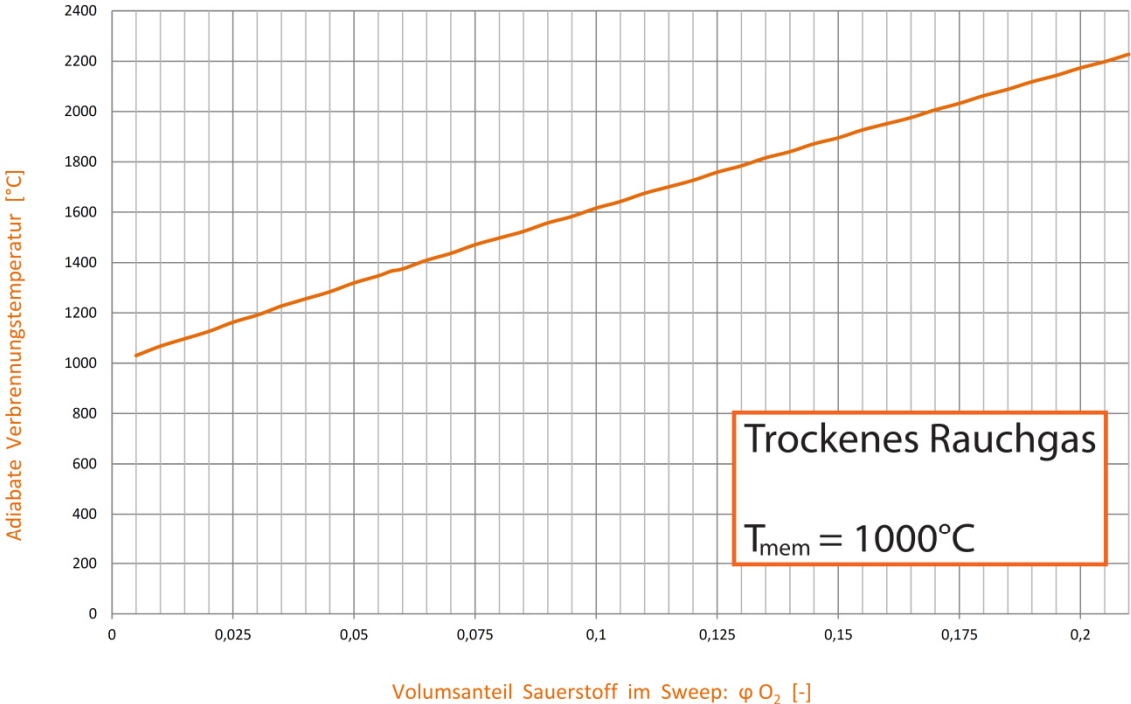


Abbildung A.7: Rauchgasmassenstrom über φ_{O_2} bei 750°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

Diagramme: Adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im feuchten/trockenen Sweep-Gas bei unterschiedlichen Membranbetriebstemperaturen



Volumensanteil Wasser im Sweep: φ_{H_2O} [-]

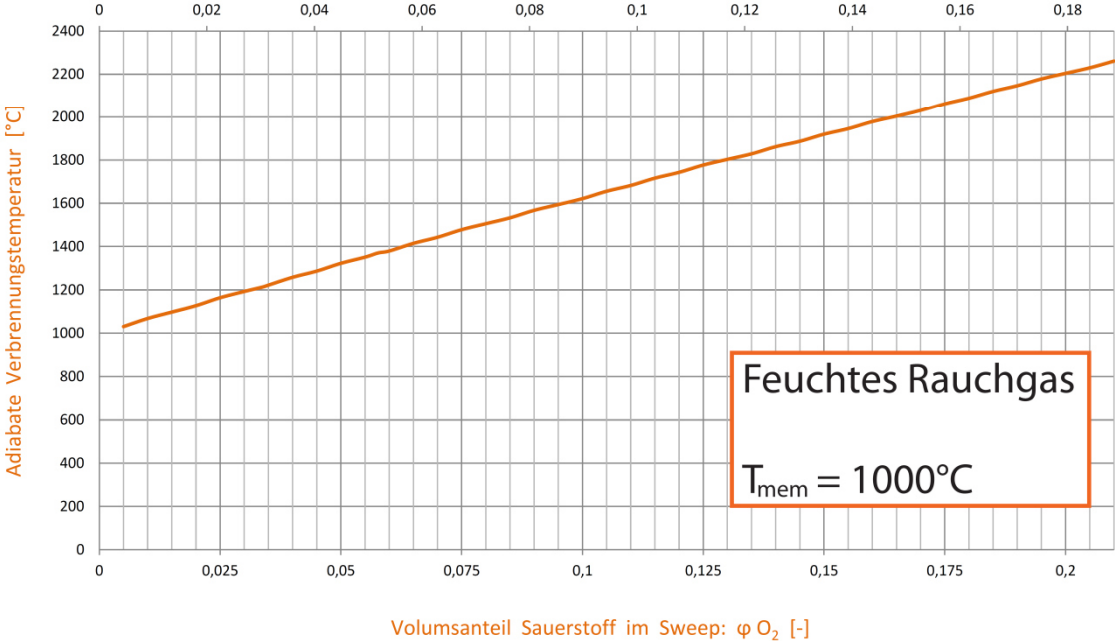


Abbildung A.8: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 1000°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

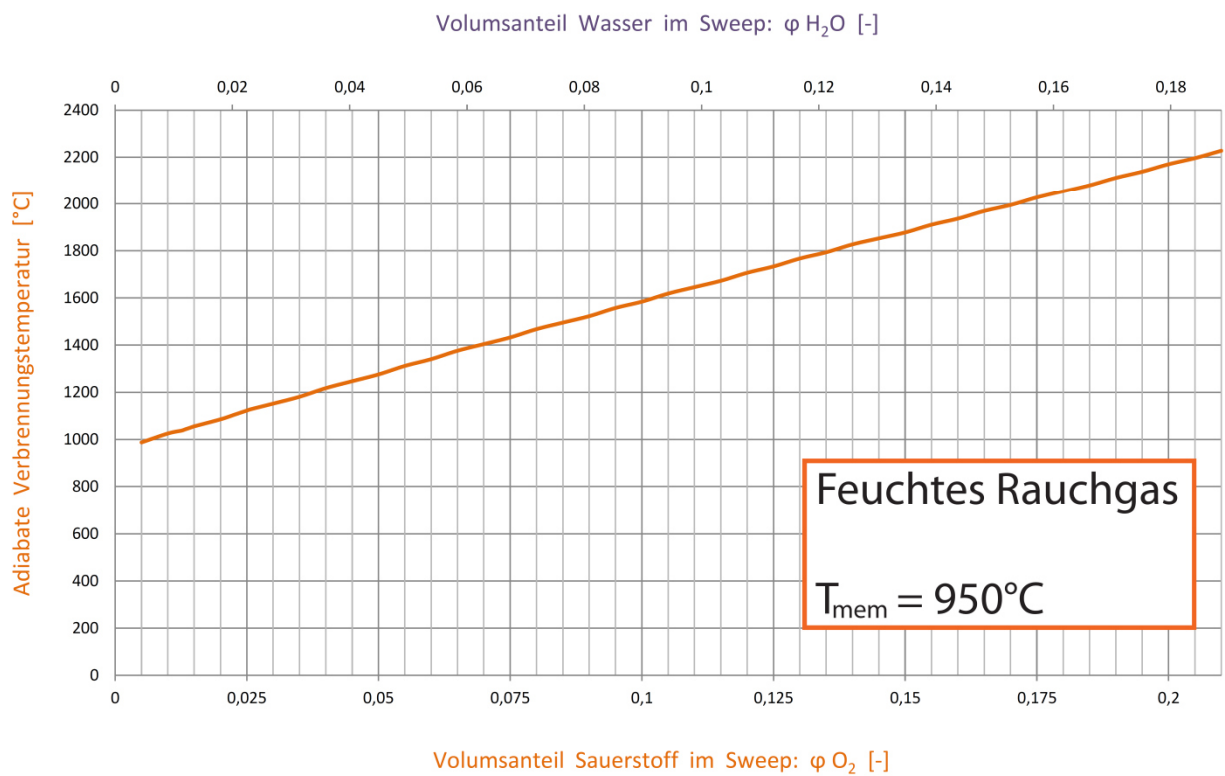
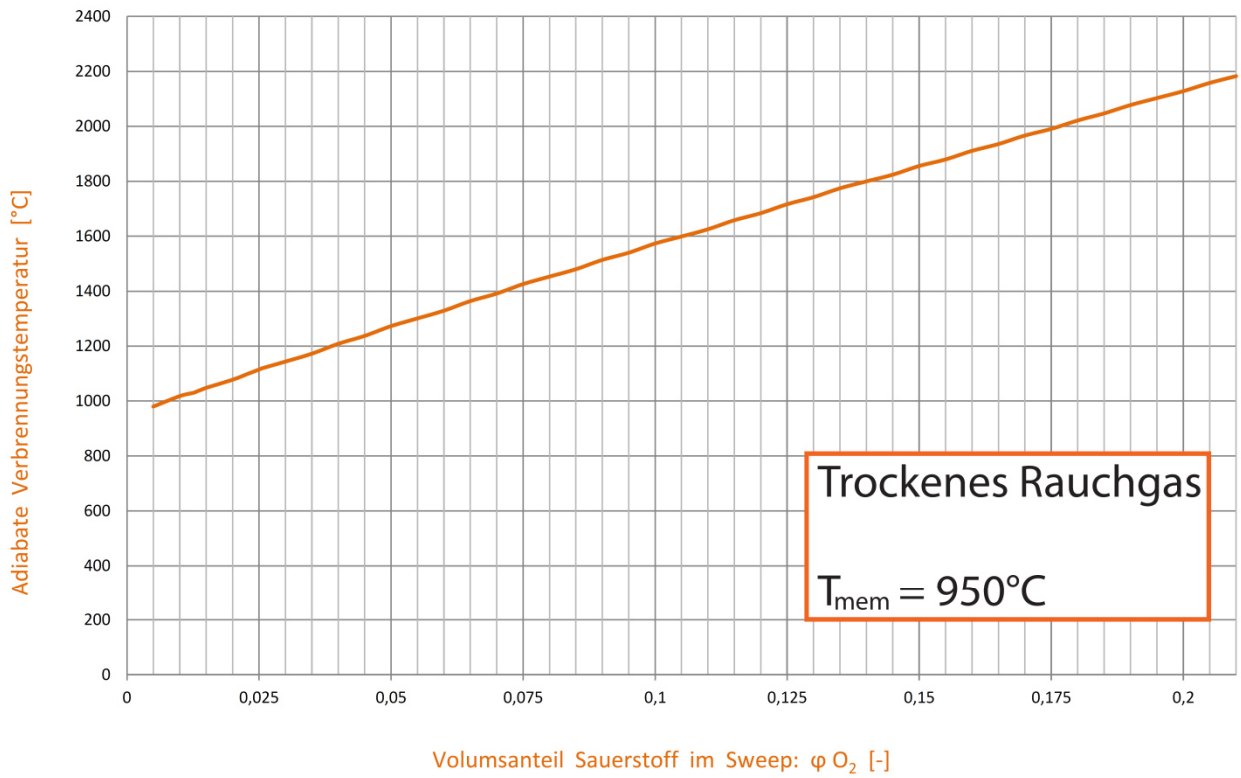


Abbildung A.9: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 950°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

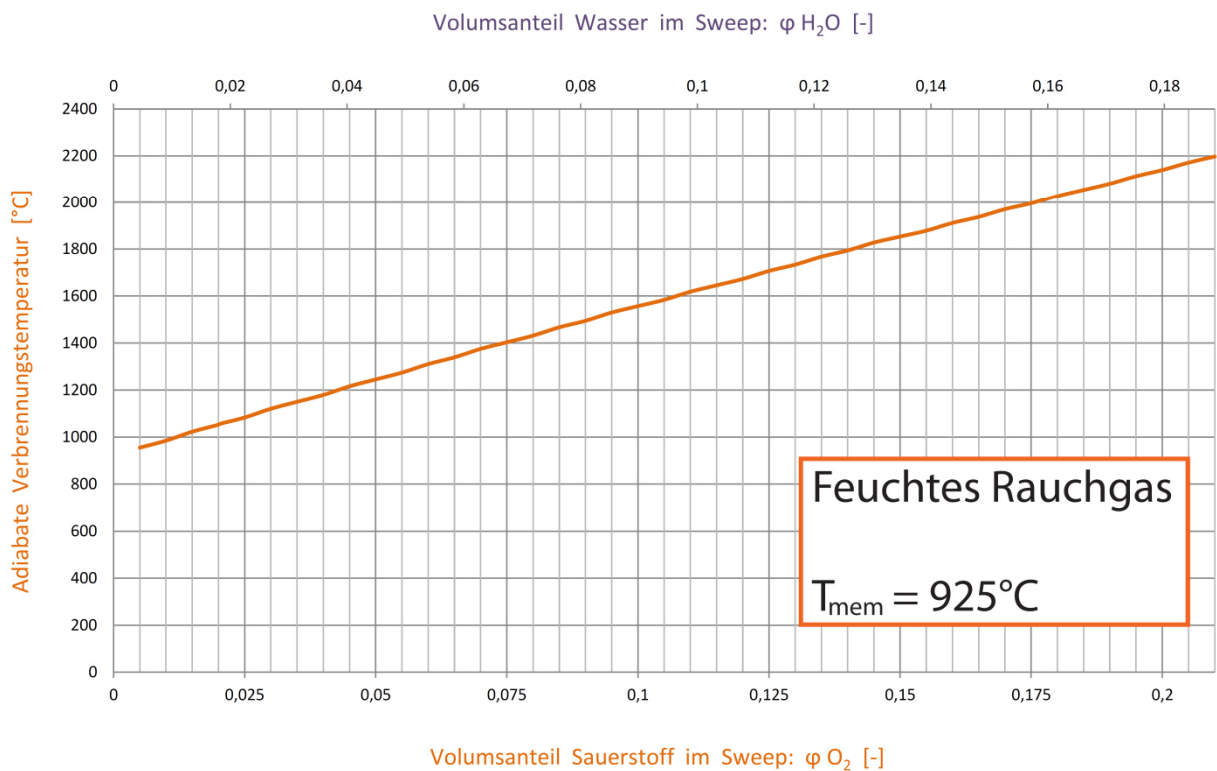
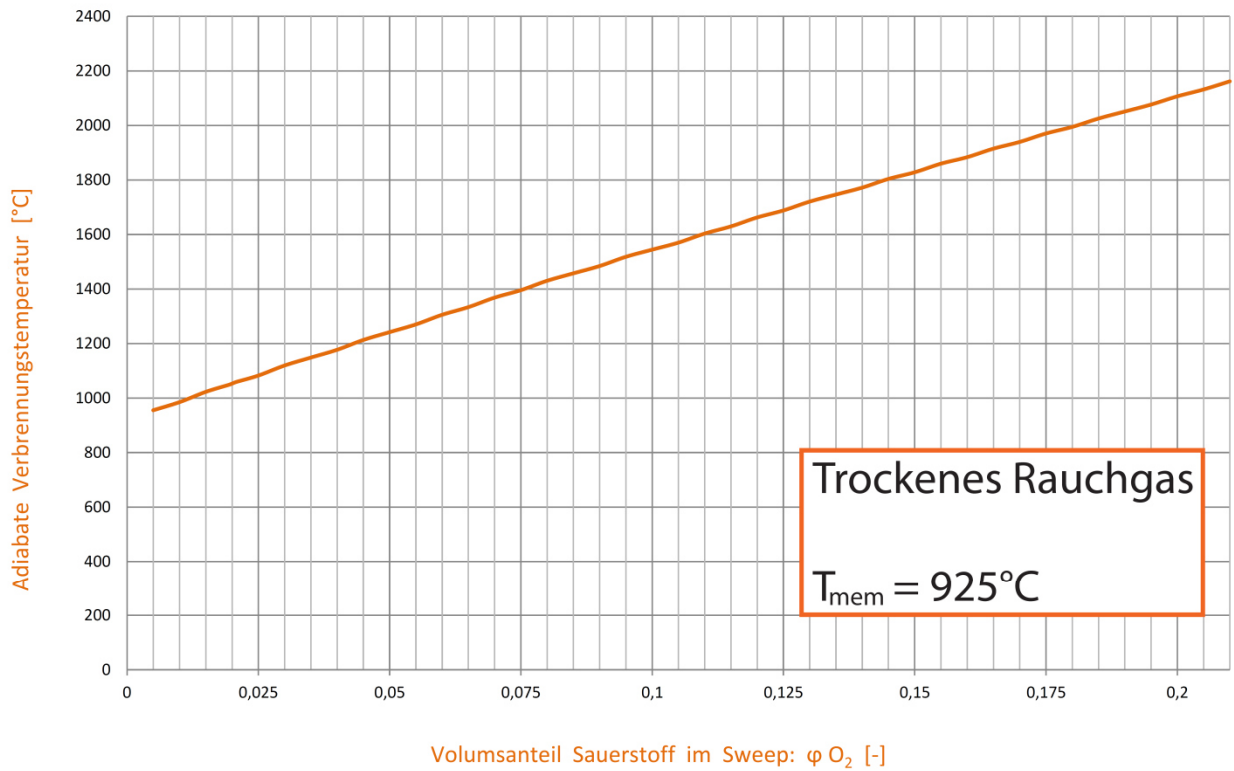


Abbildung A.10: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 925°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

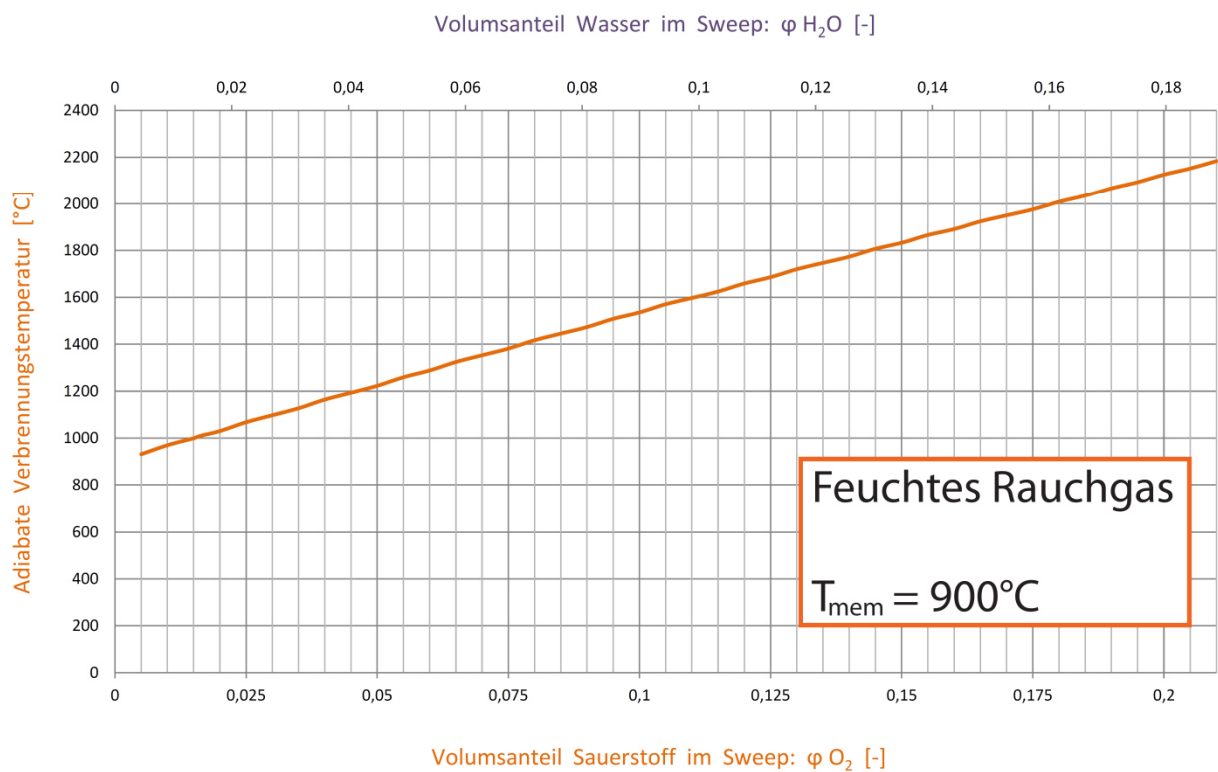
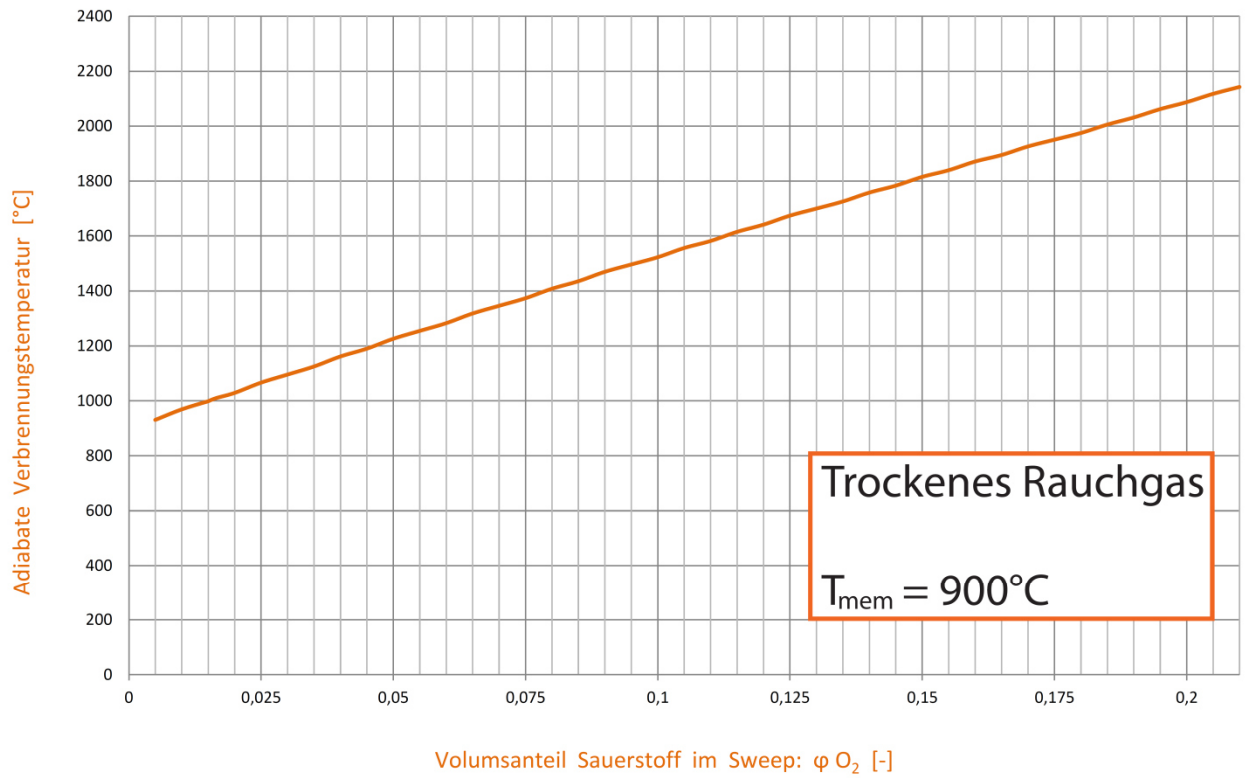


Abbildung A.11: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 900°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

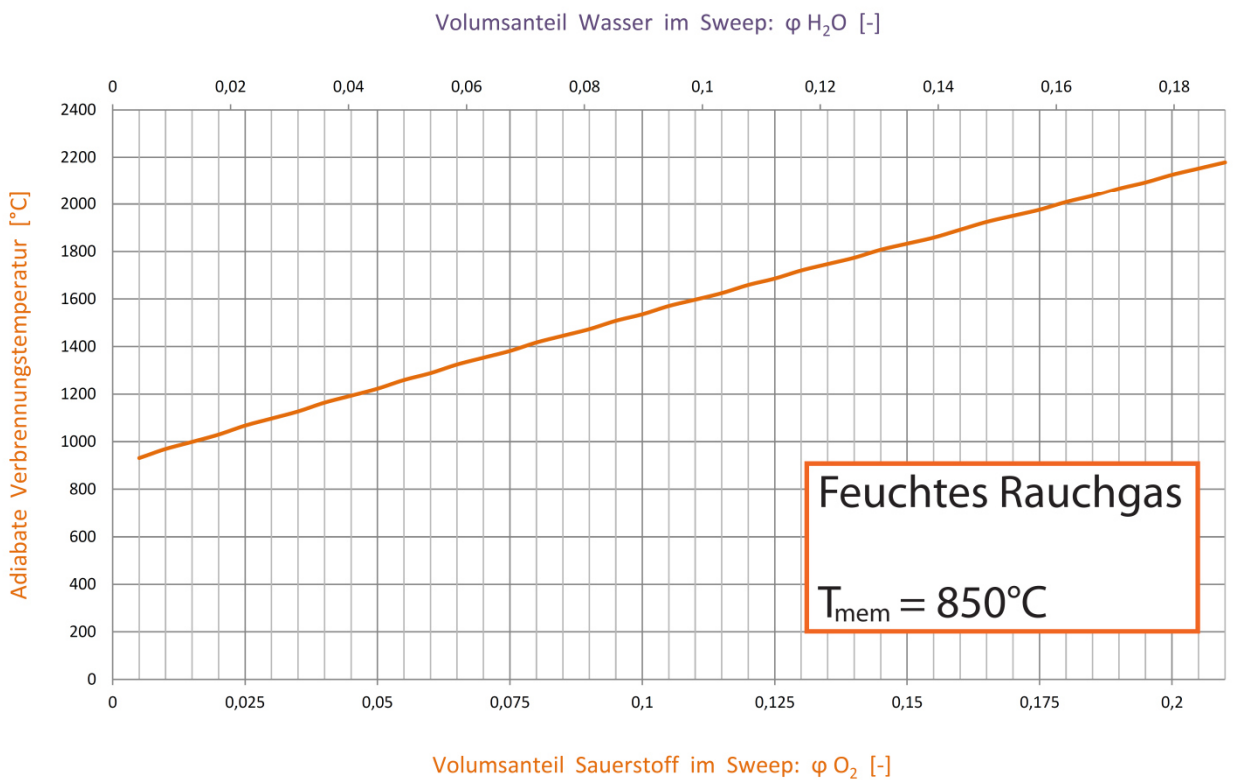
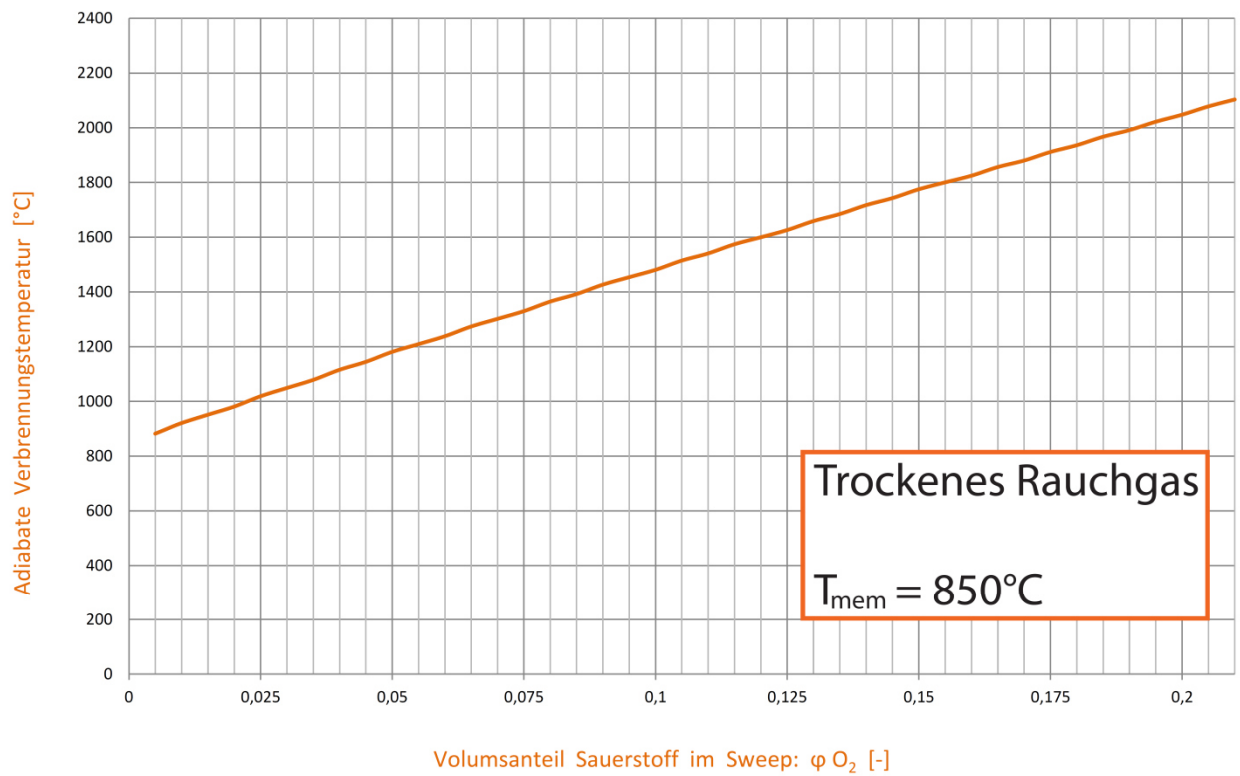


Abbildung A.12: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 850°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

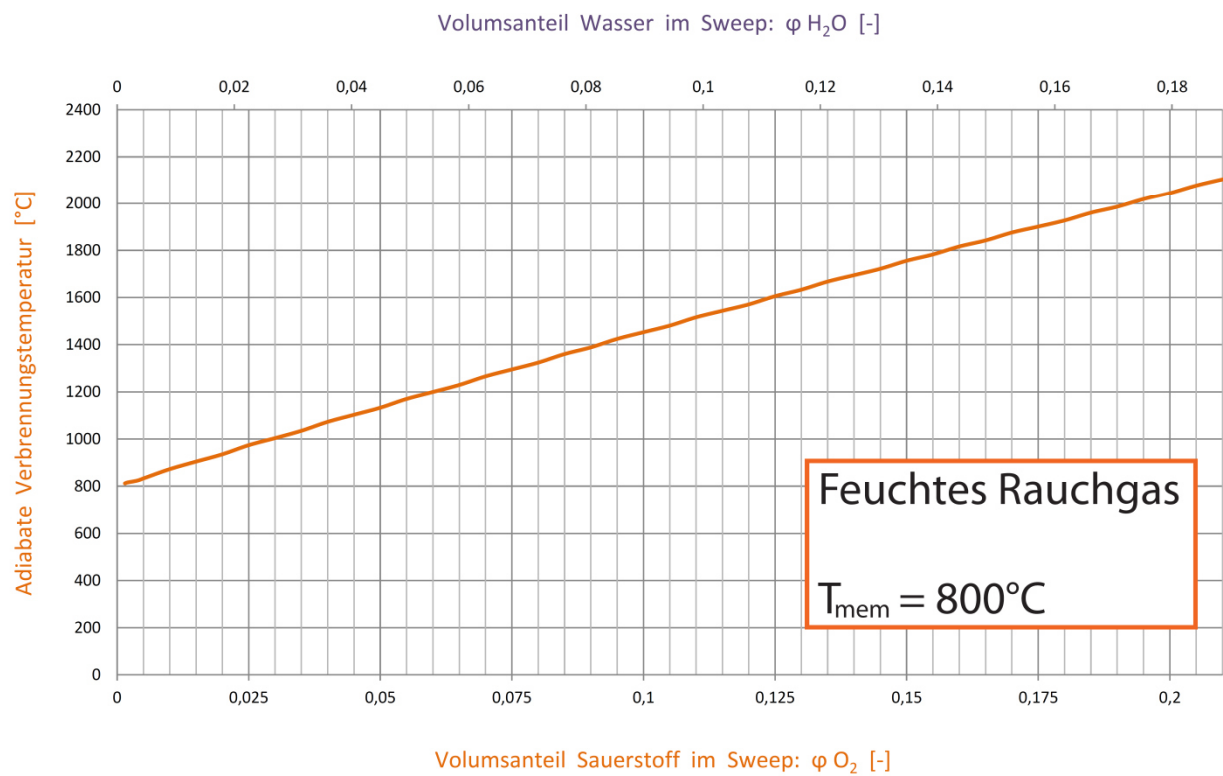
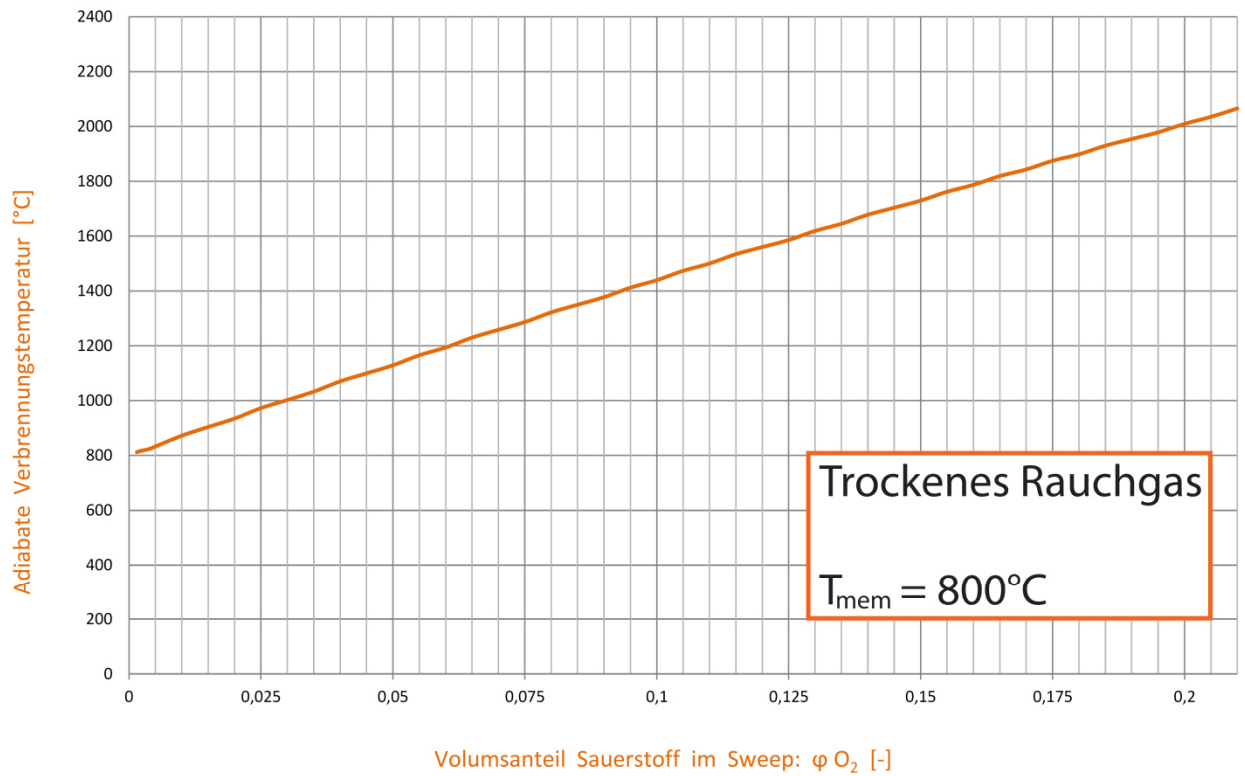


Abbildung A.13: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 800°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

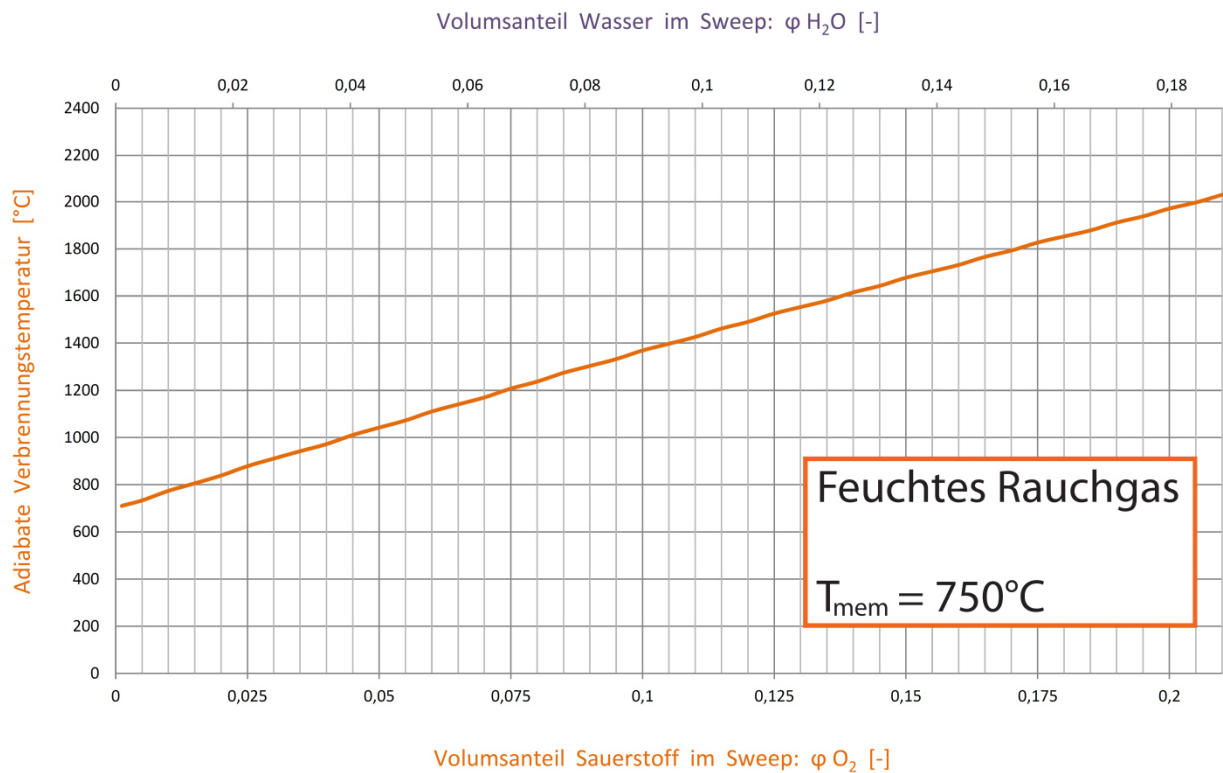
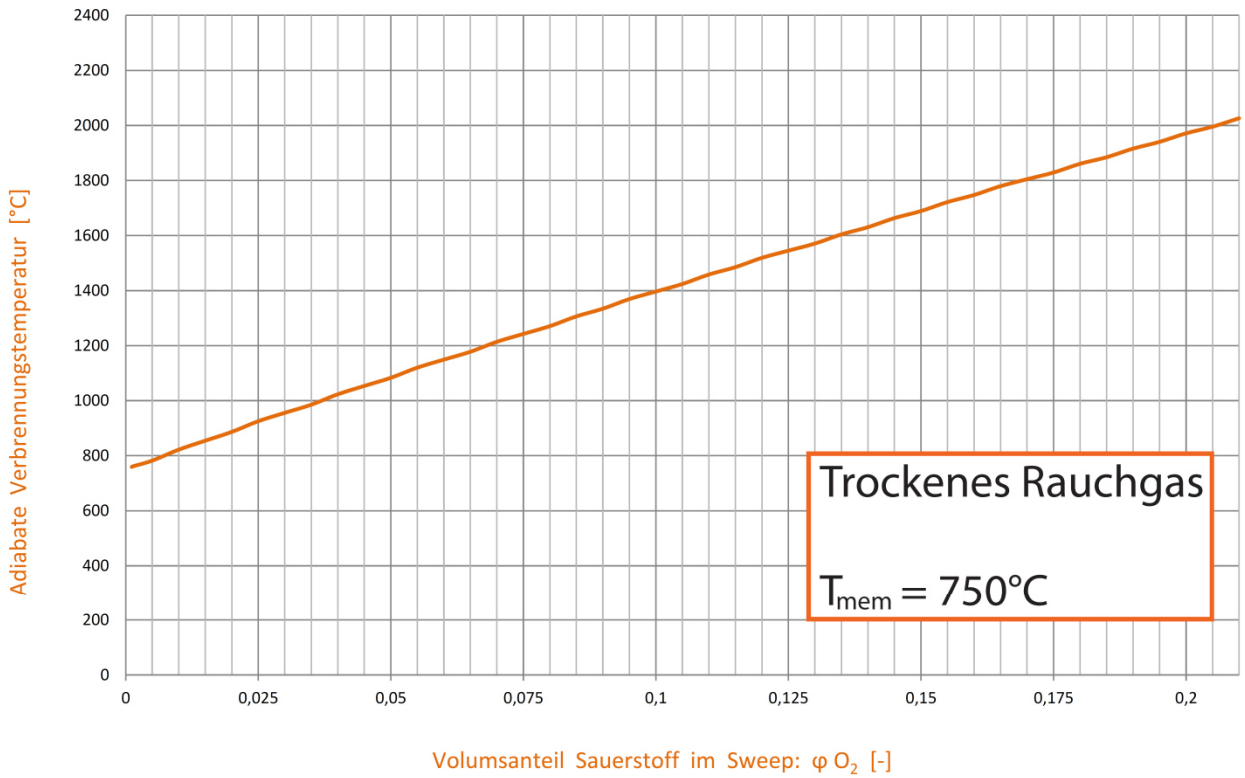


Abbildung A.14: Adiabate Verbrennungstemperatur über φ_{O_2} bei 750°C bei trockenem/feuchtem Rauchgas

Tabelle: Übersicht der Werte der einzelnen Membranen für Rauchgasmassenstrom und adiabate Verbrennungstemperatur

Tabelle A.7: Übersicht Rauchgasmassenstrom und adiabate Verbrennungstemperatur der untersuchten Membranen

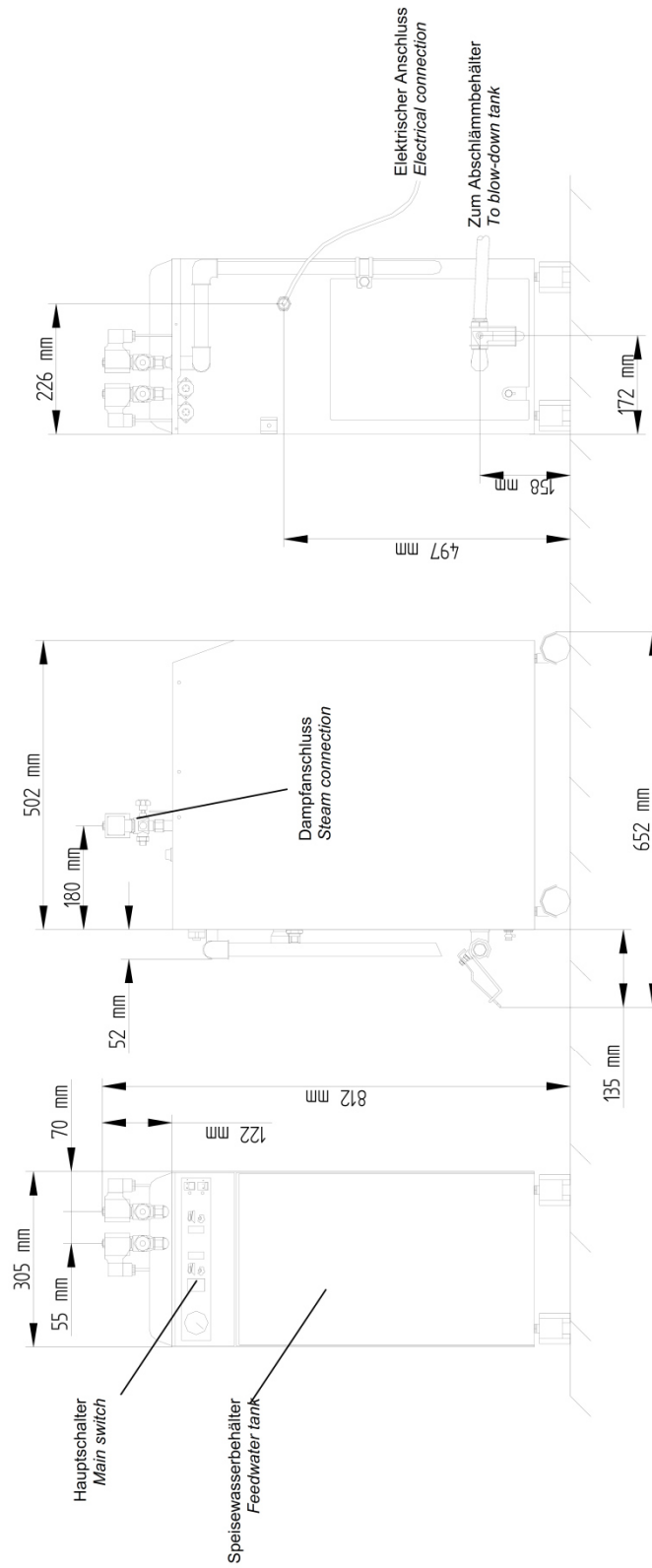
Membrane + Referenz	Betriebs- temperatur Membrane [°C]	φ_{O_2} im Sweep- Strom [-]	Trockenes Rauchgas		Feuchtes Rauchgas	
			\dot{m}_{RG} [kg/s]	t_{ad} [°C]	\dot{m}_{RG} [kg/s]	t_{ad} [°C]
LSCF [26]	1000	0,0338	3,21	1218,6	3,15	1220,3
		0,0577	1,88	1365,9	1,817	1370,5
SDC67-SCC33 [25]	950	0,0126	8,646	1029,6	8,583	1037,8
SDC75-SCF25 [25]		0,0133	8,185	1034,9	8,121	1043,1
LSCF [26]		0,0144	7,568	1043	7,504	1051,2
		0,0228	4,468	1097,9	4,705	1106,5
60CGO-40BSCF [13]		0,0242	4,484	1108,6	4,42	1117,3
		0,0258	4,219	1119,8	4,156	1128,5
BSCF [13]	925	0,0195	5,579	1049,2	5,516	1049,8
		0,0208	5,214	1059,4	5,15	1060,1
BSCF [13]	900	0,015	7,235	998,7	7,171	999,1
		0,0166	6,559	1010,4	6,496	1010,8
YSB [21]	850	0,0052	21,005	883,4	20,941	932,1
		0,0064	17,011	892,8	16,946	941,5
SDC [21]	800	0,0015	72,135	812	72,07	812
		0,002	55,018	815,7	54,954	815,7
YSB [21]		0,0038	28,508	823,5	28,444	823,6
		0,0055	19,879	836,6	19,815	836,6
SDC [21]	750	0,0012	94,357	759,3	94,293	709,5
		0,0015	73,123	762	73,059	712,2

Datenblatt Dampferzeuger



Technische Daten Dampferzeuger VEIT 2365
 Technical Data VEIT 2365 Steam Generator

Front View Lateral View Rear View
 Vorderansicht Seitenansicht Rückansicht



02.08.2005

*Änderungen sind vorbehalten. Alle Daten wurden nach bestem Wissen erstellt.
 All specifications have been made to the best of our knowledge. Subject to alterations.*

Modell	VEIT 2365 2,2 kW	VEIT 2365 4,4 kW	VEIT 2365 6,6 kW	VEIT 2365 9,0 kW
Artikelnummer	1236520000	1236510000	1236510010	1236510020
Elektrischer Anschluss	230 50-60 2,2	400 50-60 4,4	400 50-60 6,6	400 50-60 9,0
Netzseitige Absicherung	A	A	A	A
Wasseranschluss	optional	optional	optional	optional
Dampfanschluss	3/8	2x3/8	2x3/8	2x3/8
Betriebsdruck	3,5-4,0	3,5-4,0	3,5-4,0	5,0
Dampfmenge	3	6	9	12
Dampfverbraucher	1 Bügler	2 Bügler	2 Bügler	2 All-Steam Bügler, Sonstiges
Maße und Gewichte				
Breite	305	305	305	305
Höhe	812	812	812	812
Tiefe	652	652	652	652
Gewicht	40	40	40	40
Optionen	Mit Magnetventil und Kugelhahn (z.B. für Dataset) Art.-Nr. 1236520010	Mit einem Kugelhahn (All-Steam Bügler, Sonstiges) Art.-Nr. 1236510030		

Abbildung A.15: Datenblatt möglicher Dampferzeuger [55]

Datenblatt Vakuumpumpe



Membranpumpe MD 1C

Anwendungsgebiete: Ab- und Umpumpen von **aggressiven Gasen**, Vakuumerzeugung am Rotationsverdampfer, Geltrockner u. ä.

- **Dreistufig**, hohes Saugvermögen auch bei niedrigen Drücken
- Kontinuierliches, ölfreies Pumpen von Gasen
- Sehr leise und vibrationsarm
- Lange Lebensdauer
- Leichter Membran und Ventilwechsel
- Chemiefeste Materialien: PTFE und ETFE
- Anschlüsse für Schlauch mit ID 8 mm

Technische Daten:

Anzahl der Stufen	3
Saugvermögen 50/60 Hz (m ³ /h) bzw. (l/min)	1,3/1,5 bzw. 22/25
Enddruck (mbar abs.)	2
Enddruck mit Gasballast (mbar)	4
Max. Gegendruck am Auslass (mbar abs.)	1,1
Anschluss Saugseite, Schlauchwelle (mm)	10
Anschluss Druckseite, Schlauchwelle (mm)	8
Motorleistung (kW)	0,08
Abmessungen ohne Griff L x B x H (mm)	316 x 143 x 223
Gewicht (kg)	6,9

Artikel	Typ	VE (Stück)	Preis	
■ HC95.1	MD 1C	1	2.015,00 €	🛒

● ARTIKEL VERFÜGBAR AB LAGER ■ ARTIKEL KURZFRISTIG VERFÜGBAR ▲ ARTIKEL NICHT VERFÜGBAR

Abbildung A.16: Mögliche Vakuumpumpe für 3-Punkt-Betrieb [56]

Tabellen: Wärmeausdehnungskoeffizienten

Tabelle A.8: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Membranenwerkstoffe (1) [57]

Composition	TEC (10^{-6} K^{-1})
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3-x}$	21.5
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_{3-x}$	20.2
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	18.5
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	18.9
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-x}$	25.0
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$	22.3
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$	20.5
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	14.9
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-x}$	16.3 [22]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	17.5
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	(20.3) [19]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$	(21.4) [19]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-x}$	13.9
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	14.8
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	(19.3) [19]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-x}$	(17.6) [19]
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	12.8
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	10.9
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	11.6
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	11.1
$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	10.8
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	12.3
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	9.5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	11.6
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	13.0
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$	11.4

Tabelle A.9: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Membranwerkstoffe (2) [58]

Composition	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 20–600 $^\circ\text{C}$	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 870–1050 $^\circ\text{C}$
$p\text{O}_2 = 0.21 \text{ atm}$		
LSFG 9191	10.2	13.4
LSFG 8291	8.9	14.8
LSFG 7391	10.8	15.8
LSFG 6491	11.8	23.1
LSFG 7373	11.0	18.5
LSFG 6473	11.4	20.8
LSFG 6464	9.8	19.9
LSFG 6482	11.7	19.2
$p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ atm}$		
LSFG 9191	10.1	13.8
LSFG 8291	10.0	16.7
LSFG 7391	10.8	18.0
LSFG 6491	11.9	32.0
LSFG 7373	12.6	22.0
LSFG 6473	11.1	22.5
LSFG 6464	11.0	21.9
LSFG 6482	11.5	22.5