

Projektbericht

Max-Buchner-Forschungsstipendium

MBFSt-Kennziffer: 3391

Hochdruckgastrennung mittels mikroporöser keramischer Membranen

Antragsteller: Dr.-Ing. Yuliya Schießer, Technische Hochschule Köln, Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik

Anorganische Membranen für die Gastrennung sind heute Teil der etablierten Membranforschung. Abgesehen von guten Trenneigenschaften ist das eigentliche Alleinstellungsmerkmal dieser Membranen die hohe Druck- und Temperaturstabilität. Auch überkritische Bedingungen mit Drücken jenseits von 10 MPa und Temperaturen von über 400 K lassen sich mit anorganischen Membranen realisieren. Im Rahmen der Arbeit wurde die Trennung von äquimolarem Gasgemischen mittels Kohlenstoffmembran zwischen 300 und 450 K bei bis zu 20 MPa Feddruck untersucht.

Obwohl Kohlenstoffmembranen die erforderlichen Eigenschaften für den Einsatz unter Hochdruckbedingungen aufweisen, liegen bisher kaum Veröffentlichungen zur Untersuchung ihres Trennverhaltens oberhalb weniger MPa vor. Auch bilden die etablierten Stofftransportmodelle zur Beschreibung von porösen bzw. adsorptionsselektiven Membranen die Messergebnisse für hohe Drücke nicht zufriedenstellend ab.

Im Rahmen der Promotion wird das Verhalten von Kohlenstoffmembranen bei Drücken von bis zu 20 MPa und Temperaturen bis 450 K mit dem Ziel betrachtet, ein umfassendes Verständnis für die Transportphänomene bei Hochdruckbedingungen zu erlangen.

Bei den untersuchten Membranen handelt es sich um Rohrmembranen mit 7 mm Innendurchmesser und einer Länge von 250 mm (Abbildung 1). Die Kohlenstofftrennschicht ist auf der Innenseite eines rohrförmigen porösen Aluminiumoxidträgers aufgebracht. Die Porengröße der Kohlenstofftrennschicht ergeben sich aus dem Abstand der Graphit-Ebenen und liegt unter 0,5 nm. Entwickelt und Hergestellt wurden die Membranen vom Fraunhofer IKTS Hermsdorf.



Abbildung 1: Untersuchte Kohlenstoffmembran

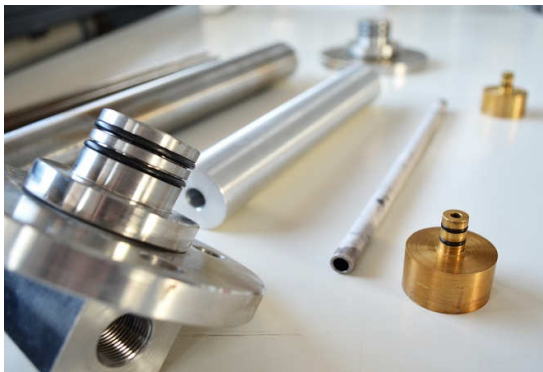


Abbildung 2: Hochdrucktestzelle

Für die Vermessung des Permeations- und Trennverhaltens wurde eine Versuchsanlage sowie eine Membrantestzelle (Abbildung 2) entwickelt und gebaut. Die Anlage hat einen maximalen Betriebsdruck von 20 MPa und kann Messun-

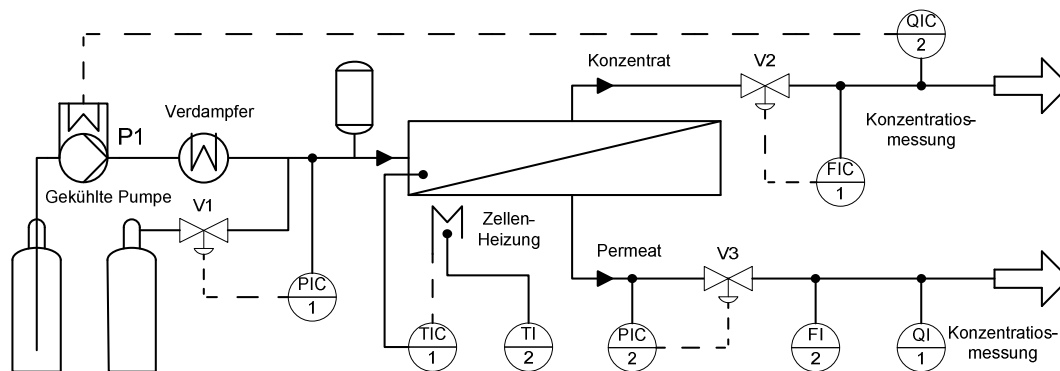


Abbildung 3: Fließbild der Membranversuchsanlage

gen bei Temperaturen bis zu 450 K durchführen (Abbildung 3).

Die Feed-Komponenten werden in Gasflaschen mit einem Druck von 30 MPa bereitgestellt, oder mit einer gekühlten Hochdruckpumpe dosiert, wenn es sich um Gase mit niedrigem Dampfdruck (z.B. CO₂, Propan, Butan) handelt. Die Regelung der Drücke, der Überströmung, der Feed-Konzentration und der Zellen-Temperatur erfolgt über eine echtzeitfähige Anlagensteuerung. Neben der Regelung der Messbedingungen muss sie vor allem sicherstellen, dass die maximale mechanische Belastbarkeit der Membran nicht überschritten wird.

Es wurde bei den Versuchen festgestellt, dass eine Beaufschlagung sowohl mit CO₂ (Abbildung 4) als auch mit Helium (Abbildung 5) bei hohen Drücken zu einer bleibenden Reduzierung der Membranpermeanz (Transmembranfluss pro Fugazitätsdifferenz zwischen Feed und Permeatseite) führt. Wobei der Effekt bei CO₂ deutlich stärker ausgeprägt ist. Nach einer einmaligen Beaufschlagung mit dem Maximaldruck (1. Messung) zeigen alle Folgemessungen reproduzierbare Ergebnisse auf dem Niveau der im Diagramm aufgezeigten Messreihe.

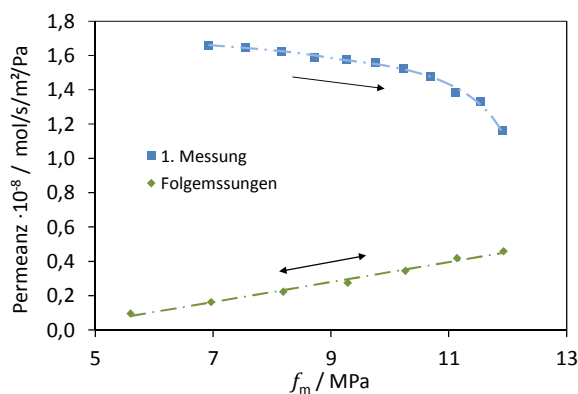


Abbildung 4: Beaufschlagung mit CO₂ bei 1 MPa Transmembrandruck aufgetragen über die mittlere Fugazität bei der ersten Druckbeaufschlagung (▲) und den Folgemessungen (■)

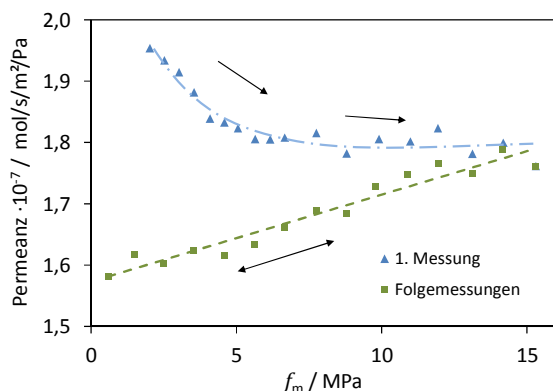


Abbildung 5: Permeanz von Helium bei 1 MPa Transmembrandruck aufgetragen über die mittlere Fugazität bei der ersten Druckbeaufschlagung (▲) und den Folgemessungen (■)

Da der Effekt nicht von der Höhe des Transmembrandruckes, sondern vom absoluten Druck abhängig ist, kann eine mechanisch verursachte Veränderung der Membran ausgeschlossen werden. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass es zu einer adsorptionsartigen Bindung der Gasmoleküle an die Trennschicht kommt. Eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den so gebundenen und den beweglichen Molekülen kommt anscheinend aber nicht zu Stande, da eine Absenkung des Drucks nicht unmittelbar zu einer Desorption dieser Moleküle führt.

Für äquimolare CO_2 -Gemische mit He und N_2 konnten selbst bei sehr hohen Drücken signifikante Selektivitäten erreicht werden (Abbildung 6 und Abbildung 7). Die in den Diagrammen gekennzeichnete maximal erreichbare Selektivität stellt den Zustand da, an dem der Partialdruck des besser permeierenden CO_2 auf der Feedseite und Permeatseite identisch sind, also kein Treibendes Potential mehr vorhanden ist.

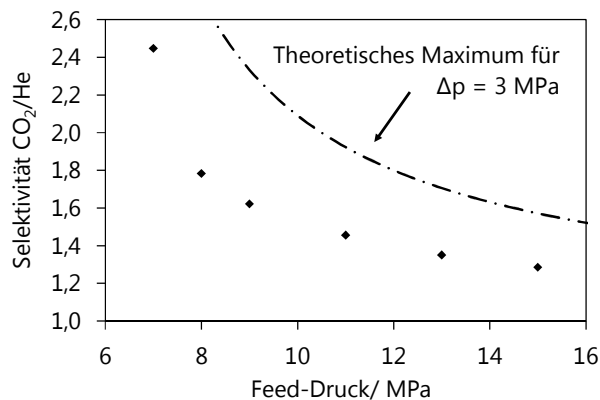


Abbildung 6: Abhängigkeit der Selektivität vom Feed-Druck für ein äquimolares CO_2/He -Gemisch bei 3 MPa Transmembrandruck

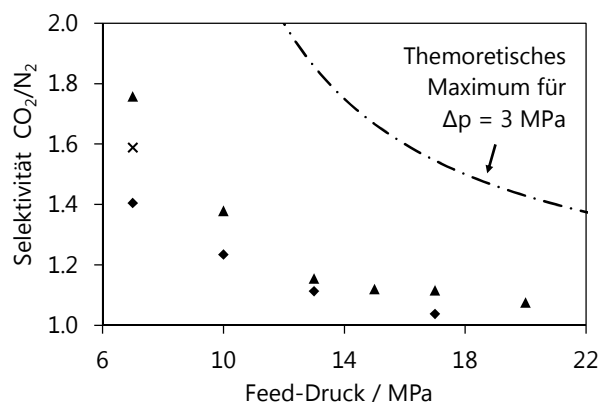


Abbildung 7: Abhängigkeit der Selektivität vom Feed-Druck für ein äquimolares CO₂/N₂-Gemisch bei einem Transmembrandruck von 3 (◆), 4 (x) und 5 MPa (▲)

Wie erwartet, erhöhen sich Fluss und Selektivität mit dem Transmembrandruck, während ein hoher Permeat-Druck zu einer geringen Selektivität führt.

Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurden Trennversuche mit einem äquimolaren CO₂/Stickstoff-Gemisch zwischen 300 und 450 K durchgeführt. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, lassen sich die Flüsse der beiden Komponenten über den großen Temperaturbereich gut mit einem Arrheniusansatz beschreiben (gestrichelte Linien). Mit zunehmender Temperatur ist eine deutliche Steigerung der CO₂-Selektivität zu erkennen.

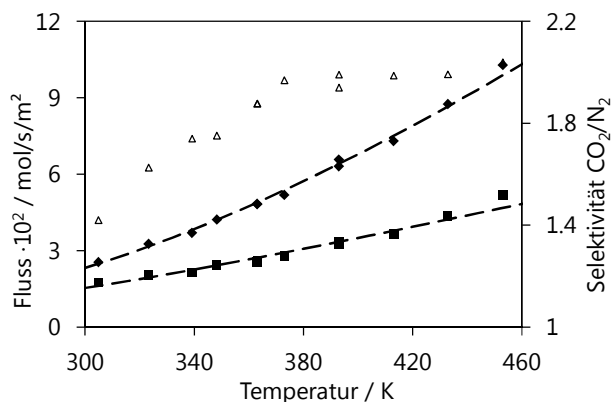


Abbildung 8: Abhängigkeit des Transmembranflusses von der Temperatur bei 7 MPa Feed- und 0,1 MPa Permeatdruck für CO₂ (◆) und N₂ (■); Trennfaktor (Δ)

Die Untersuchung zeigt, dass der Einsatz von Kohlenstoffmembranen prinzipiell für Hochdruck- und Hochtemperanwendungen möglich ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Membranen auch bei sehr hohen Drücken und Temperaturen gute Selektivitäten und Flüsse ermöglichen sowie die erforderliche mechanische Festigkeit aufweisen. Bei einem Einsatz mit hohem permeatseitigen Druck ist zu beachten, dass die erreichbare Selektivität nicht nur durch die Membran, sondern in erster Linie durch das verfügbare treibende Potential begrenzt ist.

Für den Transport der Komponenten in den untersuchten binären Gemischen wurde eine Proportionalität des Flusses zum Gradienten der Fugazität und der absoluten Beladung festgestellt. Formulieren lässt sich der Ansatz wie folgt:

$$j_i = D_i q_i \nabla f_i$$

Wobei D_i hier ortsunabhängig ist und die Beweglichkeit der jeweiligen Komponente quantifiziert. Die Beladung q_i sowie der Gradient der Fugazität f_i müssen ortsabhängig betrachtet werden und ergeben sich aus den Randbedingungen sowie der Sorptionsisotherme. j_i ist der resultierende Fluss. Abbildung 9 zeigt den Vergleich von Modell und Messung.

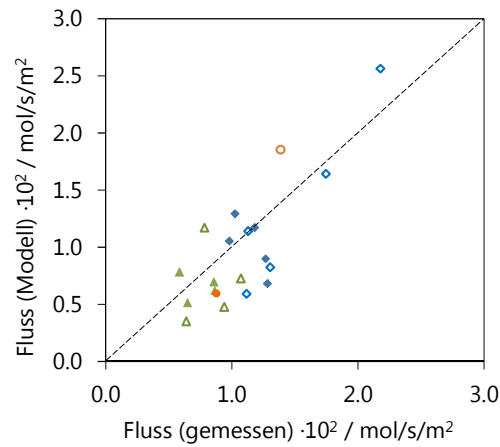


Abbildung 9: Übereinstimmung des Modells für ein äquimolares CO_2/N_2 Gemisch bei 300 K über einen Feed-Druckbereich von 7 bis 20 MPa