



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6621

**Abreicherung von Kohlen-
dioxid aus Kohlendioxid-
Wasserstoff-Gemischen
mit aminfunktionalisierten
Polymermembranen und
Untersuchungen zu
Transport- und Reaktions-
vorgängen in Kohlen-
dioxid-Polymer-Systemen**

A. Konrad

Institut für Technische Chemie

Juli 2002

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6621

Abreicherung von Kohlendioxid aus Kohlendioxid-Wasserstoff-
Gemischen mit aminfunktionalisierten Polymermembranen und
Untersuchungen zu Transport- und Reaktionsvorgängen in
Kohlendioxid-Polymer-Systemen

Andreas Konrad

Institut für Technische Chemie

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Abreicherung von CO₂ aus CO₂-H₂-Gemischen mit aminfunktionalisierten Polymermembranen

Zusammenfassung

Zielsetzung der Arbeit ist die Eignung von Membranverfahren für die Abreicherung von CO₂ aus CO₂-H₂-Mischungen zu untersuchen. Als Applikationsbeispiel wird ein H₂-Speicher auf Basis von Ameisensäure gewählt. Bei der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure entsteht eine CO₂-H₂-Mischung bei Drücken von 1-3 MPa, aus der CO₂ selektiv mit Membranen abgetrennt werden soll und H₂ unter Druck die Trenneinheit verläßt und ohne Komprimierung weiter verwendet werden kann. Die untersuchten Carrier-Membranen enthalten für den bevorzugten Transport von CO₂ aminfunktionalisierte Gruppen.

Die Arbeit gibt einführend einen Überblick zum Stand der Technik bei der H₂-Speicherung und bei für CO₂ bevorzugt permeablen Membranen.

Des Weiteren wird ein makroskopisches Modell zur Beschreibung des Transports von CO₂ in Carrier Membranen, unter Einbeziehung der Funktion von Wasser, entwickelt. Als aminfunktionalisierte Polymere für Membrantrennschichten werden kationen- und anionenaustauschende Polymere synthetisiert. Als Gerüstpolymere verwendet werden Polyetherketone, Polyvinylalkohol und Epichlorhydrinpolymere.

Die hergestellten Membranen werden bezüglich ihrer druck- und temperaturabhängigen Permeationseigenschaften im Bereich von 283-353 K und 0-4 MPa charakterisiert.

Es konnte gezeigt werden, daß eine Abreicherung von CO₂ aus CO₂-H₂-Mischungen durchführbar ist. Die erreichbaren Trennfaktoren sind sehr stark vom CO₂-Partialdruck im Feed abhängig. Bei Partialdrücken < 0,5 MPa werden CO₂/H₂-Trennfaktoren bis zu 25 bei Permeabilitäten bis 1000 barrer gefunden. Bei höheren CO₂-Partialdrücken kommt es durch die Sättigung von Carrier-Positionen zu Selektivitätsverlusten, es sind nur noch Trennfaktoren von ca. 5 (allerdings auch in Anwesenheit von Wasser) erreichbar. Ein H₂-Speichersystem auf der Basis von Ameisensäure zur Herstellung von H₂ >95 Vol% unter Druck wäre somit mit einem zweistufigen Membransystem realisierbar.

Removal of carbon dioxide out of mixtures of carbon dioxide and hydrogen with amino-functionalized polymeric membranes

Abstract

Aim of this work is to investigate the suitability of a membrane process for the removal of carbon dioxide from carbon dioxide/ hydrogen - mixtures. As an example for an application a hydrogen storage unit on the base of formic acid is selected. By catalytic decomposition of formic acid a mixture of carbon dioxide and hydrogen at pressures between 1-3 MPa is generated. Carbon dioxide is selectively separated by membranes and hydrogen is generated under pressure for further use without the need of compressing. The examined membranes contain amino functionalisations for the facilitated transport of carbon dioxide.

The work gives as an overview of the state of the art of hydrogen storage and preferred carbon dioxide permeable membranes.

Furthermore an macroscopic model for the description of the transport of carbon dioxide in carrier membranes including the function of water is developed.

As amino-functionalized polymers for membrane separation layers of cation- and anion-exchange polymers are synthesised. As basic polymer polyetherketons, polyvinyl alcohol and epichlorhydrin polymers are used.

The pressure and temperature dependent permeation rates in the range of 283-353 K and 0-4 MPa of the manufactured membranes are determined.

It was shown, that a the removal of carbon dioxide out of carbon dioxide hydrogen mixtures is feasible. The reachable separation factors depend greatly from carbon dioxide partial pressure in feed. At partial pressures < 0.5 MPa separation factors up to 25 at permeabilities of 1000 barrers are found. At higher partial pressures saturation of the carrier positions leads to reduced selectivity. Only separation factors of 5 (but also in the presence of water vapor) can be reached. A hydrogen storage unit based on formic acid for the production of hydrogen >95 vol% under pressure can be realised with an two stage membrane system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Stand der Technik - Hintergrund	3
1.3.1	Wasserstoffspeicherung	3
1.3.2	Diskussion der Verfahrensvarianten am Beispiel Fahrzeugantriebe	4
1.3.3	Verfahrensalternativen zur Abtrennung von CO ₂	6
2	Gastrennung mit Membranen	7
2.1	Aufbau von Membranen und Modulen	7
2.1.1	Membranomorphologie	7
2.1.2	Membranmodule	8
2.2	Kenngrößen von Gastrennmembranen	11
2.2.1	Permeabilität	11
2.2.2	Trennfaktor	11
2.3	Energieverbrauch der Gastrennung mit Membranen	13
3	Gastrennmembranen zur Abtrennung von CO₂	15
3.1.1	Siliciumorganische Polymere	16
3.1.2	Flüssigmembranen	16
3.1.3	Aminfunktionalisierte Polymere	17
3.1.3.1	Kationenaustauscher	17
3.1.3.2	Polymere mit kovalent gebundenen Aminen	18
3.1.4	Hydrogele	20
3.1.5	Polyimide	20
3.1.6	Sonstige verwendete Membranmaterialien	21
3.1.7	Zusammenfassende Beurteilung	22
4	Transport in Membranen	25
4.1	Transport in porösen und dichten Strukturen	25
4.2	Transport in Lösungs-Diffusions-Membranen	26
4.2.1	Modellierungsansätze	26
4.2.2	Makroskopische Beschreibung: Lösungs-Diffusions-Modell nach Graham	27
4.3	Transport in Carrier-Membranen	28
4.3.1	Carrier-Systeme für CO ₂	28
4.3.2	Beschreibung durch ein makroskopisches Modell	30
4.3.3	Erweiterung des Modells: Analyse der Reaktionskinetik der Carrier und der Diffusionskoeffizienten	33
4.3.4	Erweiterung des Modells: Analyse der Funktion von Wasser	38
4.4	Zusammenfassende Beurteilung	40

5	Membranherstellung - Synthese und Charakterisierung von Trennschichtpolymeren	42
5.1	Herstellung der Trägerschichten.....	42
5.2	Beschichtung der Trägermembran mit Trennschichten.....	43
5.3	Charakterisierung von Ionenaustauschermaterialien	44
5.3.1	Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität von Kationenaustauschern	44
5.3.2	Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität von Anionenaustauschern	44
5.3.3	Bestimmung des Wassergehaltes.....	45
5.4	Herstellung und Charakterisierung von Kationenaustauschermaterialien.....	45
5.4.1	Nafion	45
5.4.2	Sulfonierte Polyetherketone	45
5.4.2.1	Reaktivität von Polyetherketonen	46
5.4.2.2	Synthese und Aufarbeitung sulfonierter Polyetherketone	47
5.4.2.3	Membranherstellung aus sulfonierten PEEK.....	48
5.4.2.4	Thermisches Verhalten von sulfonierten Polyetherketonen	50
5.5	Herstellung und Charakterisierung von Anionenaustauschermaterialien.....	52
5.5.1	Polyvinylalkoholderivate	52
5.5.1.1	Polyvinylalkohol-Aminfunktionalisierung über Acetalisierung.....	52
5.5.1.2	Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Chloracetaldehyd	53
5.5.1.3	Thermisches Verhalten von PVACI	55
5.5.1.4	Membransynthese mit PVACI als Rohstoff.....	56
5.5.2	Epichlorhydrinpolymere.....	57
5.5.2.1	Aminfunktionen bei Umsetzungen aus Polyepichlorhydrinen mit Polyethylenimin	57
5.5.2.2	Umsetzungen von Polyepichlorhydrinen mit Polyethylenimin	58
5.5.2.3	Thermische Eigenschaften von Umsetzungsprodukten aus Polyepichlorhydrin.....	60
6	Experimentelle Methoden zur Untersuchung der	
	Transporteigenschaften von Membranen	63
6.1	Permeationsmessungen	63
6.1.1	Druckanstiegsmethode zur Bestimmung der Permeationsraten von Einzelgasen	63
6.1.2	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit der "time lag"-Methode.....	65
6.1.3	Spülgasmethode zur Bestimmung von Permeationsraten und Trennfaktoren	66
6.2	Prüfung von Membranen auf Defektfreiheit	68
6.2.1	Bubble-Point-Test	68
6.2.2	Variation der Überströmungsrate	69
6.3	Aufbau der Versuchsanordnungen für Permeationsmessungen und experimentelles Vorgehen	69
6.3.1	Druckanstiegsapparatur	70
6.3.2	Meßstand für Spülgasmessungen	71
6.4	Elektrochemische Charakterisierung	75
6.5	Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und elektrischem Widerstand	75
6.6	Bestimmung des Membranwiderstandes.....	76

7	Diskussion der Ergebnisse	78
7.1	Messungen mit Einzelgasen	79
7.1.1	Nafion 117-EDAH ⁺ -Membran	79
7.1.2	Anionenaustauscherpolymere	84
7.1.2.1	Membran Typ C3	84
7.1.2.2	Membran Typ C1	87
7.2	Messungen mit Gasgemischen	94
7.2.1	Anionenaustauscher Typ H3	94
7.2.2	Anionenaustauscher Typ C4	96
7.2.2.1	Bestimmung von Aktivierungsenergien	97
7.2.3	Lamine aus PDMS und Anionenaustauschern	101
7.3	Widerstandsmessungen	103
8	Zusammenfassende Diskussion der Funktion von Wasser	108
9	Zusammenfassung	110
10	Anhang	113
10.1	Verzeichnis der verwendeten Symbole	113
10.2	Verzeichnis der verwendeten Geräte	113
10.3	Verzeichnis der verwendeten Software	113
10.4	Druckanstiegsapparatur	114
10.4.1	VT-Diagramm	114
10.4.2	Membranmodul	114
10.4.3	Auslegung der Wärmetauscher Feedgas	115
10.5	Spülgasapparatur Hydra II	116
10.5.1	VT-Diagramm	116
10.5.2	Membranmodul und Anlagenansicht, Forschungszentrum Karlsruhe	117
10.5.3	Geräteliste Hydra II	118
10.5.4	Auslegung der Überströmungsraten für den Feed	118
10.5.5	Auslegung Spülgasmenge	121
10.6	Einzel-Meßergebnisse	123
10.6.1	Permeationsmessungen Nafion-EDAH ⁺ Membran	123
10.6.2	Permeationsmessungen Membran C3	124
10.6.3	Permeationsmessungen Membran C1	125
10.6.4	Permeationsmessungen Membran H3	126
10.6.5	Permeationsmessungen Membran C4	127
10.6.6	Permeationsmessungen PDMS-Lamine	128
10.6.7	Widerstandsmessungen	129
11	Literaturverzeichnis	130

1 Einleitung

1.1 Einführung

CO₂ hat als energetisch stabilste Kohlenstoffverbindung eine Schlüsselrolle im natürlichen Kohlenstoffkreislauf. In der Atmosphäre befinden sich ca. $2,7 \cdot 10^{12}$ t CO₂, davon sind jährlich $8,1 \cdot 10^{11}$ t im Umlauf. Größere Reservoirs für CO₂ als die Atmosphäre sind die tiefen Ozeane mit $1,4 \cdot 10^{14}$ t sowie Sedimente mit $2,4 \cdot 10^{17}$ t. Aufgrund anthropogener Einwirkungen erhöht sich die in der Atmosphäre vorhandene Menge jährlich durch Verbrennungsprozesse um $1,85 \cdot 10^{10}$ t, durch Wald- und Bodenzerstörung um weitere $7,4 \cdot 10^9$ t [1].

Da als Folge dieser raschen Änderung der Atmosphärenzusammensetzung Klimaveränderungen mit erheblichen Auswirkungen erwartet werden, wird nach Wegen gesucht, den CO₂-Ausstoß zu reduzieren bzw. CO₂-emissionsneutrale Prozesse einzuführen. Um z.B. bei der Nutzung fossiler Brennstoffe zu einem CO₂-neutralen Prozeß zu kommen, ist als Verfahrensschritt immer eine Abtrennung bzw. Aufkonzentrierung von CO₂ notwendig. In weiteren Schritten muß sich die Verwertung des erzeugten CO₂ anschließen. Die z.Zt. chemisch verwertbare CO₂-Menge von $3,7 \cdot 10^7$ t CO₂ pro Jahr ist aber vergleichsweise gering. In Deutschland werden in der chemischen Industrie nur 0,1% des insgesamt emittierten CO₂ benötigt [2].

Somit ist langfristig eine wesentliche Reduzierung der CO₂-Emissionen hauptsächlich nur durch die Bildung neuer Kreislaufsysteme, wie die Synthese von gasförmigen oder flüssigen Energieträgern aus CO₂, in Kombination mit einer Wasserstoffherzeugung über regenerative Energien, machbar [3]. Die chemische Speicherung von Wasserstoff ist dabei, wie auch die konventionelle Erzeugung von Wasserstoff, bei den derzeit geplanten Konzepten immer mit C₁-Chemie (Verbindungen mit einem C-Atom) gekoppelt.

Während solche komplexen und vielstufigen Kreislaufprozesse erst in den nächsten Jahrzehnten realisiert werden können, sind einfachere Verfahren, bei denen die Abtrennung von CO₂ zu einer direkten Wertschöpfung führt, bereits technisch etabliert. Bei der Aufarbeitung saurer Erdgase zu Pipeline-Qualität (CH₄ mit < 2 mol% CO₂) sind Membranverfahren zur Abtrennung von CO₂ die ökonomischsten Verfahrensvarianten [4]. Die Überprüfung der Implementierbarkeit von Membrantrennverfahren in oben genannte Kreislaufsysteme erscheint daher sinnvoll.

1.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll die Eignung von Membranverfahren zur Abreicherung von CO_2 aus einem CO_2/H_2 -Stoffgemisch untersucht werden, das aus einem chemischen Wasserstoffspeichersystem auf der Basis von Ameisensäure (Prinzip vgl. Abbildung 1) stammt. Zur Realisierung eines reversiblen Wasserstoffspeichers mit Ameisensäure muß ein Druckbehälter, der die Ameisensäure und einen Katalysator enthält, mit einer Trenneinheit für CO_2 und H_2 gekoppelt werden. Beim Entladen (Entspannen) des Systems zersetzt der Katalysator die Ameisensäure in CO_2 und H_2 . Um H_2 , z.B. in Brennstoffzellen, nutzen zu können, muß CO_2 aus dem anfallenden CO_2/H_2 -Gemisch abgereichert werden. Beim Laden des Speichers (Druckerhöhung) muß der Katalysator aus CO_2 und H_2 wieder Ameisensäure bilden. Ein direktes Kreislaufsystem entsteht durch Verwendung des CO_2 -reichen Stoffstroms aus der Trenneinheit. Eine Möglichkeit, die Trennung zu realisieren, ist die Verwendung von Membranen, die selektiv für CO_2 permeabel sind. Die Trenneinheit liefert dann Wasserstoff unter Systemdruck, dessen Reinheit vom Trennvermögen der Membranen abhängt.

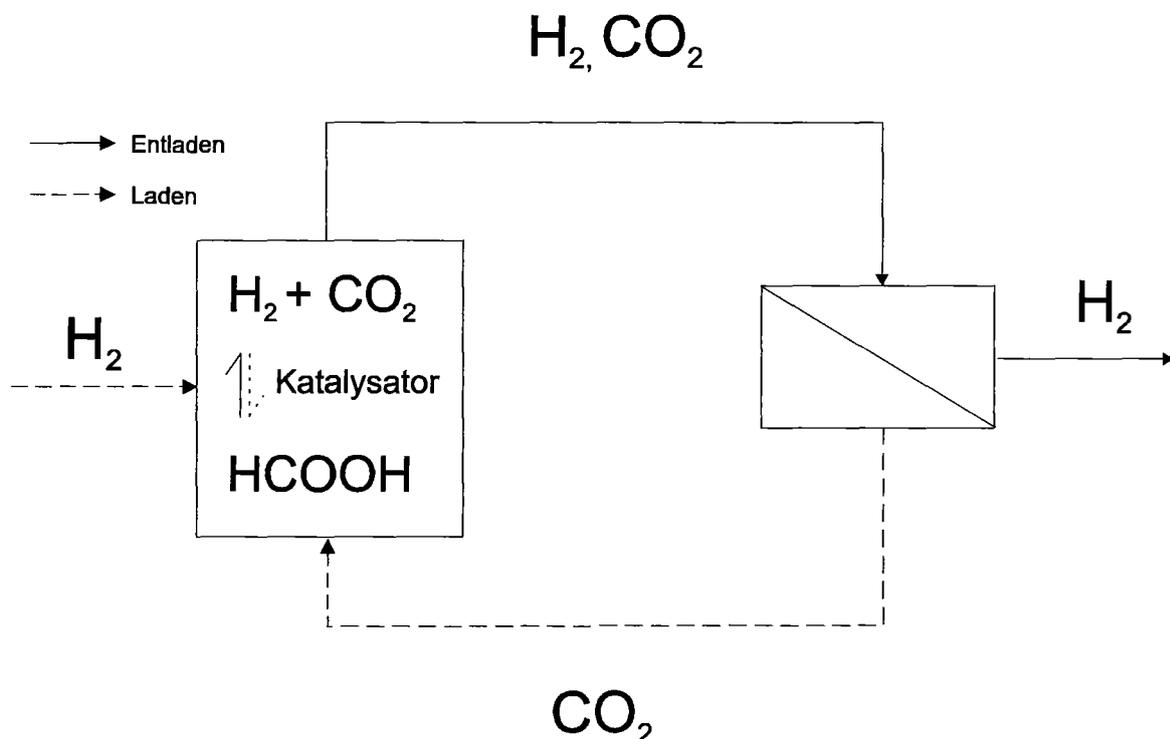


Abbildung 1: Schema eines Wasserstoffspeichersystems mit Membranen die für CO_2 bevorzugt permeabel sind.

Die für eine solche Trenneinheit erforderlichen Membranen für die CO₂-Anreicherung sollen im Rahmen dieser Arbeit hergestellt werden. Weiterhin sind für die Charakterisierung der Membranen Untersuchungsmethoden für die Bestimmung von Transportparametern auszuarbeiten, bzw. bekannte Methoden den Rahmenbedingungen der untersuchten Anwendungsbeispiele anzupassen.

Der konzeptioneller Ansatz dieser Arbeit ist es, aminfunktionalisierte Polymere als Trennschicht für Membranen zu verwenden. Solche Polymere reagieren reversibel mit CO₂ und können somit CO₂ bevorzugt permeieren lassen. Die unterschiedlichen Effekte von kovalent gebundenen im Vergleich zu ionenausgetauschten Aminogruppen sollen dabei untersucht werden. Im weiteren soll versucht werden, Membranchemie und Transportprozesse im Rahmen von Untersuchungen des Transportmechanismus miteinander zu korrelieren.

1.3 Stand der Technik - Hintergrund

Im folgenden werden technisch mögliche Verfahrensalternativen zum Gesamtkonzept für die Wasserstoffspeicherung (vgl. Abbildung 1) und dem Prozeßschritt der Abtrennung von CO₂ besprochen. Anhand des Applikationsbeispiels Fahrzeugantrieb mit H₂ werden Vor- und Nachteile der Prozeßvarianten aufgezeigt.

1.3.1 Wasserstoffspeicherung

Bekannt sind Speicherverfahren wie Druckbehälter für Wasserstoffgas in der Chemieindustrie und Kryotanks für flüssigen Wasserstoff in der Raumfahrt. In der Entwicklungsphase befinden sich neue Speichermethoden wie Metallhydride und Kryoabsorber, siehe dazu auch Tabelle 1 [5]:

Speichermethode	Ausführung	Anwendung	Betriebstemperatur/ °C
Flüssigwasserstoff	Isolierter Tank	mobil, stationär	-252
Kryoabsorber	Aktivkohle u.a.	stationär	-208
Metallhydrid	FeTi u.a.	mobil, stationär	40 bis 300
Druckbehälter	Drucktank/ Untertagespeicher	stationär	frei wählbar

Tabelle 1: Speichermethoden für Wasserstoff.

Bei chemischen Speichern wird Wasserstoff in Form einer wasserstoffreichen Verbindung gelagert.

	Enthaltenes H ₂ - Volumen (Lagertemperatur) Nm ³ ·m ⁻³	Flüssig von/bis °C	Energiespeicherdichte bei Lagertemperatur kWh·m ⁻³ Speicher
Benzin (Heptan)	1182 (20 °C)	-90 / 98	11000 [5]
Methanol	1100 (25 °C)	-98 / 64	4300 [5]
Ammoniak (flüssig)	1672 (-33 °C)	-78 / -33	4207
Ameisensäure	594 (20 °C)	8 / 101	1937
Wasserstoff (100 bar)	100 (0 °C)	-	300
Wasserstoff (flüssig)	793 (< -252 °C)	< -252	2380 [5]

Tabelle 2: Vergleich von Energiespeicherdichten für Wasserstoff.

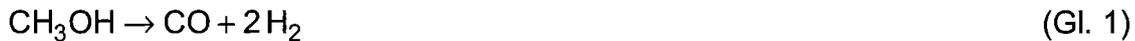
In Tabelle 2 sind erreichbare Energiespeicherdichten in Form der stöchiometrisch enthaltenen Menge an Wasserstoff aufgeführt, zum Vergleich sind die Verbrennungsenthalpien auf das Speichervolumen bezogen angegeben.

Es ist erkennbar, daß die mit chemischen Verbindungen erreichbaren Speicherdichten sowohl bezüglich der enthaltenen Wasserstoffmengen als auch der Verbrennungsenthalpien wesentlich über denen von Druck- oder Tieftemperaturspeichern liegen.

1.3.2 Diskussion der Verfahrensvarianten am Beispiel Fahrzeugantriebe

Wie aus Kapitel 1.3.1 ersichtlich beinhalten chemische Wasserstoffspeicher die höchsten Energiedichten. Eine hohe Energiedichte ist bei Fahrzeugen gewünscht, um mit dem vorhandenen Tankvolumen möglichst große Reichweiten zu erzielen. Bei konventionellen Verbrennungsmotoren ist die Verbrennungsenthalpie pro Volumen wesentlich, bei Brennstoffzellenfahrzeugen, die Wasserstoff durch Reformingprozesse erzeugen, die stöchiometrisch enthaltene Menge Wasserstoff, abzüglich Reformingverlusten. Die Wasserstofferzeugung aus Methanol "on-board" von Fahrzeugen wird momentan zur Serienreife gebracht [6]. Methanol wird als Speicherform für automobiler Anwendungen favorisiert, da nur geringfügige Modifikationen der bestehenden Infrastruktur zur Verteilung von Kraftstoffen notwendig sind, eine relativ hohe Energiespeicherdichte vorliegt und der Flüssigtemperaturbereich von Methanol dem konventioneller Kraftstoffe nahe kommt.

Nachteilig ist, daß beim Reformingprozeß zur Erzeugung von Wasserstoff aus Methanol CO entsteht (vgl. Gl. 1), welches bis auf Spuren (< 200 ppm) aufwendig abgetrennt werden muß, da übliche Anodenkatalysatoren von Brennstoffzellen durch CO vergiftet werden.



Auch die Einbeziehung von Methanol in ein CO₂-Kreislaufsystem (vgl. Kap. 1.2, [3]) hat den Nachteil zur Folge, daß aus dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte (bei CO₂: n(C)/n(O) = 2) und des Produktes Methanol (CH₃OH: n(C)/n(O) = 1) zwangsläufig folgt, daß (vereinfacht) pro Methanol ein Äquivalent H₂ zu Wasser umgesetzt wird (vgl. Gl. 2).



Direkt-Brennstoffzellen z.B. für Methanol oder Formiat sind vielfach untersucht, aber technisch oder in Serienprodukten noch nicht realisiert [7, 8], da bisher geeignete billige, serientaugliche und CO-tolerante Elektrodenmaterialien fehlen.

Trotz der geringeren Energiespeicherdichte (vgl. Tabelle 2) von Ameisensäure ist diese für ein CO₂-Kreislaufsystem (vgl. Abbildung 1) und eine Verwertung in mobilen Brennstoffzellensystemen interessant, da sie das einzige stöchiometrische Umsetzungprodukt eines Moleküls Wasserstoff mit einem Molekül CO₂ (vgl. Gl. 3) ist und bei der Zersetzung kein CO entsteht.



Bei der Zersetzung von Ameisensäure fällt ein äquimolares Gemisch von CO₂ und H₂ an. Um Wasserstoff unter Systemdruck zu erhalten und bei Folgeprozessen nicht wieder Kompressionsenergie aufwenden zu müssen, ist eine Prozeßführung sinnvoll, bei der selektiv CO₂ aus der Mischung abgetrennt wird.

Des weiteren hängt die elektromotorische Kraft einer Brennstoffzelleneinheit (Potential) u.a. vom H₂-Partialdruck ab (Nernstsche Gleichung), d.h. mit Erhöhung des Partialdrucks steigt die erreichbare Zellspannung an. Für eine Verwendung von H₂ in Brennstoffzellen ist eine Anreicherung auf > 95% notwendig, da Inertgase aus dem Zellsystem ausgeschleust werden müssen und dies immer zu Brennstoffverlusten führt. Beim Prozeß Ameisensäure-Trenneinheit-Brennstoffzelle (vgl. Abbildung 1) ist es deshalb notwendig, CO₂ von H₂ zu trennen.

1.3.3 Verfahrensalternativen zur Abtrennung von CO₂

Verfahren für die Abtrennung von CO₂ sind Absorption, Kondensation, Druckwechseladsorption (PSA) und Membranverfahren.

Absorptionsverfahren zur Abtrennung von CO₂ verwenden als Sorbentien verschiedene Amine (Absorptionsprinzip: chemisch) oder Lösemittel, wie z.B. Polyethylenglykoldimethylether oder Propylencarbonat (Absorptionsprinzip: physikalisch) [9].

Die Abtrennung von CO₂ mittels Kondensation ist als Verfahrensvariante interessant, wenn die Mischung überwiegend aus CO₂ besteht. Voraussetzung dafür ist, daß keine weiteren Substanzen die flüssige Phase verunreinigen.

CO₂/H₂-Mischungen, wie sie bei der Wasserstofferzeugung durch katalytische Dampfspaltung von Kohlenwasserstoffen und anschließender Konvertierung mit Wasser anfallen, werden üblicherweise durch PSA getrennt [10]. Die neben Wasserstoff in wasserstoffhaltigen Feedgasen vorliegenden Komponenten werden bei höheren Drücken (6-35 bar) mehr oder weniger stark an Adsorbentien (Molekularsiebe) gebunden. Die maximale Beladung wird je nach Adsorbens bei 6-35 bar erreicht (Sättigungsbereich, Langmuir-Charakteristik), eine weitere Druckerhöhung ist somit für den Prozeß nicht vorteilhaft. Mit der PSA lassen sich Produktreinheiten von über 99,99% erreichen. Das Produkt Wasserstoff fällt nahezu mit dem Eingangsdruck an. Für den Prozeßschritt Druckaufbau ist aber jeweils die Kompressionsenergie einzubringen. Technische Anlagen sind in der Größenordnung von 50-100000 m³·h⁻¹ Wasserstoff realisiert (Mindestgröße von 1-2 m³·h⁻¹[11]).

Die Gastrennung mit Membranen nutzt die unterschiedlichen Permeabilitäten von Gasen durch Membranmaterialien. Triebkraft für den Transport einer Komponente durch die Membran ist deren Partialdruckdifferenz über die Membran. Membranverfahren für die Abtrennung von CO₂ werden bei der Aufbereitung von Erdgas zu Pipeline-Qualität, bei der Erdölgewinnung (Enhanced oil recovery), zur Kapazitätserweiterung von Absorptionsanlagen und bei der Aufarbeitung von Deponie- und Biogas eingesetzt [12]. Membranverfahren sind für den Prozeßschritt der Abtrennung von CO₂ aufgrund ihrer Kompaktheit, ihres modularen, einfachen Aufbaus und geringen Gewichts bei mobilen Anwendungen anderen Verfahrensalternativen überlegen. Des Weiteren haben Membrananlagen nahezu keine Mindestgröße, sind ohne Probleme mit variablen Durchsätzen fahrbar, kommen ohne bewegte Teile aus und arbeiten unabhängig von der Einbaulage. Im weiteren sollen daher Membranen und Membranverfahren für die selektive Abtrennung von CO₂ diskutiert werden.

2 Gastrennung mit Membranen

Im folgenden Kapitel soll eine Einführung in den Aufbau von Membranen und Modulen gegeben werden. Während in dieser Arbeit ein Schwerpunkt auf die Entwicklung neuer Materialien für Membrantrennschichten gelegt wird, zeigt diese Übersicht auf, daß für die Übertragung der Ergebnisse auf die technische Applikation weitergehende Arbeiten erforderlich sind.

Die wesentlichen Größen der Membrancharakterisierung - Permeabilität und Selektivität - werden definiert und der spezifische Energieverbrauch für die Trennung, auch in Bezug auf den Wirkungsgrad von Energiespeichersystemen, wird diskutiert.

2.1 Aufbau von Membranen und Modulen

2.1.1 Membranmorphologie

Membranen können prinzipiell als poröse oder nicht poröse Schichten vorliegen. Die Transport- und Trennmechanismen in diesen Membrantypen unterscheiden sich grundsätzlich (vgl. 4.1). Poröse Schichten sind im allgemeinen um mehrere Größenordnungen permeabler für Gase als dichte Polymerfilme.

Bei den nicht porösen Membranen kann man wiederum homogene und asymmetrische Membranen unterscheiden. Da bei Membranen eine möglichst hohe Permeabilität pro Fläche erwünscht ist, müssen homogene Membranen möglichst dünn sein. Dies widerspricht jedoch der Forderung nach mechanischer Stabilität. Daher werden Membranen in der Regel als asymmetrische Membranen ausgeführt, bei denen sich eine sehr dünne, dichte Trennschicht auf einer porösen Unterstruktur hoher Permeabilität befindet. Besteht diese Trennschicht aus dem gleichem Polymer wie die poröse Stützschrift, spricht man von integral-asymmetrischen Membranen. Handelt es sich bei der Trennschicht um ein anderes Material, spricht man von Komposit-Membranen.

In Abbildung 2 ist der prinzipielle Aufbau einer Komposit-Membran gezeigt:

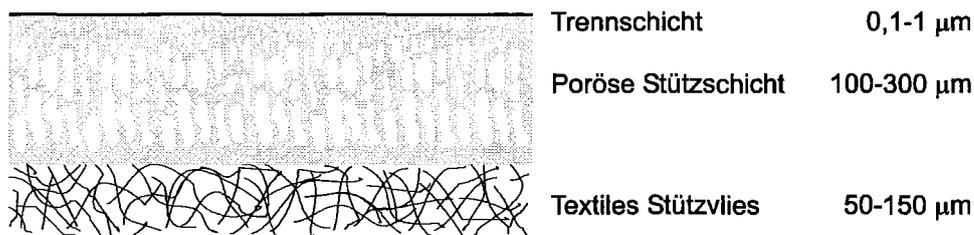


Abbildung 2: Querschnitt durch eine Komposit-Membran.

Auf ein textiles Stützvlies wird eine mikroporöse Schicht aufgebracht, welche die eigentliche Trennschicht unterstützt. Da kleine Defekte oder Poren in der Trennschicht bereits zu großen Verlusten in der Selektivität von Membranen führen, wird die eigentliche Trennschicht oftmals durch eine Schicht eines hochpermeablen Polymers (meist Polydimethylsiloxan, PDMS) bedeckt, was die Poren verschließt und zusätzlich die dünne Schicht mechanisch schützt [13, 14]. Diese Erfindung verhalf der Gastrennung mit Membranen zum technischen Durchbruch.

Bei Gastrennmembranen gibt es prinzipiell zwei geometrische Gestaltungsmöglichkeiten: Flachmembranen (vgl. Abbildung 2) und Hohlfasermembranen.

Bei Hohlfasern wird die Trennschicht innen und/oder außen auf die tragende, meist poröse Faser aufgebracht.

2.1.2 Membranmodule

Die Trennapparate, in die Membranen eingebaut werden, bezeichnet man als Membranmodule. Sie müssen die getrennte Führung von Feed- und Permeatstrom auf den beiden Membranseiten ermöglichen (Abbildung 3).

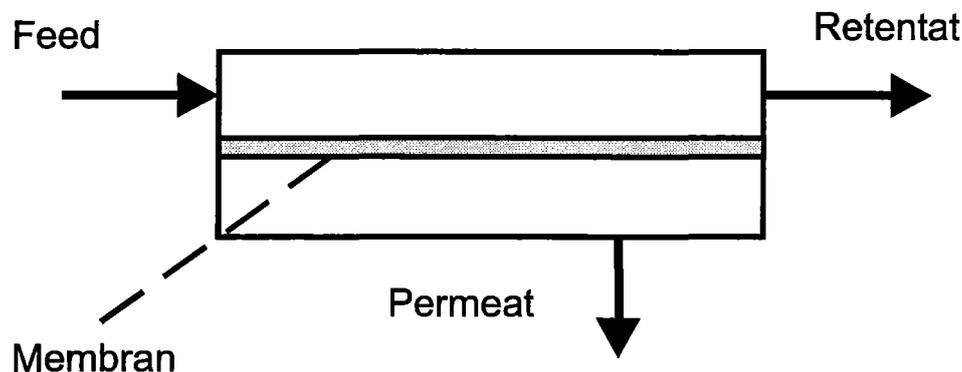


Abbildung 3: Verfahrensprinzip der Gastrennung mit Membranen.

Das Gasgemisch, das dem Trennapparat zugeführt wird, wird als Feed bezeichnet. Im Trennapparat wird dieser Stoffstrom geteilt, als Permeat wird der Strom bezeichnet, der die Membran durchdringt, als Retentat der Teilstrom, der abgereichert die Trenneinheit verläßt. Für die Gasführung im Permeator sind verschiedene Strömungsvarianten möglich. Bei der in Abbildung 3 gezeigten handelt es sich um eine Kreuzstromführung. Wird der Permeatraum kontinuierlich mit einem Spülgas beaufschlagt, ist das entweder im Gegen- oder im Gleichstrom zur feedseitigen Strömungsführung möglich.

Flachmembranen können in Platten-, Taschen- oder Wickelmodule eingebaut werden. Ähnlich einer Filterpresse ist ein Plattenmodul (vgl. Abbildung 4) konstruiert [15]. Je ein Paar Membranpaar wird, durch einen Abstandhalter (Feedspacer) getrennt, mit der Trennschicht zueinander gestapelt. Zwischen jedem Paar wird als Abstandhalter ein Permeatspacer eingelegt. Die Spacer sind in Rahmen eingebettet, die gleichzeitig die Modulabdichtung und die Stoffführung durch alternierend angeordnete Kanäle und Bohrungen ermöglichen.

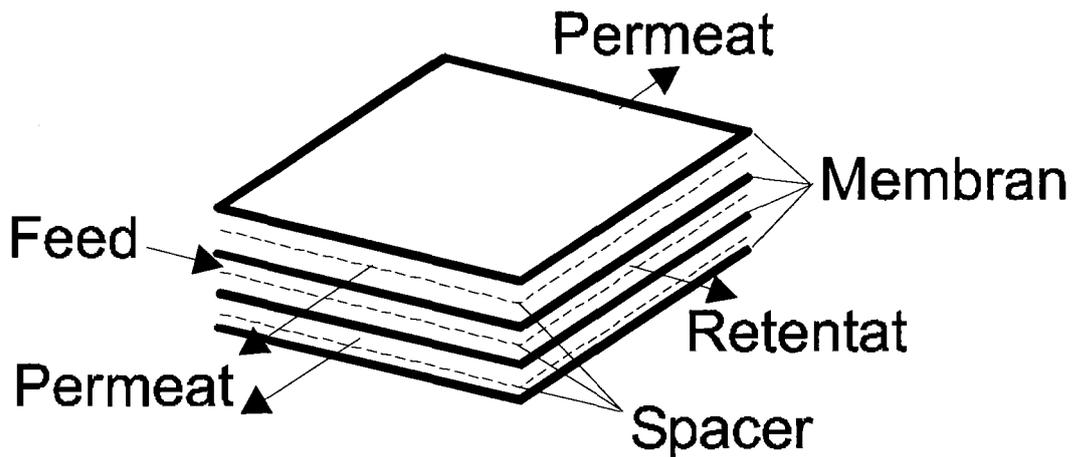


Abbildung 4: Plattenmodul.

In Abbildung 5 ist der Aufbau eines Wickelmoduls [16] gezeigt:

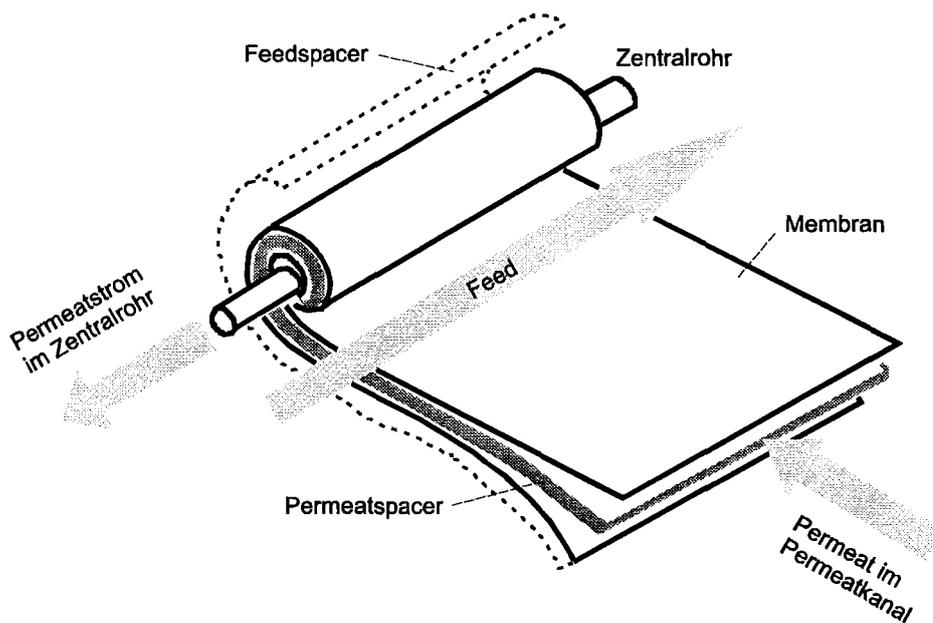


Abbildung 5: Wickelmodul.

Eine Anordnungsmöglichkeit beim Wickelmodul ist, daß zwei Membranen mit der Stützschrift gegeneinander, getrennt durch den Permeatspacer, auf ein mit Bohrungen versehenes Rohr gewickelt werden. Die Membranrückseiten und der Permeatspacer werden dabei miteinander am Rand verklebt. Die gesamte Anordnung wird dann in ein Druckrohr eingebracht. Eine weitere Modulform für Flachmembranen ist ein Membrantaschenmodul [17], bei dem verschweißte Membrantaschen um ein mit Bohrungen versehenes Rohr zu einem Wickel angeordnet sind.

In Abbildung 6 ist ein Hohlfasermodul gezeigt. Hohlmembranen werden dazu bündelweise an den Enden in ein Kunstharz eingebettet. Permeatseitig sind die Hohlfasern offen, bei der hier abgebildeten Modulvariante ist ein Ende der Hohlfasern verschlossen.

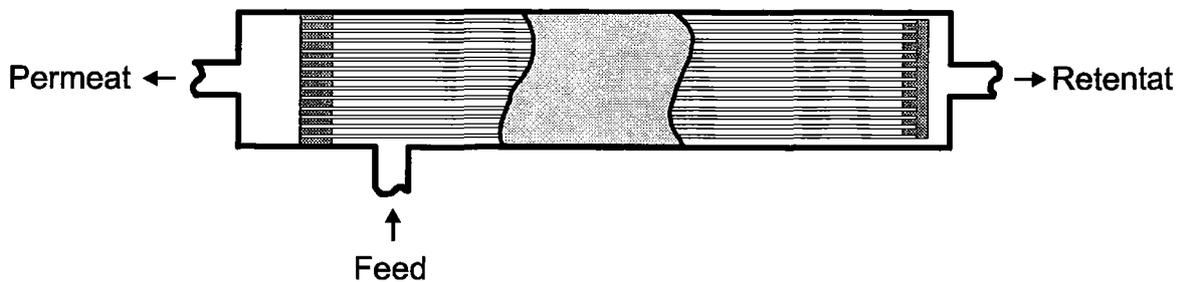


Abbildung 6: Hohlfasermodul.

Die vorgestellten Modulformen unterscheiden sich im wesentlichen durch die erreichbare Packungsdichte (Membranfläche pro Modulvolumen) und den Herstellungspreis, der bei Plattenmodulen relativ hoch ist im Vergleich zu Spiral- und Hohlfasermodulen (vgl. Tabelle 3).

Modultyp	Fläche pro Volumen $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
Platte	400-600
Spiral	800-1000
Hohlfaser	2000-5000

Tabelle 3: Vergleich von Membranmodulen [18].

Somit wird verständlich, warum technische Anwendungen nahezu ausschließlich mit Hohlfasermodulen (z.B. Membrankontaktoren [19]) ausgestattet werden. Für Labortests und Membranentwicklung wird jedoch wegen der leichteren Herstellbarkeit defektfreier Flachmembranen und der einfachen Modulform diese Ausführungsform gewählt (vgl. Kap. 5.2).

2.2 Kenngrößen von Gastrennmembranen

Die wichtigsten Kenngrößen von Gastrennmembranen sind deren Permeabilität und Trennfaktoren. Aus diesen Eigenschaften ergeben sich die Trennleistung und der Membranbedarf für eine Trennaufgabe.

2.2.1 Permeabilität

Durch ein Membranstück mit der Fläche A stellt sich bei stationären Bedingungen unter der Triebkraft einer Partialdruckdifferenz für ein Teilchen ein Fluß J (Einheit: $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ein. Die Permeabilität P für ein permeierendes Gas einer Membran wird normiert als Gasvolumenstrom pro Membranfläche, Zeit und Partialdruckdifferenz angegeben (Einheit: $\text{Nm}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, STP: $0\text{ }^\circ\text{C}$, 101325 Pa , $22,414\text{ l Molvolumen}$). Sollen Membranmaterialien miteinander verglichen werden, ist eine Normierung auf Membranfläche, Partialdruckdifferenz und Membrandicke üblich (Einheit: "barrer" $10^{-10} \cdot \text{Ncm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, Umrechnungsfaktor zu obiger Einheit: $P \cdot \text{Dicke Membran} / \text{cm} \cdot 2,0911 \cdot 10^7$).

Gewünscht sind Membranen mit möglichst hoher Permeabilität, da dies die notwendige Membranfläche für eine Trenneinheit verringert, weil eine membranabhängige minimale Dicke existiert, ab der erst defektfreie Membranen gefertigt werden können.

2.2.2 Trennfaktor

Die Trennleistung eines Membranmaterials wird mittels des Trennfaktors α angegeben.

$$\alpha\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{P_A}{P_B}, \text{ für } T, p_F, \Delta p_{F-P} \quad (\text{Gl. 4})$$

Der Trennfaktor für ein Gaspaar A, B ist definiert als das Verhältnis der Gaspermeabilitäten P (vgl. Gl. 4). Der Trennfaktor ist eine von der Temperatur T , dem Feeddruck p_F und der Druckdifferenz Δp_{F-P} über die Membran abhängige Materialkonstante. Als idealen Trennfaktor bezeichnet man das Verhältnis der Einzelgaspermeabilitäten (in dieser Arbeit verwendete Definition). Werden die Permeationsmessungen mit Gasgemischen durchgeführt und daraus die Permeabilitäten der einzelnen Gase bestimmt, spricht man vom realen Trennfaktor. Dieser ist nur mit dem idealen Trennfaktor identisch, wenn weder die Gase miteinander noch die Gase mit der Membranmatrix wechselwirken.

Der Trennfaktor α entspricht der Selektivität S für den Grenzfall, daß die Partialdrücke der Komponenten A und B im Permeatraum gegen 0 gehen (manchmal wird auch dieser Wert in der Literatur als idealer Trennfaktor bezeichnet). Die Selektivität S ist definiert als das Verhältnis der Stoffmengenanteile $x_F(A,B)$ im Feed und Permeat $x_P(A,B)$ für die Gase A (schneller permeierend) und B (vgl. Gl. 5) [20].

$$S\left(\frac{A}{B}\right) \equiv \frac{\frac{x_P(A)}{x_P(B)}}{\frac{x_F(A)}{x_F(B)}} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{1 - \frac{x_P(A)}{x_F(A)} \cdot \frac{p_P}{p_F}}{1 - \frac{x_P(B)}{x_F(B)} \cdot \frac{p_P}{p_F}} \stackrel{x_p(A), x_p(B) \rightarrow 0}{=} \frac{P_A}{P_B} = \alpha\left(\frac{A}{B}\right) \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Bestimmung von Trennfaktoren wird meist bei niedrigen Drücken und niedrigen Druckdifferenzen durchgeführt (vgl. Kap. 6.1.1). Dadurch werden Quellungseffekte der Polymere, Komprimierung (hohe Drücke) und anisotropes Membranverhalten (hohe Differenzdrücke) reduziert. Zum Vergleich von Materialien, die sich nur geringfügig unterscheiden (z.B. variierte Substituenten in der Polymerseitenkette) ist es deshalb üblich, Permeabilitäten und Selektivitäten extrapoliert auf einen Feeddruck von 0 und auf eine Druckdifferenz von 0 anzugeben [vgl. 21, S. 24].

Trennfaktoren sind näherungsweise nicht von der Membrandicke abhängig. Ausnahmen sind Membranen mit sehr dünnen Trennschichten ($< 0,1 \mu\text{m}$) im Vergleich zu isotropen Filmen ($100 \mu\text{m}$). Fromm, Pinnau und Koros fanden Abweichungen von 10-20% bzgl. der Selektivitäten und führen diese u.a. auf die veränderte Polymermorphologie sehr dünner Schichten zurück [22]. Wie aus Gl. 5 ersichtlich ist, führt ein großer Wert für den Trennfaktor α zu großen Produktreinheiten (Verhältnis $x_P(A)/x_P(B)$) der schneller permeierenden Komponente im Permeat.

Eine Berechnung der Zusammensetzung des Retentats ist über die Massebilanz des Moduls möglich (vgl. Kap.6.1.3).

Ist aufgrund von Reinheitsanforderungen an das Produkt eine mehrstufige Anlagenausführung (Verschaltungsmöglichkeiten [23A]) notwendig, macht sich ein niedriger Trennfaktor α der Membran insofern negativ bemerkbar, daß dann zurückzuführendes Permeat (z.B. bei einer Serienschaltung) wieder komprimiert werden muß und damit der spezifische Energieverbrauch des Verfahrens steigt. Der Trennfaktor α ist auch für die Produktausbeute neben der Partialdruckdifferenz die entscheidende Größe [23B]. Stellt z.B. das Retentat das Produkt der Trennanlage dar und soll das Permeat verworfen werden (vgl. Abbildung 1), so ist der Verlust über das Permeat um so geringer, je größer der Trennfaktor α ist.

2.3 Energieverbrauch der Gastrennung mit Membranen

Bei Prozessen der Energiespeicherung oder -gewinnung (vgl. Kap. 1.3.1) kommt dem spezifischen Energieverbrauch der Gastrennung eine besondere Bedeutung zu, da dadurch der Gesamtwirkungsgrad eines solchen Prozesses wesentlich bestimmt wird und damit auch die Konkurrenzfähigkeit zu konventionellen Methoden.

Für die Berechnung des minimalen Energieverbrauchs für die Zerlegung einer Gas-mischung mit den Komponenten A und B kann man von folgender Modellvorstellung ausgehen (vgl. [24], S. 92) : in einem Kolben befindet sich eine binäre Gasmischung mit den Stoffmengenanteilen x_A und x_B , die durch das Zusammenführen zweier Kolben getrennt wird. Die Kolben bestehen aus Membranen, die jeweils ideal selektiv für eine der Komponenten sind und dem Durchtritt der Komponenten keinen Widerstand entgegensetzen. Die für die Trennung aufzuwendende Arbeit entspricht der reversiblen Zerlegungsarbeit [25]. Für ein mol Gas beträgt die minimale isotherme Zerlegungsarbeit w_{\min} (vgl. Gl. 6):

$$w_{\min} = -RT[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (\text{Gl. 6})$$

Der Betrag ist gleich der freien Mischungsenthalpie ΔG_m . Die isotherme Zerlegungsarbeit w_{\min} ist maximal für äquimolare Mischungen und beträgt $1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,0213 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ Mischung) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die minimale Zerlegungsarbeit wird aber in jedem Falle überschritten, da keine ideal selektiven Membranen existieren und eine Membran einer permeierenden Komponente immer einen gewissen Widerstand entgegensetzt. Im realen Fall ist für die Gastrennung mit nicht porösen Membranen die Kompressionsenergie für den Feedstrom aufzubringen. Die für die adiabatische Kompression notwendige Arbeit ist in Gl. 7 angegeben [25].

$$E = \frac{q \cdot \gamma \cdot R \cdot T_1}{\eta \cdot (\gamma - 1)} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 7})$$

Dabei ist η der Wirkungsgrad des Kompressors, γ das Verhältnis der Wärmekapazitäten c_p/c_v und q die Anzahl mol Gas, die pro Sekunde komprimiert wird. Durch das Entspannen des Retentats über eine Turbine kann jedoch Kompressionsenergie zurückgewonnen werden.

Für eine energetische Betrachtung des Prozesses sind noch der Energieverbrauch einer permeatseitig evtl. installierten Vakuumpumpe, Druckverluste im Modul und der Transportwiderstand über die Membran hinzuzurechnen. Mulder [25] gibt für das Beispiel einer Anlage zur Gewinnung von 35%igem Sauerstoff aus Luft ($10 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$) die in Tabelle 4 aufgelisteten Energieverbrauchswerte an.

Prozeß	Produktreinheit $\text{O}_2/\%$	Energieverbrauch kWh
Reversibel isotherm	100	6,0
Kryogen	99,5	62,7
PSA	90	77,2
Membranen	35	50,9

Tabelle 4: Energieverbrauch für die Herstellung sauerstoffangereicherter Luft.

Die Werte aus obiger Tabelle zeigen, daß der tatsächliche Energieverbrauch in diesem Fall beim 8,5fachen des theoretischen Minimalwertes liegt.

Für ein Wasserstoffspeichersystem auf Basis von Ameisensäure (vgl. Abbildung 1) läßt sich analog folgendes berechnen: Die Verbrennungsenthalpie eines Normkubikmeters äquimolarer CO_2/H_2 -Mischung beträgt 1,529 kWh. Nach Gl. 6 ergibt sich die minimale Zerlegungsarbeit zu $0,0213 \text{ kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$, das sind 0,0174 kWh pro kWh ($\eta = 80\%$, Brennstoffzelle) elektrische Leistung. Mit den Vergleichswerten aus Tabelle 4 sind somit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 14% der erzeugten elektrischen Energie für die Abtrennung von CO_2 notwendig.

Beim mobilen Einsatz eines solchen Systems ist davon auszugehen, daß CO_2 nicht zwischengespeichert, sondern an die Umwelt abgegeben wird. Für die Realisierung eines CO_2 -neutralen Prozesses (vgl. Kap. 1.2), muß CO_2 für die Ameisensäureherstellung daher unter Wirkungsgradverlust einem Abgasstrom (z.B. Kohlekraftwerk, s.u.) entnommen werden. Geht man von einem durchschnittlichen CO_2 -Gehalt der Abgase von 13% aus [26], so berechnet sich mit Gl. 6 (Verbrennungsenthalpie Kohle $33 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\eta = 45\%$, $0,88 \text{ kg CO}_2$ pro kWh elektrische Energie) die Zerlegungsarbeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $957 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$, daß entspricht pro kWh elektrischer Energie 0,0053 kWh Zerlegungsarbeit ($200 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,0084 kWh). Vergleicht man technisch übliche reale und minimale Zerlegungsarbeit (Tabelle 4), so ist zu erwarten, daß ca. 4% (bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Abgastemperatur: 7%) der im Kraftwerk erzeugten elektrischen Energie für die Abtrennung von CO_2 notwendig sind (PSA: 10-20% [27]).

3 Gastrennmembranen zur Abtrennung von CO₂

Bei der Verwendung von Gastrennmembranen bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten für die Abtrennung von CO₂ (vgl. Abbildung 3). Permeiert CO₂ bevorzugt die Membran, fällt ein CO₂ reiches Permeat an, das Retentat ist CO₂-abgereichert. Im anderen Fall erhält man ein CO₂-reiches Retentat und ein CO₂-abgereichertes Permeat.

Für die optimale Verfahrensauswahl bezüglich des Kriteriums Energieverbrauch sind drei Fälle zu berücksichtigen:

1) Werden sowohl CO₂ als auch die anderen Komponenten des Gemisches als Produkte unter Druck gebraucht, sind für die Auswahl der Variante allein die Eigenschaften (Trennfaktor, Permeabilität; vgl. Kap. 2.2) der verfügbaren Membranen maßgeblich.

2) Wird nur CO₂ als Produkt benötigt, werden Membranen verwendet, die möglichst kein CO₂ permeieren lassen, so daß CO₂ im Retentat angereichert wird und nicht mehr komprimiert werden muß.

3) In einem Wasserstoffspeichersystem, wie in Abbildung 1 gezeigt, werden bevorzugt für CO₂ permeable Membranen eingesetzt, da dadurch das gewünschte Produkt H₂ unter Druck anfällt und nicht mehr komprimiert werden muß. Bei mehrstufigen Membrananlagen ist es günstiger eine weniger permeable Gaskomponente im Retentat als die leichter durchdringende im Permeat anzureichern [23C].

Entscheidend für die Auswahl der entsprechenden Variante ist aber die Verfügbarkeit von Membranen mit hoher Selektivität für die jeweilige Trennaufgabe. Ist diese aufgrund der gewünschten Trennleistung nicht gegeben, so muß u.U. die energetisch ungünstigere Variante durchgeführt werden. Im Falle der Aufarbeitung eines H₂-haltigen Gemisches für Brennstoffzellen ("on board-reforming", vgl. Kap. 1.3.2) kann die notwendige H₂-Reinheit z.Zt. nur mit für H₂ hochselektiven Pd-Ag-Membranen erreicht werden.

Für die Auftrennung CO₂-haltiger Stoffströme wurde eine Vielzahl von Materialien und Membranarten untersucht, deren chemische Grundlagen nun im folgenden diskutiert werden sollen.

3.1.1 Siliciumorganische Polymere

In Tabelle 7 sind Beispiele für siliciumorganische Polymere aufgeführt. Polyacetylene und Silicone weisen im Vergleich zu anderen Polymeren um Größenordnungen höhere Permeabilitäten für Gase auf (vgl. [20], S. 24; [22], S. 85; [28]).

Membranmaterial	T/ °C	Permeabilitätskonstante/ barrer				
		O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂
Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin] (PTMSP)	25	4000	2000	18000	4200	6900
Polydimethylsiloxan (PDMS)	25	500	250	2700	800	550

Tabelle 5: Permeabilitäten von siliciumorganischen Polymeren.

PTMSP $[-\text{CH}_3\text{C}=\text{CSi}(\text{CH}_3)_3-]_x$ ist das Polymer mit der z.Zt. höchsten bekannten Permeabilität für Gase. Bei Polyacetylen handelt sich um ein kristallines Polymer mit einer Glastemperatur von ca. 200 °C (vgl. [29], S. 51). Dieses Polymer weicht von der Tendenz ab, daß glasartige Polymere allgemein eine geringere Gaspermeabilität als gummiartige Polymere besitzen. Als Ursache für diese hohe Permeabilität wird das große freie Volumen [30] seiner Polymerstruktur angenommen.

Das Siliconpolymer PDMS $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_x$ besitzt eine Glastemperatur von -123 °C und ist damit im Temperaturbereich der Anwendung als Membranmaterial immer gummiartig.

Die Verwendung von PTMSP ist in zahlreichen Laboruntersuchungen publiziert, einer technischen Verwendung des Polymers steht allerdings dessen Alterung unter Verlust der Permeabilität bei Druckbelastung entgegen. PDMS ist ein vielfältig eingesetztes Membranmaterial. Es wird aufgrund seiner hohen Permeabilität und seiner mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität u.a. als Schutzschicht und Porenfüller (vgl. Kap. 2.1.1) auf anderen Polymermaterialien eingesetzt.

3.1.2 Flüssigmembranen

Bei Flüssigmembranen handelt es sich um dünne Filme, die z.B. durch Imprägnieren einer benetzbaren, mikroporösen Membran mit einer Flüssigkeit hergestellt werden (ILM = "immobilized liquid membrane").

Für die Abtrennung von CO₂ kommen Flüssigkeiten in Frage, die aus der konventionellen Absorptionstechnologie bekannt sind (vgl. Kap. 1.3.3). Es werden wäßrige Lösungen von Carbonaten, Aminen und Polyethylenglykol [31, 32] oder niedrigschmelzende Salzhydrate (vgl. Literaturzitat Nr. 6-11 in [33]) verwendet. Vorteil der Flüssigmembranen ist, daß gleichzeitig hohe Selektivitäten und Permeabilitäten erreichbar sind. Verglichen mit den Diffusionskoeffizienten D in Polymeren von 10^{-7} bis 10^{-10} cm²·s⁻¹ sind diese in Flüssigkeiten mit 10^{-5} bis 10^{-6} cm²·s⁻¹ um einige Größenordnungen höher (vgl. Kap. 4.1), was bei ILM auch vergleichsweise hohe Permeabilitäten zur Folge hat. Die erreichbaren Selektivitäten entsprechen denen der Absorptionsprozesse.

Limitierend für den Einsatz von ILM sind die Schwierigkeiten, dünne Trennschichten mechanisch stabil zu erzeugen und die Alterung der Membranen durch Flüssigkeitsverlust. Weiterhin sind die Membranen nur für geringe transmembrane Druckdifferenzen geeignet, da sonst Flüssigkeit aus den Poren gedrückt wird (vgl. Kap. 6.2.1).

3.1.3 Aminfunktionalisierte Polymere

Die bei den ILM auftretende Schwierigkeit der Membranalterung durch Flüssigkeitsverlust kann man dadurch umgehen, daß man reversibel mit CO₂ reagierende Substanzen an das polymere Gerüst anbindet.

Im wesentlichen kommen dafür aminfunktionalisierte Verbindungen in Betracht (zum Mechanismus vgl. Kap. 4.3).

Prinzipiell existieren zwei Konzepte zur Fixierung des Amins, entweder als geladenes Teilchen durch Ionenaustausch an die polymere Matrix (vgl. Kap. 3.1.3.1) oder durch kovalente Bindung an die Polymerkette (vgl. Kap. 3.1.3.2).

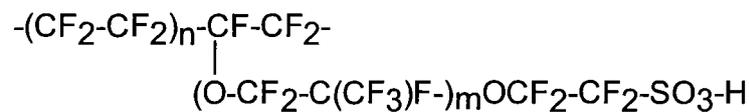
3.1.3.1 Kationenaustauscher

Bei der ersten Variante werden als polymere Matrix Kationenaustauscher, als Aminverbindungen monoprotionierte Diamine, Triamine u.s.w. oder als polymere Matrix Anionenaustauscher und Aminosäuresalze (z.B. Glycinat, vgl. [34], S. 340) verwendet. Die Carriersubstanzen werden dann durch elektrostatische Kräfte in der Polymermatrix gehalten. Bei der Verwendung von ionischen Polymeren wird fast immer mit wasserdampffeuchten Gasen gearbeitet, entsprechend sind auch die Polymere in Wasser gequollen.

Variabel bei der Auswahl eines Kationenaustauschers sind das Gerüstpolymer, die Austauschergruppe (überwiegend Sulfonsäuregruppe oder Carbonsäuregruppe), Austauscherkapazität und deren Beladung sowie das Diamin.

Denkbar ist auch die weitere teilweise oder vollständige Quaternisierung der zweiten oder weiterer Amingruppen (z.B. Protonierung und Einführung eines Gegenions) zur Einstellung des pH-Wertes der Polymermatrix (siehe dazu Kap. 3.1.3.2).

Als Kationenaustauscher wurden mit sulfoniertem Polystyrol gepropftes PTFE, sulfoniertes Polyphenylenoxid (PPO) (vgl. [35], S. 339), Nafion [35, 36, 37] (vgl. Formel 1) und sulfoniertes Styrol-Divinylbenzolpolymer in fluorierter Matrix [38] untersucht.



Formel 1: Nafion, Copolymer des Tetrafluorethylens.

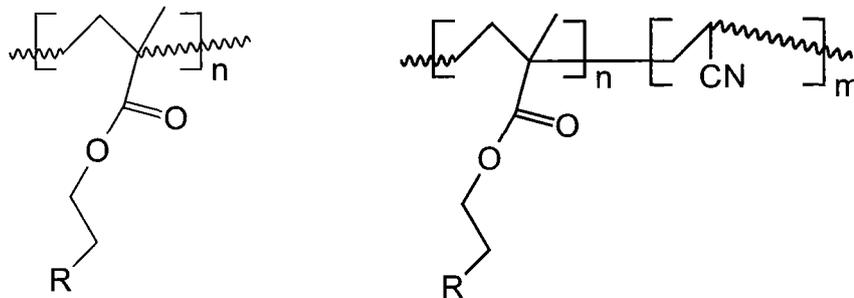
Way und Kollegen [35, 36] verwendeten als Amin u.a. monoprotiniertes Ethylendiamin (EDA^+). Sie untersuchten die Abtrennung von CO_2 aus Mischungen mit CH_4 und ternären Gemischen von CO_2 , CH_4 und H_2S . Matsuyama et al. haben verschiedene Kationenaustauschermembranen, die durch Plasmapolymere von Acrylsäure auf polymeren mikroporösen Substraten erzeugt wurden mit Aminen umgesetzt und deren Permeationseigenschaften für Gase vermessen [39, 40]. Vorteilhaft bei Plasmapolymersaten ist die Erzeugbarkeit sehr dünner defektfreier Schichten.

3.1.3.2 Polymere mit kovalent gebundenen Aminen

Bei aminfunktionalisierten Polymeren sind das Gerüstpolymer, der Amingehalt bzw. die Anionenaustauscherkapazität und das polymer angebundene Amin variabel. Variabel ist weiterhin die Quaternisierung der Aminfunktionen (pH-abhängig) und das Gegenion quartärer Ammoniumsalze.

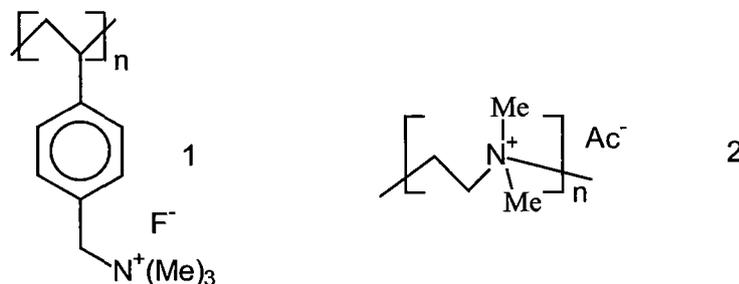
Yoshikawa et al. untersuchten die Wechselwirkungen von CO_2 mit polymeren Membranen, die Pyridin als fixierte Carriergruppe enthalten [41]. Als Monomere für die Herstellung von Anionenaustauschern durch Plasmapolymereisation wurden 2-(N,N-dimethyl)aminoethylmethacrylate (DAMA) und Diisopropylamin (DIPA) eingesetzt [42, 43]. Yamaguchi et al. verwendeten Membranen mit Trennschichten aus dem primären Amin Polyallylamin ($\text{-(CH}_2\text{-C(-CH}_2\text{-NH}_2\text{H)}_n\text{-)}$) und Umsetzungsprodukten von Polyallylamin mit 2-Brompropan (vgl. [37], S. 4073).

Membranen aus aminfunktionalisierten Polyimiden wurden aus 3,3',4,4'-Biphenyl-tetracarboxyldianhydrid und 2,4,6-Trimethyl-1,4-phenyldiamin durch bromieren der Methylseitengruppen und die Umsetzung mit verschiedenen Aminen hergestellt [44]. Von Yoshikawa [45, 46] et al. und Ballhorn [47] et al. wurden aminfunktionalisierte Polymethacrylathomopolymere (vgl. Formel 2) und Copolymere mit Acrylnitril bezüglich ihrer Gaspermeabilitäten untersucht.



Formel 2: Polymethacrylathomopolymer und Copolymer mit Acrylnitril.

Polymere mit ionischen Gruppen, deren Zahl so groß ist, daß diese wasserlöslich werden, bezeichnet man als Polyelektrolyte [48]. Quinn et al. haben die Verwendung von Membranen aus Polyelektrolyten für die Abtrennung von sauren Gasen aus Gasmischungen untersucht [33, 49]. Sie sind bevorzugt durchlässig für CO₂, H₂S, COS, SO₂ und NO_x gegenüber Gasen wie H₂, CH₄, N₂, O₂ und CO. Die Membranen bestehen aus einer porösen Unterstruktur, auf der sich eine Polyelektrolytschicht zwischen zwei Schichten aus PDMS oder PTMSP befindet. Es werden quartäre Ammoniumsalze mit Acetat und Fluorid als Gegenion verwendet. Formel 3 zeigt als Beispiele Polyvinylbenzyltrimethylammoniumfluorid (PVBTAf, 1) und Poly-N,N-dimethylethyleniminacetat (PDEIAC, 2):



Formel 3: Polyelektrolyte.

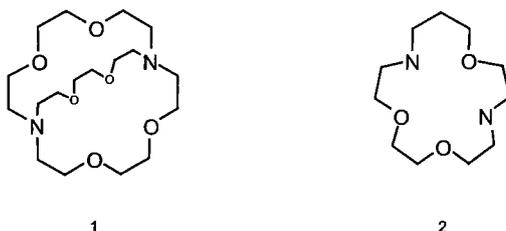
Der Gehalt an funktionellen Gruppen der Polyelektrolyte ist verglichen mit üblichen Ionenaustauschern hoch. Die Ionenaustauscherkapazität (IEC) von PVBTAF beträgt 5,12 Milliäquivalente pro g ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$), die von PDEIAC $7,62 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, in der F^- Form sogar $10,97 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$.

PVBTAF weist mit Trennfaktoren α von bis zu 100 (vgl. [33], S. 56) den höchsten bisher bekannten Trennfaktor eines polymeren Materials für CO_2/H_2 Mischungen auf.

3.1.4 Hydrogele

Bei Hydrogelen handelt es sich um wassergequollene, vernetzte Polymere, die hydrophil, aber nicht wasserlöslich sind. Am Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE) werden Hydrogelfilme aus vernetzten Vinylalkohol-Acrylsäuresalzen-Copolymeren untersucht, die in wäßrigen CO_2 -Carrierlösungen gequollen sind [3, 50, 51].

Als Carrier werden dabei Alkalimetallcarbonate oder -bicarbonate eingesetzt, als Additive u.a. aminfunktionalisierte mehrzählige Komplexligenanden für Alkalimetalle (vgl. Formel 4).



Formel 4: Komplexligenanden für Alkalimetalle.

Bereits die Zugabe geringer Mengen Additive (Abschätzung: $< 0,1 \text{ meq Amin}\cdot\text{g}^{-1}$ Polymer trocken) hat erhebliche Effekte auf die Permeabilität für CO_2 .

Es ist bekannt, daß die Ethylenoxidstruktur eine starke Affinität zu CO_2 besitzt (vgl. Literaturzitat Nr. 1-3 in [52]). Deshalb werden vielfach Hydrogele aus Polyethylenoxiden als Membranmaterialien für die CO_2 -Abtrennung hergestellt. Untersucht sind Polyetherimidcopolymeren mit Polyethylenoxid (PEO, wiederholende Einheit Ethylenoxid $n = 52$) [53], Hydrogele aus plasmavernetzten Polyethylenglykol [3] und UV- vernetzten Polyethylenglykoldimethacrylat und -diacrylaten ($n = 23$) [52, 54].

3.1.5 Polyimide

Der Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Gaspermeabilitäten ist gut untersucht [20]. Polyimide besitzen hohe Glastemperaturen (meist $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Selektivität dieser Polymere wird weitgehend durch die Diffusion der Gase und nicht durch deren Löslichkeit bestimmt. Im allgemeinen folgt die Permeabilität verschiedener Gase durch Polyimide dem kinetischen Durchmesser (vgl. [20], S. 35, [55], S. 22), d.h. die Permeabilität nimmt in folgender Reihenfolge ab: $H_2 > CO_2 > N_2$. Somit läßt sich CO_2 mit Polymeren dieses Typs zwar aus CO_2/N_2 -Mischungen abtrennen, bei CO_2/H_2 -Mischungen ist aber H_2 die wesentlich permeablere Komponente. Kommerzielle Membranen aus Polyimiden haben typische Trennfaktoren CO_2/H_2 von 0,1 und CO_2/N_2 von 40 [56].

Konzepte für die Verbesserung der CO_2 -Permeabilität von Polyimiden sind die Copolymerisation mit PEO (vgl. Kap. 3.1.4), die Einführung von Amingruppen (vgl. Kap. 3.1.3), die Einführung von Gruppen mit möglichst wenigen Rotationsfreiheitsgraden zur Versteifung der Polymerhauptkette (z.B. Bisphenylfluorene, verbunden mit einer Vergrößerung des freien Volumens) oder das Quellen in Aminlösungen [3, 51].

3.1.6 Sonstige verwendete Membranmaterialien

Polymere, die in konventionellen Modulen verwendet werden, sind: Polyphenylenoxid, Celluloseacetat, Polysulfon, Polybutadien und Polyisopren. Nur die beiden letztgenannten, gummiartigen Polymere zeigen gleichzeitig CO_2 -Selektivität im Vergleich zu Wasserstoff und Stickstoff.

Härtl, Rompf und Püschel haben die Trennung von CO_2/H_2 -Mischungen bei Drücken bis 400 bar mit Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyamid (PA) untersucht [57,58]. Wasserstoff ist bei diesen Polymeren die bevorzugt permeierende Komponente.

Sartorelli, Kulcke und Brunner haben bevorzugt CO_2 -permeable Membranen unter überkritischen Bedingungen eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, daß Polymermembranen mit Trennschichten aus fluorierten Polymerfilmen bei Drücken von 240 bar und Temperaturen bis 50 °C zur selektiven Abtrennung von CO_2 eingesetzt werden können [59].

Anorganische Membranmaterialien werden für die Trennung CO_2 -haltiger Mischungen dort eingesetzt, wo erhöhte Betriebstemperaturen (> 200 °C) vorliegen. Dabei kommen Silikate, Zeolithe, Kohlenstoff oder Aluminiumoxide zum Einsatz [60, 61]. Die Membranen sind immer bevorzugt für Wasserstoff permeabel.

3.1.7 Zusammenfassende Beurteilung

Eine Auftragung von Literaturwerten für Permeabilitäten und CO_2/N_2 -Selektivitäten der in Kap. 4.4.1- 4.4.6 besprochenen Polymere ist in Abbildung 7 (Legende vgl. Tabelle 6) gezeigt.

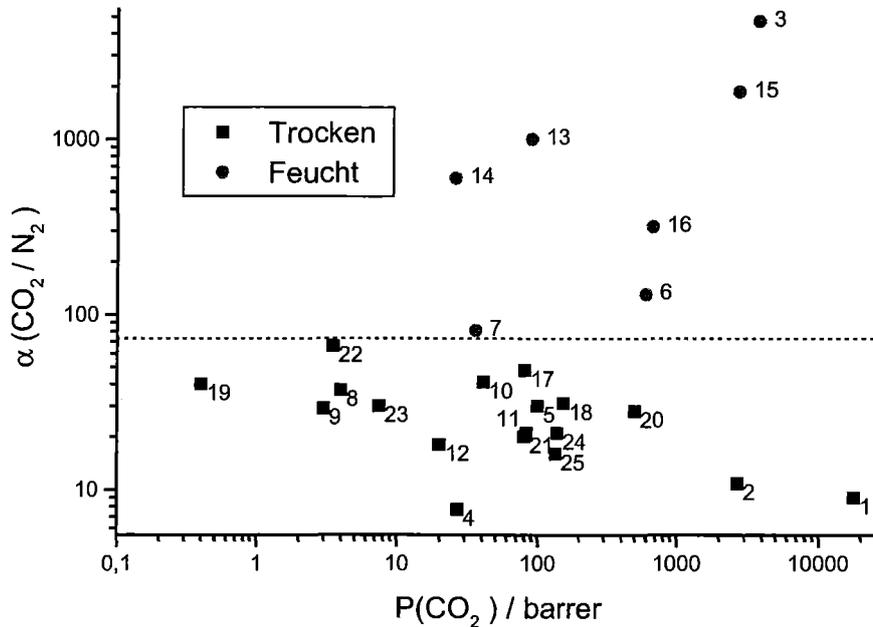


Abbildung 7: CO_2 -Permeabilitäten und CO_2/N_2 -Trennfaktoren im Vergleich.

Mit trockenen Membranmaterialien liegen alle Trennfaktoren im Bereich kleiner 70. Werden wassergequollene Membranmaterialien und wasserdampfhaltige Gase eingesetzt, sind um Größenordnungen höhere Trennfaktoren erreichbar. Herausragend bezüglich Trenneigenschaften sind die Acrylsäurepolymere (Nr. 3, 15, vgl. Abbildung 7).

Dabei handelt es sich um Hydrogele mit hohen Wassergehalten (Nr. 3, 80%). Nr. 15 enthält Kaliumcarbonatlösung als CO_2 -Carrier und geringe Mengen eines Amins (vgl. Formel 4, Nr. 2).

Nr. 3 besitzt eine sehr hohe IEC ($13,1 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ trockene Membran) und befindet sich in der EDA^+ -Form, welches von verschiedenen Autoren unabhängig als effektivstes CO_2 -Carrier-Amin in Kationenaustauschermembranen beschrieben ist [37]. Bei Nr. 3 und 15 sind die CO_2 -Carrier in der Membran frei beweglich, dies führt zu besseren Trenneigenschaften als bei Nr. 6,7,13,14, bei denen die CO_2 -Carrier (Amine) an das polymere Gerüst fixiert sind. Diese werden jedoch als langzeitstabiler eingestuft, da hier der Carrier nicht aus der Membran "ausbluten" kann.

Die angegebenen Permeabilitäten und Trennfaktoren nehmen bei Carrier-Membranen mit zunehmendem CO₂-Partialdruck im Feed schnell ab (vgl. Kap. 4.3), da bei den Carriern Sättigungsphänomene eintreten. Diese Membranen sind deshalb nur im Bereich niedriger CO₂-Partialdrücke (vgl. Tabelle 6) effektiv.

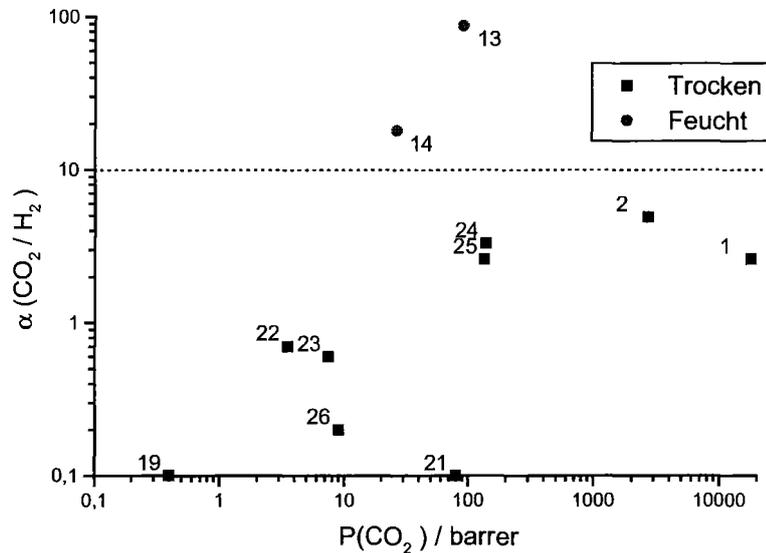


Abbildung 8: CO₂-Permeabilitäten und CO₂/H₂-Trennfaktoren im Vergleich.

In Abbildung 8 sind die Permeabilitäten und CO₂/H₂-Selektivitäten der beschriebenen Polymere (Legende vgl. Tabelle 6) gezeigt.

Die Trennung von CO₂ und H₂ mit Membranen ist bisher vergleichsweise wenig untersucht. Die Trennaufgabe ist schwierig, da sowohl H₂ als auch CO₂ durch Polymere gut permeieren, CO₂ aufgrund seiner hohen Löslichkeit in den meisten Polymeren, H₂ aufgrund seiner schnellen Diffusion. Trennfaktoren, wie bei CO₂/N₂, sind daher nicht erreichbar.

Glasartige Polymere (vgl. Abbildung 8, Nr.19, 21, 22, 23, 26) sind für H₂ besser permeabel als für CO₂. Gummiartige Polymere wie Polybutadien und Polysiopren (Nr. 24,25) trennen CO₂ aus trockenen CO₂/H₂-Mischungen mit moderaten Trennfaktoren ab.

PDMS (Nr. 2) ist das Polymer der Wahl zur Abtrennung von CO₂ aus trockenen CO₂/H₂, besitzt aber nur einen idealen Trennfaktor von $\alpha \approx 5$. Reale Trennfaktoren und Permeabilitäten für Gasgemische sind noch ungünstiger. Angegeben wird ein α (CO₂/H₂) von 4 bei 1,7 bar Feeddruck (25% CO₂) und eine Permeabilität P(CO₂) von 762 barrer (vgl.[49], Beispiel 14) oder aber auch "keine Selektivität" (Prism-Modul) (vgl. [62], S. 3).

Ein literaturbekanntes Beispiel für CO₂/H₂-Trennfaktoren > 10 sind Polyelektrolyte (vgl. Nr. 14 und 13, Abbildung 8). Die Trennfaktoren sind jedoch sehr stark von einem definierten Wassergehalt der Membranen abhängig und nehmen bei zunehmenden CO₂-Partialdruck stark ab.

Nr	Polymer	T	p(CO ₂) Feed	Einzelgas/ Gemisch	Feucht/ Trocken
		/ °C	/bar		
1	PTMSP	25	< 1bar	E	T
2	PDMS	25	1	E	T
3	Plasma Acrylsäure/EDAH ⁺	25	0,047	G	F
4	Polyvinylpyridincopolymer	30	-	-	T
5	DAMA	25	0,047	-	T
6	DAMA	25	0,047	-	F
7	Aminfunktionalisiertes Polyimid	25	0,36	G	F
8	Aminf. Polymethacrylatcopolymer 35:65	30	-	E	T
9	Aminf. Polymethacrylatcopolymer 20:80	30	-	E	T
10	Dimethylaminf. Polymethacrylat	30	-	E	T
11	Diethylaminf. Polymethacrylat	30	-	E	T
12	Polymethacrylat	30	-	E	T
13	PVBATF	23	0,11	G	F
14	PVBATF	23	0,84	G	F
15	Hydrogel Acrylsäurecop. +K ₂ CO ₃ +Additiv	25	0,1	G	F
16	Hydrogel Acrylsäurecopolymer + K ₂ CO ₃	25	0,1	G	F
17	Polyetherimid-PEO-Copolymer	35	-	-	T
18	Polyethylenglykolmethacrylat	50	-	-	T
19	Polyimid	25	-	-	T
20	Bisphenylfluoren-Polyimid	20	-	-	T
21	Polyphenylenoxid	25	-	-	T
22	Celluloseacetat	25	-	-	T
23	Polysulfon	25	-	-	T
24	Polybutadien	25	-	-	T
25	Polyisopren	25	-	-	T
26	PET	10	50	G	T

Tabelle 6: Legende zu Abbildung 7 und Abbildung 8.

Für die Realisierung eines Wasserstoffspeichersystems nach Abbildung 1 sind somit noch grundlegende Entwicklungen im Membranbereich notwendig. Reale Trennfaktoren für CO₂/H₂ im Druckbereich von 10-30 bar (Arbeitsbereich des Speichersystems) mit CO₂-selektiven Membranen sind zu messen und Membranen entsprechend zu optimieren.

Schlüssel für die Membranentwicklung ist das Verständnis der Transportmechanismen für CO₂ in der Membran und vor allem dessen Zusammenhang mit der Wasserbilanz im System Membran-Gasphase.

Aussichtsreiche Untersuchungsmaterialien könnten gummiartige, aminfunktionalisierte, hygroskopische Polymere sein.

4 Transport in Membranen

Im folgenden Kapitel soll für die in dieser Arbeit untersuchten aminfunktionalisierten Carrier-Membranen ein makroskopisches Transportmodell entwickelt werden, welches auch die Rolle von Wasser in der Membran berücksichtigt. Der Transport durch Membranen kann als quasi eindimensionaler Prozeß hinreichend genau beschrieben werden, da jedes Flächenelement der Membran näherungsweise die gleichen Eigenschaften und normierten Permeabilitäten besitzt und die Transportrichtung durch eine treibende Kraft senkrecht zur Membranebene (Partialdruckdifferenz) vorgegeben ist. Eine genauere Betrachtung des Transportprozesses macht es erforderlich, die Teilprozesse a) Transport zur Grenzfläche und Aufnahme in die Membranmatrix, b) Diffusion durch die Membran und c) Desorption und Wegtransport von der Membrarrückseite einzeln zu diskutieren. Für den Teilschritt Transport durch die Membran wurden für poröse und dichte Membranen (vgl. Kap. 2.1.1) unterschiedliche Modelle für die Beschreibung entwickelt. Während bei porösen Membranen Geometrie und Oberflächenvorgänge in den Poren entscheidend sind, werden bei dichten Membranen molekulare Vorgänge in der Membranmatrix ausschlaggebend. Eine Besonderheit stellen Carrier-Membranen dar, bei denen Transportprozesse mit chemischen Reaktionen gekoppelt sind.

4.1 Transport in porösen und dichten Strukturen

Abhängig von der Porengröße r (vgl. Abbildung 9) und der Membranstruktur liegen unterschiedliche Transport- und Trennmechanismen vor.

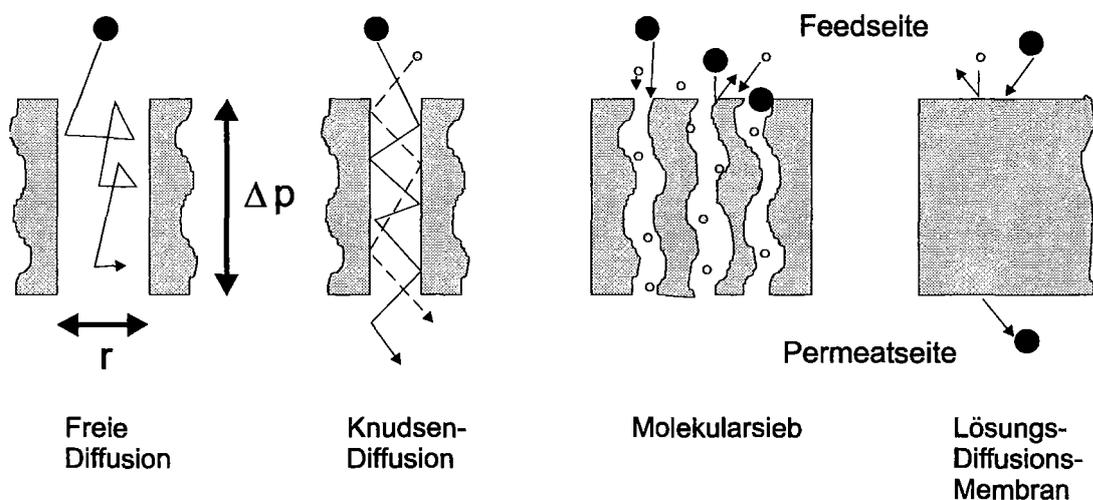


Abbildung 9: Porengrößen von Membranen.

In Tabelle 7 sind Porengrößenbereiche für die oben gezeigten Membranstrukturen angegeben.

	Freie Diffusion	Knudsen-Diffusion	Molekularsieb	Lösungs-Diffusions-Membran
r/m	$> 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-6}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-9}$
D/m ² s	$10^{-5} - 10^{-4}$	10^{-6}	10^{-7}	10^{-9}
Trennung	keine	$M_1^{0,5} / M_2^{0,5}$	Oberflächen-diffusion Sorption Diffusion in Poren	Sorption Diffusion
Beispiele	Defekte in Membranen	CO ₂ /H ₂ = 0,21	C-Membranen [63]	Trennschichten (fast) aller kommerzieller Membranen

Tabelle 7: Vergleich von porösen und dichten Membranen.

Je dichter die Membranstrukturen werden, um so mehr nimmt der Diffusionskoeffizient D von Gasen ab. Im Bereich der Knudsen-Diffusion korreliert der Trennfaktor mit der Wurzel der Molmassen M der Gase [64]. Bei der Porengröße von Molekularsiebmembranen gewinnen Oberflächeneffekte an Bedeutung. Extremfall ist z.B. die Abtrennung von Alkanen aus Alkan-Wasserstoffmischungen, wobei angenommen wird, daß Alkane die Membran entlang der inneren Oberfläche durchwandern und gleichzeitig die Poren für Wasserstoff blockieren [65].

Lösungs-Diffusions-Membranen haben keine kontinuierlichen Passagemöglichkeiten. Die Gase diffundieren durch vorübergehende Löcher der Polymermatrix, die durch die thermisch induzierten Bewegungen von Kettensegmenten des Polymers entstehen.

4.2 Transport in Lösungs-Diffusions-Membranen

4.2.1 Modellierungsansätze

Für die Beschreibung von Transportvorgängen in Lösungs-Diffusions-Membranen existiert eine Vielzahl von Modellen (einen Überblick gibt [20], S. 3-11).

Molekulare Modelle (MD-Simulationen) haben zu einem weitergehenden Verständnis der Transportmechanismen von Gasen in Polymeren beigetragen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Diffusion von Gasen in einer Polymermatrix als "hopping" von einer Lochstelle zur nächsten erfolgt [66].

Mikroskopische Modelle (z.B. "free volume") werden zur Struktur-Permeabilitäts-Korrelation experimenteller Ergebnisse verwendet, haben aber keinen Vorhersagecharakter, da Modellparameter nicht direkt mit der chemischen Struktur der Polymere zusammenhängen.

Die einfache makroskopische Beschreibung ermöglicht es, die Beiträge von Diffusion und Löslichkeiten von Gasen für die Permeabilität zu separieren.

4.2.2 Makroskopische Beschreibung: Lösungs-Diffusions-Modell nach Graham

Nach dem von Graham bereits 1866 entwickelten Modell (vgl. [67], S. 269) wird die Gaspermeation durch die Diffusion in der Membranmatrix kontrolliert. Der Transportprozess beginnt mit der Adsorption an die Membranoberfläche und der geschwindigkeitsbestimmenden Absorption in die Membranphase.

Es wird dabei von einem Lösungsgleichgewicht ausgegangen, was sich zwischen einem Gasmolekül in Kontakt mit der Membranoberfläche und einem in der Membran nahe der Oberfläche befindlichen gelösten Gasmolekül einstellt. Für Gase wie He, H₂, O₂ und N₂ gilt für einen weiten Temperatur- und Druckbereich das Henrysche Gesetz (vgl. Gl. 8).

$$p_F = H_c \cdot c_F \quad (\text{Gl. 8})$$

p_F : Partialdruck Feed

H_c : Henryscher Koeffizient ($\text{cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{Ncm}^{-3}$)

c_F : Konzentration in der Membranphase, feedseitig ($\text{Ncm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ Polymer)

Für CH₄ und CO₂ gilt diese Beziehung nur für moderate Temperaturen und Drücke, für noch leichter kondensierbare Gase, wie z.B. Wasser oder Butan, liegt eine starke Druckabhängigkeit der Löslichkeit vor (Beschreibung mit dem "Dual sorption"-Modell, vgl. [68], S. 4971).

Die anschließende Diffusion durch die Membran ist, sofern keine starken Polymer-Gas-Wechselwirkungen vorliegen (Quellung, vgl. Literaturzitate 11, 12, 15 in [20]) durch das erste Ficksche Gesetz beschreibbar (vgl. Gl. 9).

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gl. 9})$$

Für die Desorption gilt analog das Henrysche Gesetz.

Die Gleichgewichtskonzentration (Löslichkeit) c eines Gases in der gesamten Membranmatrix ist eine Funktion der Löslichkeit und des Partialdrucks (vgl. Gl. 10).

$$c = S(p, c) \cdot p \quad (\text{Gl. 10})$$

S: Löslichkeitskoeffizient ($\text{Ncm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$)

Für kleine c ist S unabhängig von p und c . Durch Koeffizientenvergleich erhält man dann aus Gl. 8 und Gl. 10:

$$S = H_c^{-1} \quad (\text{Gl. 11})$$

Aus Gl. 9 und Gl. 10 erhält man:

$$J = -D \cdot S \cdot \frac{dp}{dx} \quad (\text{Gl. 12})$$

Integration über die Membrandicke ergibt:

$$J = -D \cdot S \cdot \frac{p_F - p_P}{x} \quad (\text{Gl. 13})$$

Somit ergibt sich normiert auf die Partialdruckdifferenz (vgl. Kap. 2.2.1.) die Permeabilität, mit den genannten Einschränkungen, als Produkt aus Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient:

$$P = D \cdot S \quad (\text{Gl. 14})$$

Die Permeabilität hängt somit von einem kinetischen (D) und einem thermodynamischen Faktor (S) ab. Die Gasgeschwindigkeit in Polymeren nimmt im allgemeinen in der Reihenfolge: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2 > \text{He} > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar} > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ab. Somit ist eine Membran, die CO_2 gegenüber H_2 bevorzugt durchläßt, nur über Löslichkeitsselektivität zu realisieren !

4.3 Transport in Carrier-Membranen

Carrier-Membranen sind ein Spezialfall von Lösungs-Diffusions-Membranen. Sie sind porenfrei bzw. die Poren der Membranen sind mit Flüssigkeit gefüllt. Sie enthalten sogenannte Carrier als stoffspezifische Trägersubstanzen.

4.3.1 Carrier-Systeme für CO_2

Carrier besorgen den spezifischen Transport von Substanzen oder einer Substanzgruppe, mit der sie selektiv, schnell und reversibel reagieren.

Bekannte Beispiele für Carrier aus biologischen Systemen sind das Hämoglobin für Sauerstoff, Enzyme in den Mesophyllzellen von C4-Pflanzen, die beim CO₂-Pumpzyklus im ersten Schritt für die Fixierung von CO₂ sorgen [69] oder Kohlensäure-Anhydrase, die die Bildungsgeschwindigkeit von Hydrogencarbonat aus Kohlendioxid stark beschleunigt [70, 71].

In synthetischen Membranen finden als Carrier für CO₂ Carbonatlösungen und Amine Verwendung.

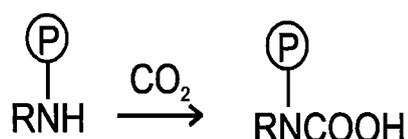
Die Bildung von Hydrogencarbonat aus reinem Wasser und CO₂ ist langsam ($k = 4,36 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 25 °C [72]) und das Gleichgewicht liegt auf der Seite von Kohlendioxid. CO₂ liegt zu 99,8% physikalisch gelöst vor. In Carbonatlösungen bildet sich Hydrogencarbonat vergleichsweise schnell (pH-Abhängigkeit, siehe dazu Gl. 29-30) aus Carbonat, CO₂ und Wasser (vgl. Gl. 15)[73].



Der Transport von CO₂ in Richtung eines Konzentrationsgradienten kann somit in Form von gelöstem CO₂ und zusätzlich in Form von Hydrogencarbonat erfolgen. Folglich ergeben sich insgesamt höhere Permeabilitäten für CO₂ [74,75]. Die Bildung von Hydrogencarbonat kann durch Additive wie Arsenit, das sowohl als Hydrolysekatalysator als auch als Puffer zur Einstellung eines optimalen pH-Wertes für die Reaktion wirkt [72] oder Komplexbildner (vgl. Kap. 3.1.4) beschleunigt werden.

Analog zu Carbonatlösungen verhalten sich Anionenaustauscher in Carbonatform, wobei die Anionenaustauschergruppen meist polymer fixierte Amine (vgl. unten) sind [vgl.[34], S. 340].

Für die Carrierwirkung von Aminen für CO₂ (vgl. Kap. 3.1.3) sind drei prinzipielle Möglichkeiten nachgewiesen. Die Bildung von Carbamaten (Beispiel Formel 5) und die Entstehung von Hydrogencarbonat, vor allem durch Basenkatalyse (Beispiel Formel 6). Des Weiteren ist bei Aminoalkoholen die Bildung von Monoalkylcarbonaten (siehe [38], S. 54, [76]) bekannt.



Formel 5: Carbamatbildung an polymer fixiertem sekundären Amin.

Der Carrier-CO₂-Komplex kann an jeder Stelle der Membran zerfallen (Gleichgewichtsreaktion) und CO₂ rein diffusiv weiter transportiert werden oder bisher diffusiv transportiertes CO₂ von freiem Carrier aufgenommen werden (vgl. Abbildung 10).

2.) Ist der Carrier an der Membranmatrix fixiert und somit nicht mobil ("fixed site carrier") ist für den Transport durch die Membran an jeder Carrierstelle die Komplexbildung und der Zerfall notwendig. Der Transport erfolgt dann durch eine Art "hopping" von einer Carrierstelle zur nächsten. Diese Situation ähnelt der bei mobilen Carriern, wenn die Bildung und der Zerfall des Komplexes schnell ist im Vergleich zur Diffusion des Carrier-CO₂-Komplexes. Permeatseitig kommt es zum Zerfall des Carrier-CO₂-Komplexes und zur Desorption von CO₂.

Die Permeabilität P_{CM} einer Carrier-Membran läßt sich analog den Überlegungen in Kap. 4.2.2 durch eine Erweiterung des Lösungs-Diffusions-Modells beschreiben, wobei die Beiträge beider Transportwege zur Permeation aufsummiert werden. (vgl. Gl. 16)

$$P_{CM} = (D + D_{RD}) \cdot (S + S_C) \quad (\text{Gl. 16})$$

Mit D_{RD} als Diffusionskoeffizient für die reaktive Diffusion und S_C als Löslichkeit, die durch Carriergruppen verursacht wird.

Der Fluß J eines Gases durch eine Membran (vgl. Kap. 2.2.1) ergibt sich gemäß Gl. 17 aus der Permeabilität, dem Partialdruckunterschied dieses Gases zwischen Feed und Permeatseite und der Membrandicke l .

$$J = \frac{P \cdot \Delta p}{l} \quad (\text{Gl. 17})$$

Bei einer Lösungs-Diffusions-Membran ist P unabhängig vom Feeddruck (vgl. Gl. 11 und dort angegebene Näherungen), bei zunehmenden Feeddruck und konstantem Permeatdruck und somit resultierender zunehmender Partialdruckdifferenz steigt der Fluß J linear mit Δp an.

Bei der reaktiven Diffusion kommt es zur Sättigung des Carriers bei hohen Partialdrücken der reaktiven Komponente im Feed (Langmuir-Charakteristik), da die Anzahl der Carrierstellen an der Membranoberfläche begrenzt ist (vgl. Gl. 18).

$$c_{F(\text{Carrier})} = \frac{K \cdot p_F \cdot c_{\text{Carrier}}}{(1 + K \cdot p_F)} \quad (\text{Gl. 18})$$

Die carrierbedingte, feedseitige Konzentration in der Membranphase $C_{F(\text{Carrier})}$ ist abhängig von der Konzentration der Carrierstellen in der Polymermatrix C_{Carrier} , der Gleichgewichtskonstante $K = k_a/k_d$ und dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Carrier-Komplexbildungs zur Komplexdissoziationsreaktion.

Die Löslichkeit S_C und somit die Permeabilität (vgl. Gl. 16) wird dadurch zu einer Funktion des Partialdrucks der mit dem Carrier reagierenden Komponente im Feed.

Aus Gl. 18 geht hervor, daß bei geringen Partialdrücken der reaktiven Komponente im Feed eine schnelle Komplexbildung und die Konzentration der Carrierstellen in der Membranmatrix für das Erreichen einer hohen Löslichkeit und somit hoher Permeabilitäten maßgeblich ist. Der Anteil besetzter Carrierpositionen nimmt bei gleichem Partialdruck um so mehr zu, je schneller die Komplexbildungsreaktion im Vergleich zur Komplexdissoziationsreaktion ist. Bei hohen Partialdrücken ($K \cdot p_F \approx 1 + (K \cdot p_F)$) ist näherungsweise nur noch die Konzentration der Carrierstellen ($C_{F(\text{Carrier})} \approx C_{\text{Carrier}}$) in der Membran für eine hohe Löslichkeit entscheidend.

Für einen konstanten Permeatdruck zeigt der Fluß über eine Carrier-Membran die in Abbildung 11 schematisch gezeigte Abhängigkeit vom Feeddruck [78].

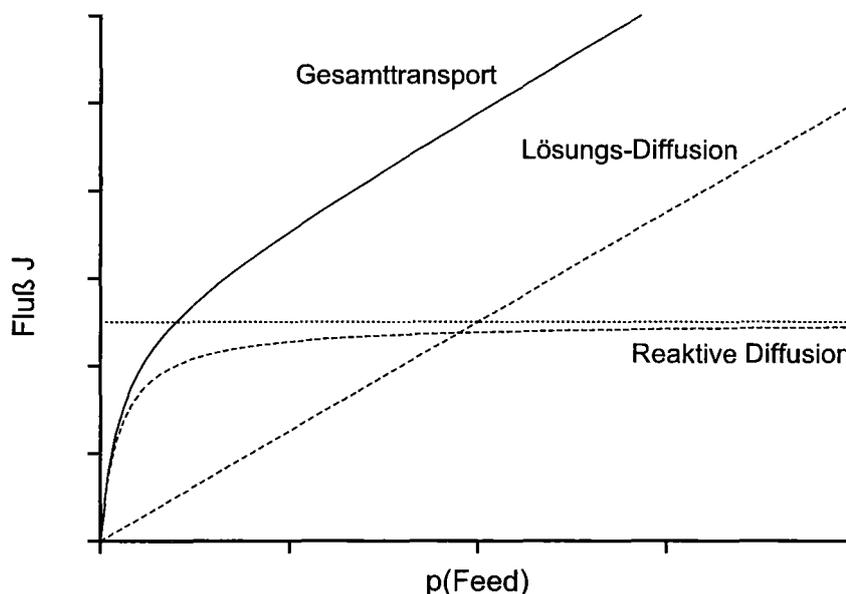


Abbildung 11: Feeddruckabhängigkeit des Transports durch Carrier-Membranen.

Carrier-Membranen weisen bei kleinen Feeddrücken keine lineare Abhängigkeit der Flüsse mit der treibenden Kraft auf.

Die auf die Partialdruckdifferenz normierte Permeabilität der mit dem Carrier reagierenden Substanz nimmt mit zunehmenden Feeddruck erst stark ab und wird dann näherungsweise konstant ($P = J/\Delta p$, vgl. Abbildung 12).

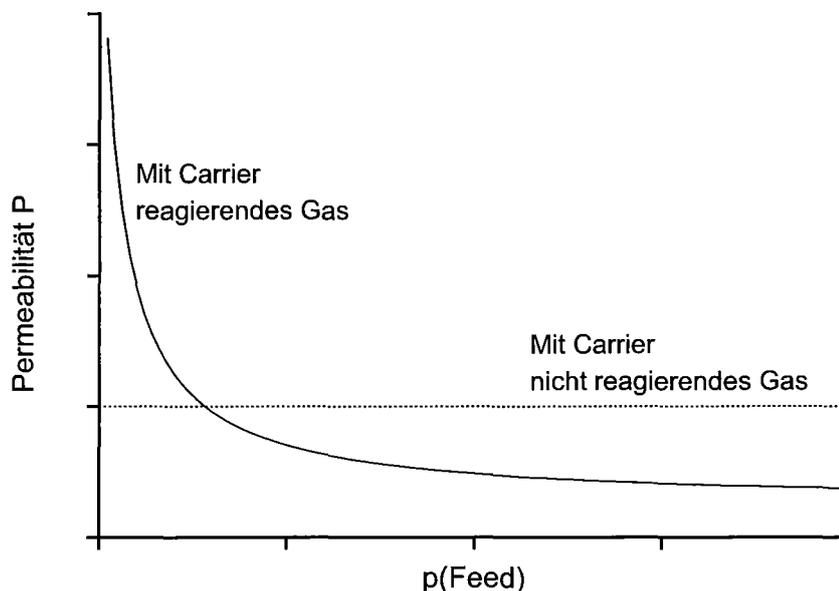


Abbildung 12: Abhängigkeit der Permeabilität vom Feeddruck.

Analog verhalten sich die Trennfaktoren (vgl. Gl. 4), da die Permeabilitäten der nicht mit dem Carrier reagierenden Gase bei zunehmenden Feeddruck in etwa konstant bleiben.

4.3.3 Erweiterung des Modells: Analyse der Reaktionskinetik der Carrier und der Diffusionskoeffizienten

Um zu einer mikroskopischen Modellierung der Vorgänge beim reaktiven Transport durch eine Carrier-Membran zu kommen, sind sowohl die Kinetik der Reaktionen des Carrier mit CO_2 , als auch die dabei auftretenden Teilchen und deren Transport in der Membranmatrix zu diskutieren.

In Abbildung 13 sind die für ein einseitig an die Gasphase (Feed) angrenzendes Volumenelement der Membranmatrix prinzipiell auftretenden Stoffströme in und aus dem Volumenelement und die im Volumenelement für die Beschreibung des Transports relevanten Teilchen aufgeführt. Solvens und Gegenionen sind dabei nicht berücksichtigt. Die Carriergruppen sind durch ein A symbolisiert.

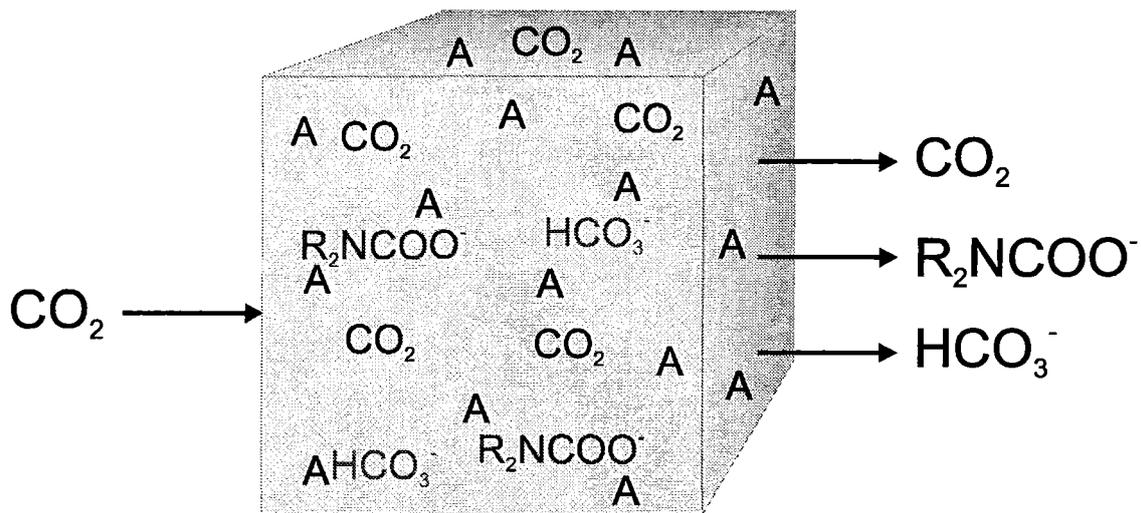


Abbildung 13: Einseitig an Gasphase (Feed) angrenzendes Volumenelement der Membranmatrix und darin enthaltene Teilchen.

Im stationären Zustand sind die Konzentrationen aller Teilchen im Volumenelement konstant. Die Konzentration an physikalisch gelöstem CO_2 ergibt sich gemäß dem Lösungs-Diffusions-Modell (vgl. Gl. 10):

$$[\text{CO}_2] = S(p, c) \cdot p(\text{CO}_2) \quad (\text{Gl. 19})$$

Für die CO_2 -Massebilanz des Volumenelements gilt (Gl. 20):

$$\dot{m}^{\text{in}}(\text{CO}_2) = \dot{m}^{\text{out}}(\text{CO}_2) + \dot{m}^{\text{out}}(\text{R}_2\text{NCOO}^-) \cdot \frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{R}_2\text{NCOO}^-)} + \dot{m}^{\text{out}}(\text{HCO}_3^-) \cdot \frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{HCO}_3^-)}$$

Der dem Volumenelement zufließende Stoffstrom an CO_2 (in) verläßt das Volumenelement (out) als CO_2 , Carbamat und Hydrogencarbonat. Die Bildung von Hydrogencarbonat setzt die Anwesenheit von Wasser voraus. Liegt der Carrier an der Polymermatrix fixiert vor, kann Carbamat das Volumenelement nicht tatsächlich verlassen, der Massenstrom bezieht sich dann auf das als Carbamat durchgereichte CO_2 . Analog verlassen bei jedem vollständig in der Membranmatrix liegendem Volumenelement die genannten Stoffströme das Volumenelement und fließen dem benachbarten Element zu. Das permeatseitig an die Gasphase grenzende Volumenelement verläßt nur ein CO_2 -Stoffstrom, d.h., dort müssen die Rückreaktionen der in Kap. 4.3.1 beschriebenen CO_2 -Carrier-Reaktionen, die Freisetzung von CO_2 aus Carbamat und Hydrogencarbonat, ablaufen. Damit diese Reaktion abläuft, dürfen die CO_2 -Carrier-Komplexe nicht zu stabil sein [79].

Für eine Modellierung des Transportes ist es notwendig zu beschreiben, in welchen Konzentrationen Carbamat und Hydrogencarbonat abhängig von der CO₂-Konzentration im Volumenelement vorliegen und wie schnell sich CO₂ mittels der verschiedenen Transportmechanismen bewegt.

Unter der Voraussetzung, daß die CO₂-Carrier-Reaktionen schnell sind im Vergleich zur Diffusion, wie es in der Membranmatrix im allgemeinen der Fall ist, stellen sich in jedem Volumenelement die chemischen Gleichgewichte ein.

Way et al. (vgl. [35], S. 483) haben für Nafion-EDAH⁺-Membranen Damköhler Zahlen (Verhältnis von Diffusionskoeffizient zu Reaktionsgeschwindigkeit) von $7,19 \cdot 10^{-3}$ gefunden, d.h. der Stofftransport ist durch die Diffusion limitiert.

Der Prozeß der Carbamatbildung aus CO₂ und Aminen und gekoppelten Transportprozessen ist ausführlich experimentell untersucht und modelliert [38, 77, 80].

Die ablaufende Reaktionsfolge lautet:



Für die Carbamatbildung mit anschließender Dissoziation und Protonierung eines weiterenamins ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{CA} dann wie folgt :

$$K_{CA} = \frac{[R_2NCOO^-] \cdot [H^+]}{[R_2NH]^2 \cdot [CO_2]} \quad (\text{Gl. 23})$$

Für die Bindung eines mols CO₂ werden 2 mol Carrier gebraucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Hydrolyse des gebildeten Carbamats zu Hydrogencarbonat vernachlässigbar ist (vgl. [76], S. 262).

Als Parallelreaktion zur Carbamatbildung läuft die Hydrogencarbonatbildung ab. Für die Reaktion sind zwei Mechanismen bekannt [76, 81, 82]:

1) Allgemeine Basenkatalyse durch das freie Elektronenpaar von Aminen (vgl. Gl. 23-26). Der Schritt der Hydrogencarbonatbildung ist geschwindigkeitsbestimmend:



Mit der Gleichgewichtskonstante K_{HC} :

$$K_{\text{HC}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad (\text{Gl. 25})$$

Der sich anschließende Protonentransfer ist schnell:



Die Geschwindigkeit der Hydrogencarbonatbildung ist proportional der Konzentration nicht protonierter Amine. Die Effektivität von Aminen für die Basenkatalyse nimmt von tertiären zu primären Aminen hin ab (vgl. [76], S. 264). Die Geschwindigkeitskonstanten für die aminkatalysierte Reaktion von CO_2 in wässrigen Lösungen steigt mit steigender Basizität des Amins (vgl. [81], S. 3408).

2) Hydrogencarbonat entsteht aus CO_2 und Hydroxylionen, die in wässrigen Lösungen von Aminen aufgrund deren basischer Eigenschaften vorliegen (vgl. Gl. 27-29).



Mit der Gleichgewichtskonstante K_{BA} :

$$K_{\text{BA}} = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]} \quad (\text{Gl. 28})$$

Die entstehenden OH^- -Ionen reagieren mit gelösten CO_2 relativ schnell zu Hydrogencarbonat:



Die Gesamtreaktion für die Hydrogencarbonatbildung ist bei beiden Reaktionswegen identisch:



Gebildetes Hydrogencarbonat hat als Gegenion jeweils ein protoniertes Amin, für die Bindung eines mols CO_2 ist somit 1 mol Carrier notwendig.

Das Modell ist auch übertragbar auf Situationen, in denen Hydroxylionen aus Wasser durch andere schwache Basen (z.B. F^-) erzeugt werden (vgl. Formel 3, 1 PVBTAF).

Die Weiterreaktion von Hydrogencarbonat zu Carbonat ist pH-, druck- und temperaturabhängig.

Im Bereich $\text{pH} < 8$ liegt praktisch kein Carbonat vor, im Bereich $\text{pH} > 10$ ist die Carbonatbildung aus Hydrogencarbonat schnell. Im Bereich $\text{pH} 8-10$ sind beide Anionen in relevanten Mengen im Gleichgewicht vorhanden.

Im oben stehenden Abschnitt sind die auftretenden Teilchen und die Kinetik ihrer Bildung diskutiert worden, im weiteren sollen die Diffusionsgeschwindigkeiten der auftretenden Teilchen behandelt werden.

Teilchen	D/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 10^6$	Membranmatrix	Literatur
CO_2	5,6	Nafion	[38], S. 61
CO_2	8,4	Polyallylamin	[37], S. 4073
HCO_3^-	4,75	Nafion	berechnet, nach [62; 11, S. 955]
EDAH^+	1,7	Nafion	[38], S. 61
EDAH_2^+	0,8	Nafion	[38], S. 61
EDACO_2	1,25	Nafion	[38], S. 61

Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten in Carrier-Membranen.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten in freier Lösung sind immer höher als in einer polymeren Membranmatrix. Die Diffusionsgeschwindigkeit von CO_2 in Wasser beträgt $1,92 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ (25°C , 1atm) [83]. In Tabelle 8 sind experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten von Teilchen in CO_2 -Carrier-Membranen aufgelistet. Für geladene Teilchen sind sie durch Leitfähigkeitsmessungen zugänglich. Die Diffusionskoeffizienten sind abhängig von der Art der Membranmatrix. Die oben gezeigten Diffusionskoeffizienten sind hoch im Vergleich zu den ansonsten in Polymeren üblichen (vgl. Tabelle 7). Ursache dafür ist, daß es sich bei den verwendeten Membranen um wassergequollene Gele handelt, die Eigenschaften zwischen freier Lösung und Polymer zeigen (vgl. Kap. 4.3.4). Mit zunehmender Molmasse der Teilchen sinken die Diffusionsgeschwindigkeiten, deshalb ist es sinnvoll, bei mobilen Carriern möglichst Amine geringer Molmasse einzusetzen (vgl. [40], S. 258) und die Membranmatrix der Größe der zu transportierenden Teilchen anzupassen [84].

4.3.4 Erweiterung des Modells: Analyse der Funktion von Wasser

Wie oben stehende Diffusionsgeschwindigkeiten und die Betrachtungen in Kap. 3.1.7 zeigen, kommt Wasser beim Transport in Carrier-Membranen eine besondere Bedeutung zu. Der Einfluß des Wassers auf den Gastransport durch Polymere beruht auf verschiedenen Effekten.

Bei Membranen, die mobile Carrier enthalten, dient Wasser als Lösemittel und Transportmedium für Carrier-Reaktand-Komplexe.

Wasser quillt eine hydrophile vernetzte Polymermatrix zu einem Gel auf, es liegen vom Wassergehalt des Gels abhängige Strukturen vor.

Durch die Quellung werden funktionelle Gruppen im Polymer, die im trockenen Polymer für Reaktanden nicht erreichbar sind, z.T. erst als Reaktionsstellen verfügbar. Es entstehen in der Polymermatrix mit Wasser befüllte Kanäle, in denen Ionen ähnlich wie in einer Flüssigkeit wandern können (vgl. [77], S. 4783). Je höher der Wassergehalt eines solchen Gels ist, um so mehr ähneln dessen Eigenschaften denen der freien Lösung.

Wasser an sich besitzt schon eine Lösungs-Diffusions-Selektivität für Gase. Tabelle 9 zeigt die Verhältnisse von Diffusionskoeffizienten, Löslichkeiten [39, 83] und daraus anhand dem Lösungs-Diffusions-Modell (vgl. Gl. 14) berechneten Trennfaktoren für reines Wasser.

Gaspaar	D/D	S/S	$\alpha = P/P$
CO ₂ /H ₂	0,56	37,8	21
CO ₂ /N ₂	1,06	53,8	57
CO ₂ /CH ₄	1,12	27,8	31

Tabelle 9: Berechnete Trennfaktoren von reinem Wasser für Gase bei 25 °C und Normaldruck.

In Salzlösungen und ionischen Polymeren sind die Löslichkeiten nichtpolarer Gase niedriger [85] und somit die theoretisch möglichen Trennfaktoren z.B. für CO₂/H₂ oder CO₂/N₂ höher.

Kleinere Defekte in der Membranmatrix werden ebenfalls durch die Benetzung mit Wasser ausgeglichen, die Membranen sind quasi defekt- und porenfrei und weisen somit im Idealfall im Vergleich zum eigentlichen Polymermaterial kaum Selektivitätsverluste auf.

Für das Funktionieren von Carrier-Membranen auf der Basis von kovalent gebundenen oder ionenausgetauschten tertiären und quartären Aminen ist die Anwesenheit von Wasser als Reaktionspartner notwendig. Der Transport von CO_2 und H_2O ist dann miteinander gekoppelt. In Abbildung 14 ist ein Modell für den Stofftransport in solchen Membranen gezeigt.

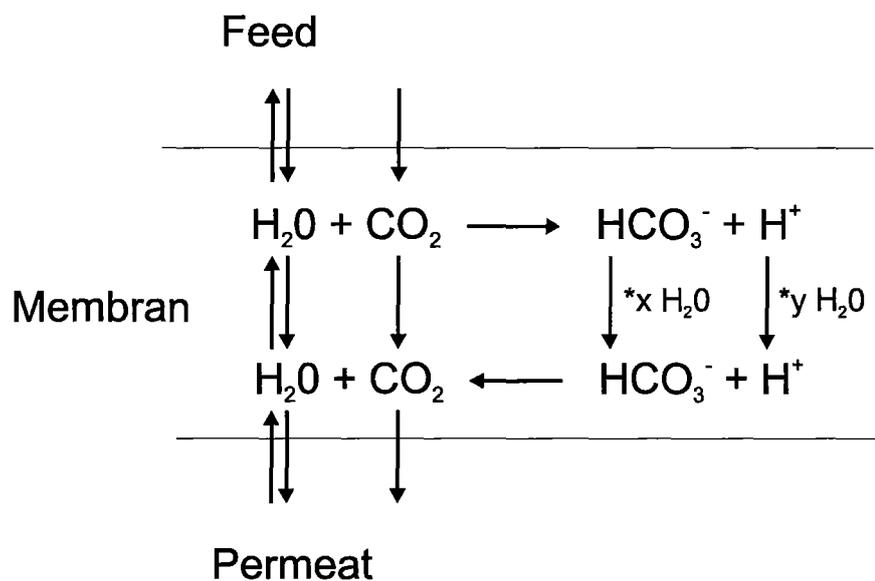


Abbildung 14: Kopplung von Wasser und CO_2 Transport in Carrier-Membranen.

Die Transportrichtung für CO_2 und HCO_3^- ist aufgrund der CO_2 Partialdruckdifferenz Feed-Permeat vorgegeben.

Der ungekoppelte Transport von H_2O durch die Membran erfolgt ebenfalls in Richtung des niedrigeren H_2O -Partialdrucks, dieser kann sowohl im Feed als auch im Permeat vorliegen.

Hydrogencarbonat und Protonen wandern als Hydrate in der Membranmatrix. Pro mol führen sie 6-12 mol H_2O mit [86]. Der Effekt ist aber in der Wasserbilanz näherungsweise vernachlässigbar, da aufgrund der Elektroneutralität gleiche Stoffmengen gegenläufig wandern.

Durch die Hydrogencarbonatbildung wird auf der Feedseite Wasser gebunden, auf der Permeatseite Wasser freigesetzt. Pro mol CO_2 , das als Hydrogencarbonat durch die Membran wandert, wird aufgrund dieser Mechanismen ein mol Wasser transportiert. Auf der Permeatseite frei werdendes Wasser wandert dann gemäß Partialdruckgefälle. Konzentrationspolarisationsphänomene sind dabei für Wasser nicht zu erwarten, da Wasser mobiler als CO_2 ist.

Vorstellbar ist aber, daß ein simultaner Austritt von Wasser und CO_2 auf der Permeatseite den Zerfall von Hydrogencarbonat beschleunigt, d.h. evtl. ein trockener Spülgasstrom im Permeatraum die Permeation beschleunigt und ein wasserdampfhaltiger die Permeation verlangsamt. Hinzu kommt die mögliche Bildung eines Kondensatfilms an der Permeatseite der Membran bei Verwendung eines vollständig mit Wasserdampf gesättigten Spülgases.

Ein trockener Permeatgasspülstrom könnte aber auch zu einer teilweisen Membranaustrocknung, mit den oben beschriebenen Nachteilen führen, wenn der Wassertransport von der Feedseite nicht ausreichend schnell erfolgt.

In einer Membran stellt sich im stationären oder Gleichgewichtszustand ein konstanter Wassergehalt ein, der eine Funktion des Partialdrucks von Wasser, des Druckes und der Temperatur ist. Sind in der Membranmatrix nur geringe Wasserkonzentrationen vorhanden, gehen diese in die Kinetik ein (Änderung der K-Werte, vgl. Kap. 4.3.3) und können nicht mehr wie in freier Lösung vernachlässigt werden. Eine einfache Abhängigkeit (Erhöhung der Wasserkonzentration führt zu Erhöhung der Flußraten) ist aber nicht bekannt. So verläuft die CO_2 -Permeabilität bei PVBTAF (vgl. Formel 3/1) durch ein Maximum bei ca. 50% relativer Feuchte der Gasströme, der Trennfaktor CO_2/H_2 steigt mit zunehmender Feuchte und bleibt ab 60% etwa konstant. Aminfunktionalisierte Polyimide (vgl. [44]) zeigen bei den Trennfaktoren analoges Verhalten, die Permeabilitäten sinken aber kontinuierlich mit zunehmender Feuchte der Gasströme.

Dieses Verhalten deutet bei den aufgeführten unvernetzten Polymeren auf die Dominanz eines Quellungseffekt für die sich ergebenden Permeationseigenschaften hin. Die Membranmatrix quillt bei zunehmender Wasserkonzentration zu, was sie für CO_2 und um so mehr für Stickstoff undurchlässig macht.

Nur bei Membranen, die primäre und sekundäre Amine kovalent oder durch Kationenaustausch gebunden enthalten, ist Wasser für das Funktionieren der Membranen nicht zwingend notwendig; solche Membranen weisen aber um Größenordnungen schlechtere Permeabilitäten auf als wasserhaltige.

4.4 Zusammenfassende Beurteilung

Aus den beschriebenen Transportmodellen geht hervor, daß der Transport in Carrier-Membranen durch die Verfügbarkeit von parallelen Transportmöglichkeiten höhere Permeabilitäten und Trennfaktoren ermöglicht als in sonstigen Membran-Systemen.

Aufgrund der auftretenden Langmuir-Charakteristik sind nur Membranen mit hohen Carrierkonzentrationen (Ionenaustauscherkapazität) für Trennungen bei höheren CO₂-Partialdrücken geeignet (vgl. Kap. 4.4.7). Auch die maximal in der Membran mögliche Hydrogencarbonat- oder Carbamatkonzentration ist durch die Konzentration reaktiver Stellen limitiert.

In der Carrier-Membran muß die Geschwindigkeit Komplexbildung $>$ Zerfall des Komplexes \geq Transport sein.

Die in der Membran zu transportierenden Teilchen sollten möglichst geringe Molmassen haben und die Struktur der Membranmatrix sollte diesen Molmassen angepaßt sein.

Membranen hoher Selektivität und Permeabilität sind nur als wassergequollene Polymergele realisierbar. Für die Membransynthese ergibt sich die Aufgabenstellung, den Wassergehalt und die Quellung der Membranen optimal einzustellen.

5 Membranherstellung - Synthese und Charakterisierung von Trennschichtpolymeren

Als Untersuchungsmaterialien werden in dieser Arbeit Composit-Flachmembranen aus Polymeren verwendet (vgl. Kap 2.1.1). Diese bestehen aus einer porösen Trägerschicht und einer darauf befindlichen Trennschicht. Für die Trennschichten werden Kationenaustauscher, die durch Ionenaustausch gebundene Amine enthalten und Anionenaustauscherpolymere eingesetzt (vgl. Kap. 3).

Im folgenden wird das Prinzip der Herstellung der Trägerschichten, deren Beschichtung und die experimentellen Methoden der Polymercharakterisierung vorgestellt. Im Anschluß werden die Methoden für die Herstellung und die Ergebnisse der Charakterisierung von Trennschichtpolymeren sowie der Membranherstellung nach Polymer-system geordnet diskutiert.

5.1 Herstellung der Trägerschichten

Die Herstellung einer Trägerschicht als Phaseninversionsmembran soll beispielhaft anhand der folgenden Synthesevorschrift für die manuelle Musterherstellung aufgezeigt werden.

Auf eine Glasplatte der Größe 150x150 mm wird ein 190x150 mm großes Polypropylenvlies (Freudenberg Typ H3006, Dicke 0,13 mm) aufgespannt, umgeschlagen und der Überstand auf der Rückseite der Glasplatte fixiert. Die Ränder werden mit Klebstreifen flüssigkeitsdicht abgeklebt.

15 g Polyacrylnitril (Bayer) werden in 85 g Dimethylformamid gelöst, die Lösung 2 h bei 10 mbar/ Raumtemperatur entgast und filtriert (2 µm) und vor Verwendung auf 75 °C temperiert. 10 ml der Lösung wird in Form eines Streifens am Rand des Vlieses aufgebracht und mit einer Rakel mit 0,2 mm Spaltweite ausgestrichen. Der ausgestrichene Film wird sofort mit Platte und Vlies in auf 5 °C temperiertes, filtriertes, destilliertes Wasser eingetaucht (ca. 5 l). Die Polymerfällung setzt nach wenigen Sekunden sichtbar ein. Die Platte wird nach 30 min entnommen, 1 h bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser gelagert und dann bei 60 °C in einem weiteren Bad mit destilliertem Wasser 12 h aufbewahrt. Im gespannten Zustand wird der Film bei 50 °C 24 h getrocknet. Die entstandene mikroporöse Trägerschicht besitzt eine Dicke von 0,055 mm zuzüglich des Vlieses.

Die Porösität beträgt ca. 45% (theoretische Dicke des dichten Films ca. 0,03 mm). Die entstandene Trägermembran wird dann mit der eigentlichen Trennschicht versehen.

5.2 Beschichtung der Trägermembran mit Trennschichten

Die Herstellung von Labormustern ist bei Trennschichtdicken über 20 µm durch einfaches Laminieren der Trägerschichten mit Filmen der zu untersuchenden Polymere möglich (vgl. Abbildung 15).

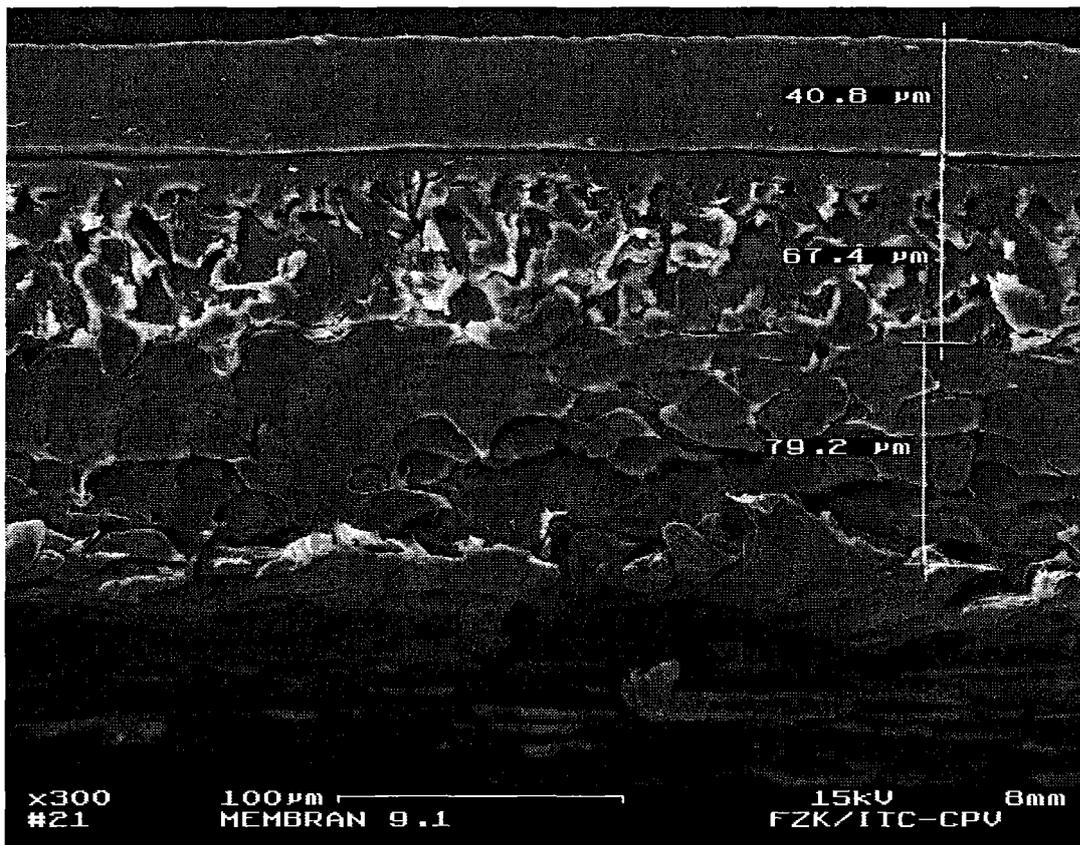


Abbildung 15: REM einer Laminatmembran, 300fache Vergrößerung.

Dünnere Trennschichten lassen sich durch die Beschichtung von Trägern mit Polymerlösungen erreichen. Diese können mit einer Rakel aufgetragen werden oder der Träger, zu einer Tasche verschweißt kann in eine solche Lösung eingetaucht werden. Dabei ist zu beachten, daß die Polymerlösung nicht in die poröse Struktur der Membran penetriert oder gar das Lösemittel die poröse Struktur zerstört.

Die Trennschicht entsteht durch Abdampfen des Lösemittels, dabei muß die Ausbildung eines dichten Films gewährleistet sein. Dieser Schritt der Membranbildung wird oftmals mit Vernetzungsreaktionen gekoppelt (vgl. Kap. 5.4ff).

Um Defekte der Membranstruktur durch Fremdpartikel zu verhindern, werden diese Arbeiten an einem Reinraumarbeitsplatz durchgeführt und alle verwendeten Lösungen filtriert.

5.3 Charakterisierung von Ionenaustauschermaterialien

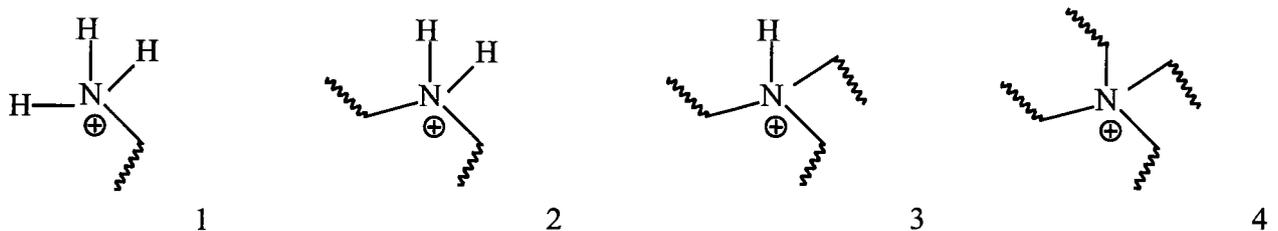
Wesentliche Kenngrößen von Ionenaustauschern sind die Art der enthaltenen Festionen (Anionen oder Kationen), die Ionenaustauscherkapazität (IEC) sowie der Wassergehalt im Gleichgewicht mit Elektrolytlösungen oder feuchten Gasen [87].

5.3.1 Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität von Kationenaustauschern

Die Bestimmung erfolgt durch die Einwaage einer bei Raumtemperatur über CaCl_2 vakuumgetrockneten Probe der H^+ -Form von ca. 100 mg. Eine Trocknung der Polymere bei hohen Temperaturen wird wegen der Möglichkeit thermischer Vernetzungen vermieden (vgl. Formel 10). Die Probe wird solange mit 10 ml 0,08 M KCl Lösung (in Wasser bzw. Methanol) versetzt und ins Gleichgewicht gebracht (ca. 24 h) bis die entnommene Lösung nicht mehr sauer reagiert (ca. 3 x). Die vereinigten Lösungen werden mit 0,1 M Natronlauge titriert. Die IEC berechnet sich als Verhältnis der mmol extrahierter Protonen zum Trockengewicht des Polymers in H^+ -Form.

5.3.2 Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität von Anionenaustauschern

In den in dieser Arbeit untersuchten Anionenaustauschern können verschiedene Arten von Festionen vorkommen [88].



Formel 7: Typen von Ammoniumionen in Anionenaustauschern (1: primär, 2: sekundär, 3: tertiär, 4: quartär).

Betrachtet man diese Anionenaustauscher im Gleichgewicht mit Salzsäure, so muß man drei verschieden assoziierte Arten von Chlorid unterscheiden. Zum ersten das von stark basischen Ammoniumionen gebundene Chlorid (Formel 7, Nr. 4).

Unabhängig vom pH-Wert der Lösung muß die Zahl dieser Ionen und damit der Gegenionengehalt konstant bleiben.

Zweitens das von schwach basischen Ammoniumionen gebundene Chlorid (Formel 7, Nr. 1-3). Die schwach basischen Ionen können das Proton wieder abgeben. Sie sind Säuren mit einem pK_s -Wert, der bei vergleichbaren schwach basischen Membranen mit ca 2 angegeben wird [89, 90]. Drittens das in absorbierte Säure enthaltene Chlorid, welches nicht im eigentlichen Sinne mit den Festionen der Matrix ausgetauscht ist. Dieser Anteil ist abhängig von der Konzentration der externen Säure, mit der die Membran im Gleichgewicht steht.

Die Bestimmung der schwach und stark basischen Ionenaustauscherkapazität erfolgt in vorliegender Arbeit gemäß [89, S. 34].

5.3.3 Bestimmung des Wassergehaltes

Die in destilliertem Wasser equilibrierten Membranstücke werden von oberflächlich anhaftendem Wasser befreit und ausgewogen. Zur Entfernung des aufgenommenen Wassers werden sie 24 h lang im Umlufttrockenschrank bei 105 °C getrocknet und das Restwasser wird anschließend durch Aufbewahren im Exsikkator über Kieselgel im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz (24 h) entfernt.

Der Wassergehalt (wc) berechnet sich dann nach Gl. 31.

$$WC = \frac{m_{\text{feuchte Membran}} - m_{\text{trockene Membran}}}{m_{\text{trockene Membran}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 31})$$

5.4 Herstellung und Charakterisierung von Kationenaustauschermaterialien

5.4.1 Nafion

In der vorliegenden Arbeit wird Nafion als Referenzmaterial benutzt. Es werden kommerziell erhältliche Nafion 117 Membranen gemäß Literaturvorschrift (vgl. [35], S. 482) zu Nafion EDAH⁺ umgesetzt. Man erhält Membranen, die 0,9-meq g⁻¹ EDAH⁺ enthalten, und wassergequollen eine Dicke von 200 µm besitzen. Der Wassergehalt der Membranen in EDAH⁺ Form beträgt 11%.

5.4.2 Sulfoinierte Polyetherketone

Polyetherketone sind unverzweigte aromatenhaltige Polykondensate (vgl. Formel 8), die sich durch eine gute chemische und thermische Stabilität auszeichnen und somit als Membranmaterial interessant sind. Die Polymere besitzen hohe Glastemperaturen und Schmelzpunkte.



Formel 8: Polyetherketon

Je nach Abfolge der Ether/Ketongruppen im Polymer spricht man von Polyetherketon (PEK, Handelsname: Stilan I, Glasktemperatur = 165 °C, Schmelzpunkt = 365 °C), Polyetheretherketon (PEEK, Handelsname: Victrex PEEK, Glasktemperatur = 145 °C, Schmelzpunkt = 344 °C) oder Polyetherketonetherketonketon (PEKEKK, Handelsname: Stilan III, Ultrapek, Glasktemperatur = 173 °C, Schmelzpunkt = 372 °C) [91]. Verwendet werden in dieser Arbeit technisch verfügbare Qualitäten der Firmen ICI und BASF.

5.4.2.1 *Reaktivität von Polyetherketonen*

Für die Herstellung von Membranmaterialien gelten folgende Forderungen:

- reproduzierbare, milde Reaktionsbedingungen
- hohe Ionenaustauscherkapazität erreichbar
- gute Löslichkeit der Ionenaustauschermaterialien zur Weiterverarbeitung
- gute Löslichkeit der Polymermaterialien für die Umsetzung

Ausgewählt werden deshalb Polyetherketone, die gut elektrophil substituierbar (Sulfonierung mit Schwefelsäure möglich) sind. Ethergruppen wirken bei der elektrophilen Aromatensubstitution aktivierend sowie ortho- und paradirigierend, Ketogruppen desaktivierend sowie metadirigierend. Deshalb sollte eine Substitution vor allem in Ortho-Stellung zu Ethergruppen in Polyetherketonen möglich sein. Eine Zweitsubstitution bei der Sulfonierung wird durch die stark desaktivierende Wirkung der Sulfonsäuregruppe Gruppe unter milden Bedingungen unterdrückt. Dies bestätigen Extended-Hückel Rechnungen verschiedener Polyetherketone.

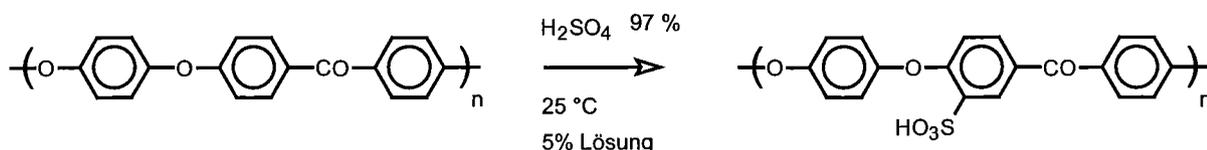
Je größer das Verhältnis Ether- zu Ketongruppen eines Polyetherketons ist, um so leichter ist eine elektrophile Substitution durchführbar.

Aktivierende und desaktivierende Effekte von Ether- und Ketongruppe sind im betrachteten System aufgrund des Substitutionsmusters voneinander nur wenig abhängig.

Zur Herstellung von Kationenaustauschermaterialien kommen deshalb im wesentlichen nur PEEK und PEK in Frage.

5.4.2.2 Synthese und Aufarbeitung sulfonierter Polyetherketone

Die Synthese sulfonierter Polyetherketone erfolgt durch Lösen der Polyetherketone in konzentrierter H_2SO_4 und Reaktion bei konstanter Temperatur gemäß Formel 9 [92]. In der Umsatzgleichung ist beispielhaft die Umsetzung von PEEK an der reaktivsten Stelle angegeben.



Formel 9: Sulfonierung von Polyetheretherketon.

Die Reaktion wird durch Zugabe der dreifachen Menge Eis gestoppt. Ausgefällene Polymere werden mit destilliertem Wasser säurefrei (ca. 7 Spülvorgänge zu 24 h) gespült. Man erhält sulfonierte Polyetheretherketone (SPEEK) in der H^+ -Form. Bei der Präparation ist zu beachten, daß das Löslichkeitsverhalten der Polymere stark von Restsäuregehalt (Ionenstärke der Lösung) abhängig ist und Polymere, wenn sie nahezu säurefrei gespült sind, wasserlöslich oder kleisterartig werden können. Wasserlösliche hochsulfonierte Materialien ($\text{IEC} > 1,5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$) werden durch Kühlen ausgefällt.

Die Zunahme der Ionenaustauscherkapazität (IEC) mit der Reaktionsdauer ist in Abbildung 16 für verschiedene H_2SO_4 -Konzentrationen gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der maximal erreichbare Sulfonierungsgrad nehmen mit der Reaktionstemperatur und der Schwefelsäurekonzentration zu und mit der Polymerkonzentration ab.

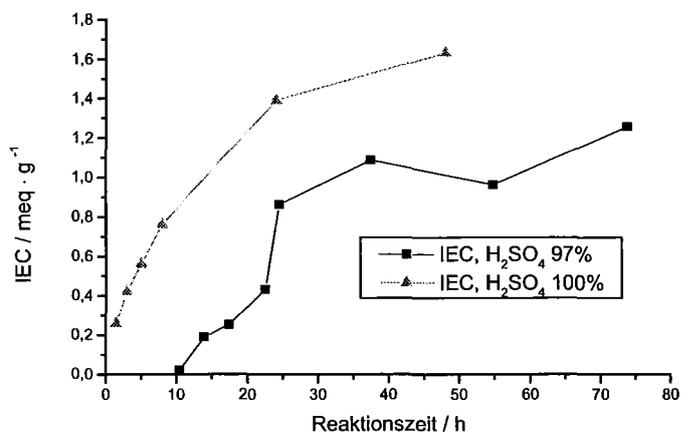


Abbildung 16: IEC von sulfonierten Polyetheretherketonen in Abhängigkeit von der Sulfonierungsdauer und Schwefelsäurekonzentration.

Die vorliegenden SPEEK-H⁺-Polymere werden durch Ionenaustausch in entsprechende SPEEK-Salze überführt.

Bei wasserunlöslichen Typen geschieht dies durch die Zugabe von Base im Überschuß (z.B. NaOH) und anschließendem mehrmaligen Spülen mit destilliertem Wasser. Bei der Zugabe von NaOH zu wasserlöslichen Typen entsteht eine Mischung aus SPEEK-Na⁺, Natriumsulfat und überschüssiger NaOH. Die Isolierung von wasserlöslichen SPEEK-Na⁺ erfolgt über Dialyse (Dialysierschläuche aus regenerierter Cellulose MWCO 12000-14000) und Einengen der dialysierten Lösungen.

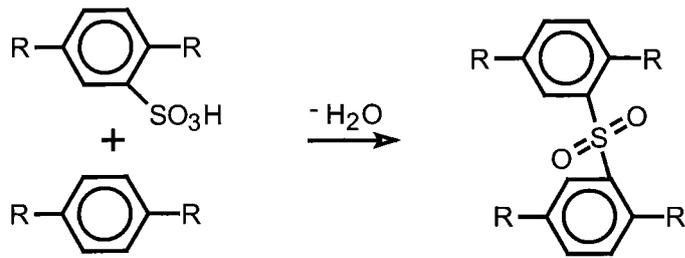
Die Herstellung salzfreier SPEEK-H⁺-Lösungen kann wegen mangelnder Stabilität der Dialysemembranen nicht direkt aus schwefelsaurer Lösung durch Dialyse erfolgen, sondern aus SPEEK-Na⁺-Lösungen durch Ionenaustausch mittels eines stark sauren Ionenaustauschers (z.B. Amberlite IR 120, Rohm&Haas) in der H⁺-Form.

Die Umsetzung von PEKEKK führt bei einer Reaktionszeit von 48 h bei 25 °C in 97% H₂SO₄ zu einer IEC von 0,07 meq·g⁻¹ in Wasser und 0,60 meq·g⁻¹ in Methanol (sorbierte Säure), diese Polymere sind also mit dieser Sulfonierungsmethode, wie in Kap. 5.4.2.1 erläutert, nicht umsetzbar.

5.4.2.3 Membranherstellung aus sulfonierten PEEK

5.4.2.3.1 Membranen in der H⁺/Na⁺-Form von SPEEK

Zur Herstellung von Membranen werden trockene Polymerproben zu 5-20% in NMP gelöst. Bei einer IEC unter 0,8 meq·g⁻¹ müssen die Lösungen dazu erwärmt werden. Je niedriger die IEC des Polymers ist, desto langwieriger ist der Lösevorgang. Die erhaltenen Lösungen werden filtriert und evtl. noch wie unten beschrieben gemischt. Die Gießlösung wird dann auf eine Glasplatte gerakelt, evtl. wird ein Gewebe eingelegt oder eine Trägerschicht wie oben beschrieben beschichtet. Die Filmbildung erfolgt durch Abdampfen des Lösemittels bei 60-120 °C. Typische Abdampfzeiten sind 20-60 min. Bei einer IEC der eingesetzten Polymere bis etwa 1 meq·g⁻¹ ergeben sich aus der Na⁺-Form der Polymere wasserstabile Filme. Sulfonierte Polyetheretherketone in der H⁺-Form sind, wie in Formel 5 gezeigt, thermisch vernetzbar. Sie weisen somit geringere Quellungsgrade auf und bieten die Möglichkeit, quellstabile Membranen hoher IEC zu erzeugen.



Formel 10: Thermische Vernetzung von sulfonierten Polyetherketon durch eine Sulfongruppe.

Pro Vernetzungsstelle entfällt eine ionenaustauschende Gruppe, somit ist der Vernetzungsgrad aus der Differenz der IEC der Ausgangs- und Membranpolymere berechenbar. Optisch erkennt man die Bildung der Sulfongruppen an einer Gelbbraunverfärbung. Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung gegen Quellung ist die Zugabe von ca. 10-20% Inertpolymeren wie Polyethersulfon oder auch von niedrig sulfonierten PEEK zur Gießlösung.

5.4.2.3.2 Membranen in der EDA^+ -Form von SPEEK

Durch die beschriebenen Synthesemethoden ist es möglich, Kationenaustauscher mit variierter IEC, Vernetzung und Dicke herzustellen und für Gastrennanwendungen zu optimieren.

Monoprotoniertes EDA ist, wie bereits in Kap. 4.3.3 diskutiert, das am besten als CO_2 -Carrier geeignete Amin in Kationenaustauschermembranen. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher Umsetzungsprodukte von SPEEK mit EDA untersucht. In Abbildung 17 ist die Titrationskurve einer wässrigen SPEEK-Lösung (H^+ -Form) mit EDA gezeigt. Die polymeren Sulfonsäuregruppen sind starke Säuren, am 1. Äquivalenzpunkt bei pH 5 liegt alles EDA als $\text{EDA}^{\text{H}_2^{2+}}$ vor, der 2. Äquivalenzpunkt liegt etwa bei pH 9, dort liegt alles EDA als EDA^{H^+} vor. Die mit NaOH und EDA bestimmten IEC's stimmen überein.

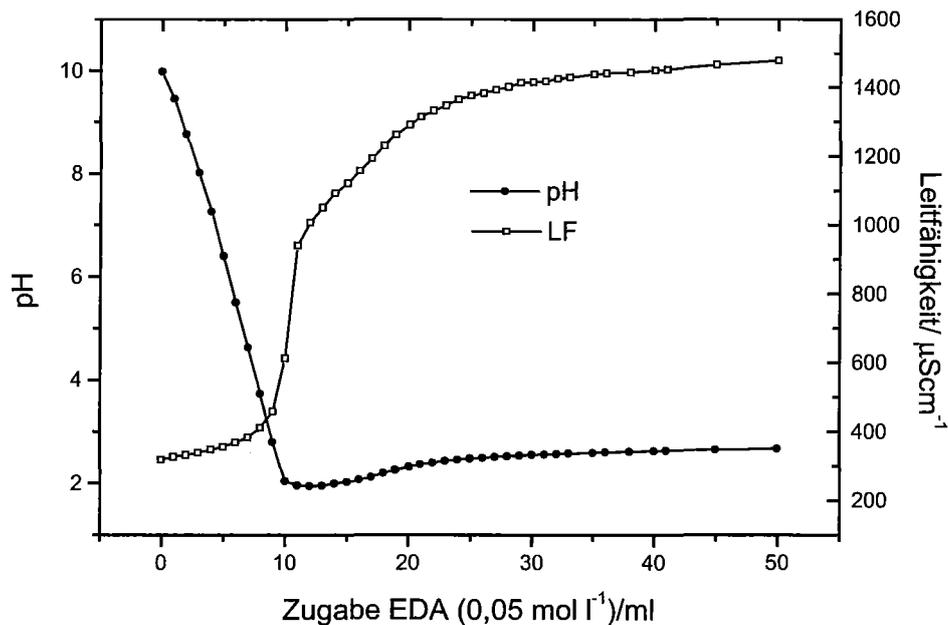


Abbildung 17: Titration einer wässrigen SPEEK(H⁺-Form)-Lösung (5,27 meq·g⁻¹) aus Titration mit NaOH, 4,05 g Lösung 4,83%) mit EDA (0,05 mol·l⁻¹ in H₂O).

Für die Herstellung von SPEEK-EDAH-Membranen wird die bei Nafion beschriebenen Methode der Auslagerung in mit HCl auf pH 9 eingestellte EDA Lösungen (1:1 bzgl. Stoffmengen) und anschließendem Spülen mit dest. Wasser durchgeführt.

5.4.2.4 Thermisches Verhalten von sulfonierten Polyetherketonen

Für die Herstellung und Anwendung von Membranen ist es von Interesse, die Temperaturbereiche zu kennen, in denen die Membranpolymere ohne Zersetzungsreaktionen verarbeitbar bzw. einsetzbar sind.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Membranpolymere wurde mittels simultaner Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS, Du Pont, Balzers) und durch dynamische Thermogravimetrie (TG/DTA, Netzsch-Gerätebau, STA 409C) durchgeführt. Diese Methoden liefern keine absoluten Werte für die thermische Stabilität, ein relativer Vergleich zwischen Polymeren ist aber bei gleichen Meßbedingungen (Aufheizraten) möglich.

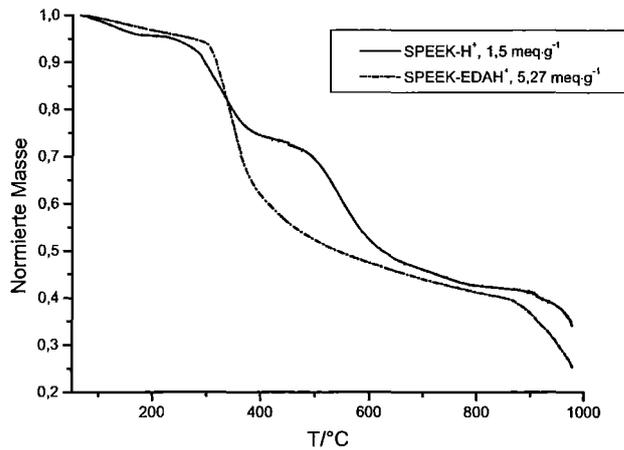


Abbildung 18: TG SPEEKS (He-Spülstrom, Heizrate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Wie aus Abbildung 18 hervorgeht, sind die modifizierten PEEK-Polymere thermisch weniger beständig als PEEK selbst, das ohne Zersetzung bei 344 °C schmilzt. Die Gewichtsabnahme der Polymere um ca. 5% bis 200 °C ist auf die Abgabe von Hydratwasser der Ionenaustauschergruppen zurückzuführen. Bei einer Aufheizrate von $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (trockene Luft) ist der Vorgang der Wasserabgabe bereits bei 60 °C abgeschlossen, ohne weitere Masseabnahme bis 206 °C . Die Zersetzung von SPEEK in der H^+ -Form setzt bei ca. 210 °C ein und verläuft in mehreren erkennbaren Stufen. Unter Luft setzt der Gewichtsverlust ab 206 °C ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) ein. Die Massenverluste zwischen 210 und 400 °C sind höher (23%) als die, die aufgrund einer reinen Abspaltung von $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ zu erwarten wären (12%), es müssen daher schon Abbaureaktionen an der Polymerhauptkette vorliegen. SPEEK-EDAH⁺ zersetzt sich merklich ab ca. 300 °C , der konstante Masseverlust bis zu dieser Temperatur, im Gegensatz zu SPEEK-H⁺, deutet jedoch auf einen bereits vorher einsetzenden kontinuierlichen Verlust an Amin hin.

Eine weitere für den Einsatz als Membranmaterial wichtige Eigenschaft ist die Glasübergangstemperatur von Polymeren, da die Permeationseigenschaften sich an diesem Punkt sprunghaft ändern. Das Trennverhalten von Membranen unterhalb der Glasübergangstemperatur ist wegen der schlechten Löslichkeit von Gasen im dann kristallinen Polymer durch die Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt, oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt im dann gummiartigen Polymer die Löslichkeit von Gasen stark zu. Die Glasübergangspunkte der funktionalisierten Polymere liegen niedriger als die von PEEK selbst. Für trockenes SPEEK-H⁺ wird ein breiter Glasübergangsbereich von $125\text{-}135 \text{ °C}$ gefunden (PEEK: 145 °C).

5.5 Herstellung und Charakterisierung von Anionenaustauschermaterialien

Bei literaturbekannten Anionenaustauschermaterialien für die Abtrennung von CO₂ (vgl. Kap. 3.1.3.2) handelt es sich fast ausschließlich um unvernetzte, aminfunktionalisierte Polymere. Diese quellen bei zunehmenden CO₂-Partialdrücken immer stärker und sind deshalb in Ihrer Anwendbarkeit auf geringe Drücke limitiert. In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb vernetzte aminfunktionalisierte Polymere untersucht werden (vgl. Kap. 1.2).

Anionenaustauscher werden meist durch die Reaktion eines chlorfunktionalisierten Polymers mit Aminen erhalten. Die chlorfunktionalisierten Polymere sind über Di-, Tri-,...Polyamine vernetzbar. Idealerweise findet dabei die Funktionalisierung, Vernetzung und Formgebung zur Membran in einem Schritt statt. Weitere Forderung ist eine geringe Formelmasse der Wiederholungseinheit, und somit ein hoher Chlorgehalt, um hohe IEC's realisieren zu können.

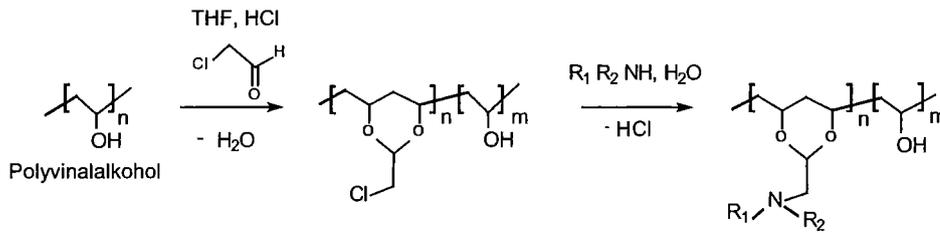
In der vorliegenden Arbeit sind deshalb neue Anionenaustauschermaterialien synthetisiert und charakterisiert worden, die diesen Forderungen genügen.

5.5.1 Polyvinylalkoholderivate

Polyvinylalkohol ist technisch nur über die Verseifung von Polyvinylacetat zugänglich [93]. Abhängig vom Grad der Verseifung entstehen Vinylalkohol-Vinylacetat-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung. In der vorliegenden Arbeit werden vollständig verseifte Polymere (Acetat < 1%) eingesetzt. Diese Polymere sind in Wasser, DMF und DMSO löslich, in fast allen anderen organischen Lösemitteln aber unlöslich [94]. Vernetzter Polyvinylalkohol hat sich u.a. deshalb als Membranmaterial für die Trennschicht von Pervaporationsmembranen zur Trocknung von Lösemitteln technisch bewährt [95].

5.5.1.1 Polyvinylalkohol-Aminfunktionalisierung über Acetalisierung

Aus Polyvinylalkohol gewinnt man durch sauer katalysierte Acetalisierung Polyvinylacetale. Acetale sind im allgemeinen alkalistabil, gegen starke Säuren und Oxidationsmittel jedoch empfindlich. Bei der Verwendung von Chloracetaldehyd zur Acetalisierung entstehen chlormethylierte Acetalgruppen, die mit Aminen umgesetzt werden können (vgl. Formel 11) [96].



Formel 11: Aminfunktionalisierung von Polyvinylalkohol.

Mit Aminaldehyden ist die Umsetzung auch einstufig durchführbar. Für die reproduzierbare Herstellung vernetzter Membranen muß aber vom chlormethylierten Derivat ausgegangen werden und dieses durch die Umsetzung mit Di-, Tri-,...Polyaminen gleichzeitig aminfunktionalisiert, vernetzt und der filmbildende Prozeß für die Membranherstellung durchgeführt werden. Aus PVA ergäben sich direkt entweder unvernetzte, aminfunktionalisierte Polymere oder vernetzte Polymere, die nicht mehr aus Lösung formgebend verarbeitbar sind. Denkbar ist eine solche einstufige Synthese aber für die chemische Modifizierung einer Membran mit einer mit Dialdehyden vernetzten PVA-Trennschicht.

Polyvinylalkohol liegt nahezu ausschließlich als in 1,3-Stellung OH-funktionalisiertes Polymer vor [97], die Reaktionsprodukte der Acetalisierung sind somit 1,3-Dioxane. Aus polymerstatistischen Gründen können bei rein intramolekularer Reaktion maximal 81,6% der Alkoholgruppen acetalisiert werden [98]. In diesem Fall liegt (vgl. Formel 11) ein chlormethyliertes Polymer der Zusammensetzung $\text{C}_{5,632}\text{O}_2\text{H}_{8,816}\text{Cl}_{0,816}$ und einem Chlorgehalt von 21,1% bezüglich Masse vor. Aus diesem könnte bei vollständiger Umsetzung mit Ammoniak ein aminfunktionalisiertes Polymer der Zusammensetzung $\text{C}_{5,632}\text{O}_2\text{H}_{9,632}\text{N}_{0,816}$ entstehen. Aus dieser Zusammensetzung resultiert eine maximal erreichbare IEC von $9,4 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (wbIEC).

5.5.1.2 Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Chloracetaldehyd

Für die Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Chloracetaldehyd hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:

In einen Dreihalskolben (1l) mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden zu 500 ml THF 25,0 g Polyvinylalkohol (0,568 mol OH-Gruppen) 22000, Polymerisationsgrad 500, Hydrolysegrad 97.5-99.5 mol% (Fluka 81382) gegeben, 1 h auf Rückfluß gekocht und ohne weiteres Heizen über Nacht stehen lassen. Die Mischung wird auf 40°C erwärmt und 8 ml HCl ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 0,008 mol) zugegeben.

Danach wird über einen Tropftrichter 50 ml Chloracetaldehyd (45% in Wasser, Fluka 22760, 0,286 mol, = 83% bzgl. PVA) zugegeben. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei nach hellgrün. Die Mischung wird 24 h bei 40 °C gerührt. Man erhält einen gelbgrünen Feststoff und eine hellgrüne Lösung. Der Feststoff wird über eine G3-Filternutsche abfiltriert, mit THF gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Man erhält 27,04 g (Ausbeute: 99,4% bzgl. PVA) blaßgrünen Feststoff (PVACl₁, 80,1 mg Cl·g⁻¹), IR (C-Cl: 757 cm⁻¹, C-O-C 1144 cm⁻¹, 1029 cm⁻¹), Elementaranalyse (C: 49,752%, H: 7,6595%, N: 0,000%) . Die abfiltrierte Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rest am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0,16 g schmierigen braunen Rückstand (89,9 mg·Cl g⁻¹).

Variiert man das verwendete Lösemittel bei der Modifizierung von PVA, erhält man Polymere unterschiedlicher Eigenschaften. Nur suspendiert und nicht gelöst, gelingt die Umsetzung von PVA zu unvernetzten Produkten. Während bei der Umsetzung in THF Polymere entstehen, die in DMSO und NMP löslich sind, erhält man bei der Umsetzung in Wasser oder DMF nur vernetzte Polymere, die mit Lösemitteln Gele bilden (vgl. Tabelle 10).

Nr.	Lösemittel	Produkt löslich in			
		H ₂ O	DMF	DMSO	NMP
1	THF	nein	wenig	sehr gut	gut
2	H ₂ O	Gel	Gel	Gel	Gel
3	DMF	-	Gel	Gel	Gel

Tabelle 10: Löslichkeitsverhalten von PVA-Chloracetaldehyd- Umsetzungsprodukten.

Wird die für THF beschriebene Umsetzung bei 40 °C in Wasser durchgeführt, fällt kein Polymer aus (48 h). Nach dem Entfernen des Lösemittels bleibt aber ein nicht mehr lösliches, vernetztes Polymer zurück (99,4 mg Cl·g⁻¹). Bei der Umsetzung in Wasser bei 100 °C bei gleichen Mischungsverhältnissen wie oben beschrieben kommt es nach 15 min zum Ausfallen eines gelblichen, vernetzten Polymers (125 mg Cl·g⁻¹). In DMF als Lösemittel entsteht bei 100 °C ein vernetztes, dunkelbraunes bis schwarzes Polymer (97,5 mg Cl·g⁻¹).

Je nach Solvens findet also nur intramolekulare Acetalbildung oder zu vernetzten Polymeren führende intermolekulare Acetalbildung statt. Vermutlich sind in Suspension Nachbarketten des Polymers sterisch schlechter verfügbar und mit zunehmender Lösemittelpolarität (-I-Effekt) wird das Halbacetal als Zwischenstufe stabiler und steht länger für Reaktionen zur Verfügung. Weiterhin wird das Halbacetal durch Hydratisierung stabilisiert.

5.5.1.3 Thermisches Verhalten von PVACI

Vollständig verseifter Polyvinylalkohol hat eine Glasatemperatur von 85 °C und einen Schmelzpunkt von 228 °C. Für teilweise funktionalisierte Polymere sind analog dem thermischen Verhalten von teilverseiften Polyvinylacetalen niedrigere Werte für PVACI zu erwarten.

Die TGA (1K·min⁻¹, trockene Luft) von PVACI1 zeigt, daß dieses Polymer nur bis 150 °C beständig ist (vgl. Abbildung 19). Bis 100 °C ergibt sich ein Masseabnahme von 5,4%, dTG bleibt bis 150 °C konstant bei einer Masseabnahme von insgesamt 7,44% (Wasser, endotherm DTA). Die Polymermatrix bindet Wasser aufgrund ihres Gehaltes an OH-Gruppen gut. Die Masse der Probe bei 150 °C wird für die weitere Betrachtung dann als Trockengewicht angenommen. Ab 150 °C setzt eine zweistufige Zersetzung des Polymers ein (exotherm DTA), ab 240 °C wird dTG wieder nahezu konstant.

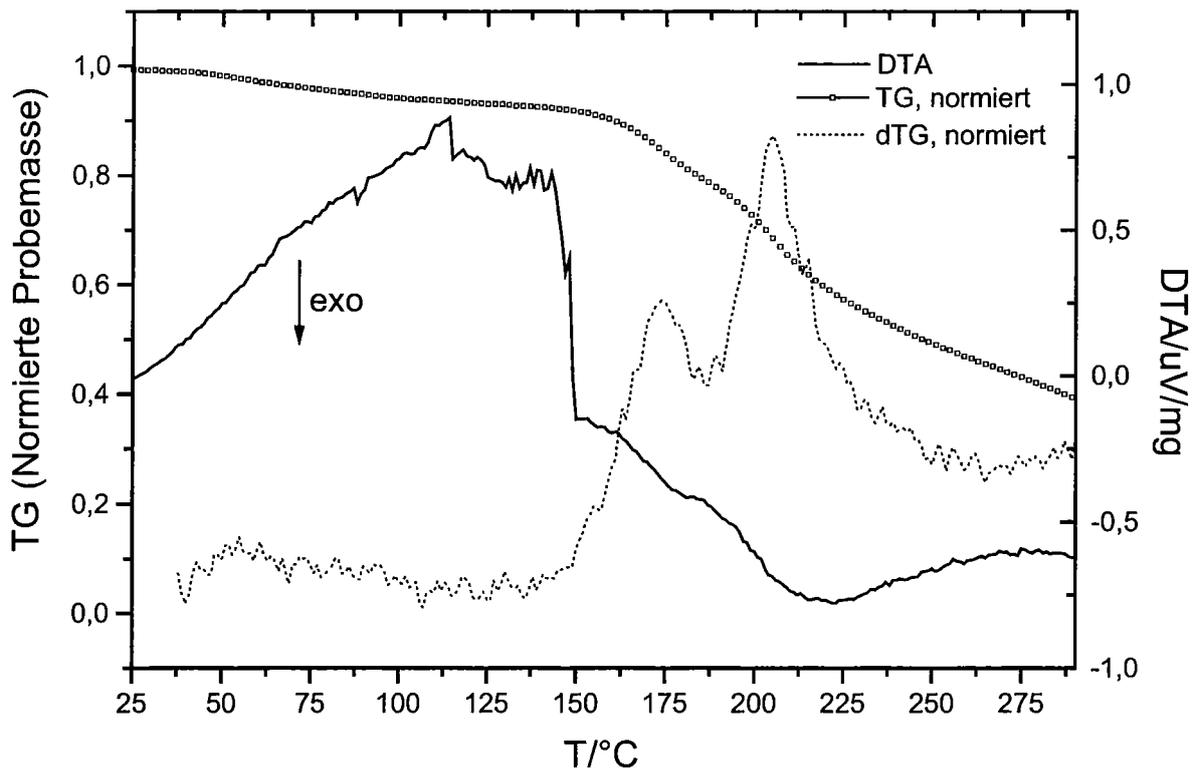


Abbildung 19: TGA/DTA von PVACl, Probemasse 99 mg, $1,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, trockene Luft.

Die Masseabnahme der ersten Stufe (Maximum dTG = $174,3 \text{ }^\circ\text{C}$) könnte durch eine HCl Abspaltung (ca. 11% bzgl. trockenem Polymer) verursacht sein. Die weitere Masseabnahme von ca. 26% bzgl. trockenem Polymer von $180\text{-}240 \text{ }^\circ\text{C}$ (Maximum dTG = $203,7 \text{ }^\circ\text{C}$) legt nahe, daß die kompletten Acetaleinheiten ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_{\text{ca.}10}$) aus der Polymerkette entfernt werden und es nicht nur zur oxidativen Zersetzung der Acetale mit Luftsauerstoff kommt. Anschließend setzt die Zersetzung der übriggebliebenen niedrigmolekularen Polyvinylalkoholfragmente zu Acetaldehyd und Oxidationsprodukten ein.

PVACl ist somit für die Membranherstellung nur im Temperaturbereich $< 150 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil, die Acetalfunktion ist unter diesen Bedingungen (Anwesenheit von Luftsauerstoff, Aufheizung $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) bis ca. $185 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil.

5.5.1.4 Membransynthese mit PVACl als Rohstoff

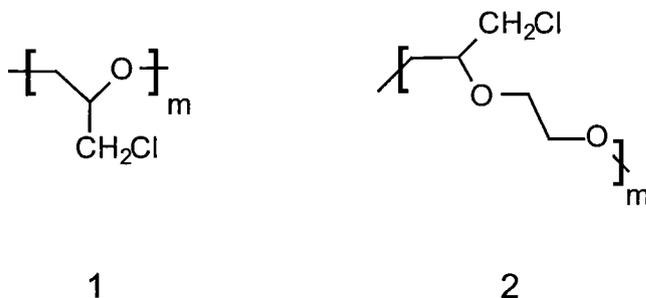
Das Vorgehen bei der Membranherstellung von PVACl soll anhand des folgenden Beispiels gezeigt werden:

$0,7414 \text{ g}$ PVACl1 ($2,08 \text{ mmol Cl}$) werden in $24,5456 \text{ g}$ NMP 24 h quellen gelassen und dann bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst ($2,9\%$ ige Lösung).

Man erhält eine grüne, viskose Lösung, die bei der Zugabe von 139,6 mg Ethylen-diamin (2,32 mmol) sofort gelb wird. Zu der Lösung werden 0,389 g PESU Radel A100 20% in DMF gegeben (10% Inertpolymer). Die viskose Lösung wird über Weißbrand S&S druckfiltriert (5 bar). Durch Entfernen des Lösemittels bei 110 °C, 5h erhält man braune, auf Glas und Polymeren fest haftende Filme.

5.5.2 Epichlorhydrinpolymere

Polyepichlorhydrine sind technisch verfügbare, gummiartige Polymere guter mecha-nischer und chemischer Stabilität. Polyepichlorhydrin (PECH) wird durch kationische, ringöffnende Polymerisation aus Epichlorhydrin hergestellt, Polyepichlorhydrin-co-ethylenoxid (PECHCEO) entsteht durch Copolymerisation aus Oxiran und Epichlor-hydrin.

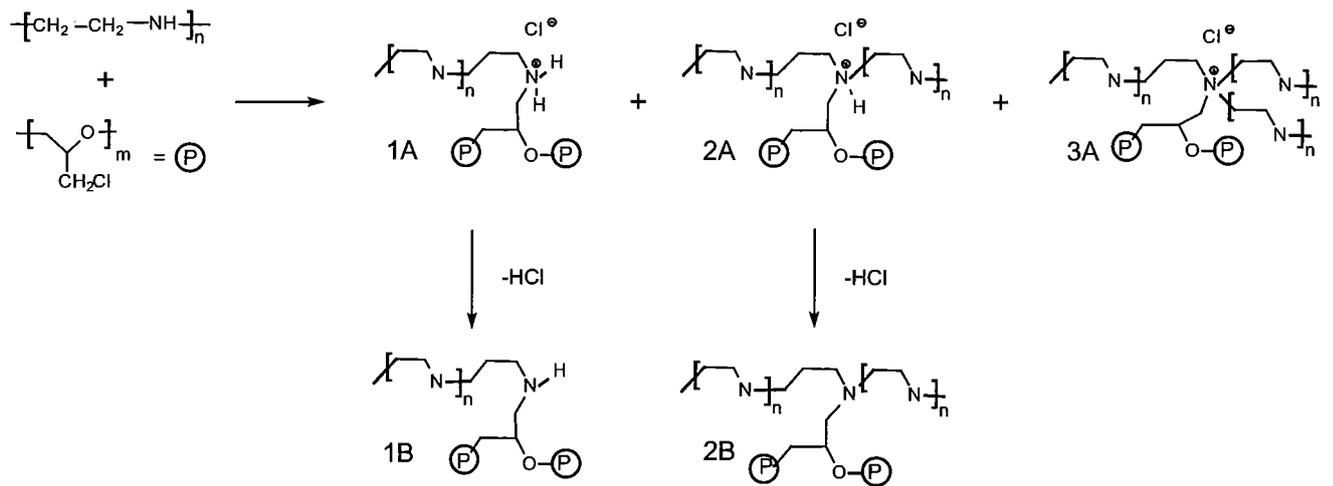


Formel 12: Polyepichlorhydrin (1) und Polyepichlorhydrin-co-ethylenoxid (2).

Durch polymeranaloge nucleophile Substitution lassen sich zusätzliche funktionelle Gruppen in die Polymere einführen. Gelöst in dipolar aprotischen Lösemitteln sind sie mit Aminen zu Anionenaustauschern umsetzbar [99, 100]. Beispielhaft werden hier Umsetzungen mit dem polymeren Amin Polyethylenimin (PEI) diskutiert.

5.5.2.1 Aminfunktionen bei Umsetzungen aus Polyepichlorhydrinen mit Polyethylenimin

Setzt man Polyethylenimin mit Polyepichlorhydrin um, so entstehen mehrere Arten von Aminfunktionen (vgl. Formel 13).



Formel 13: Reaktionsprodukte von Polyepichlorhydrin mit Polyethylenimin (Formel PEI, PECH vereinfacht).

Bei der Reaktion entstehen dadurch, daß PEI als über Stickstoff statistisch verzweigtes Polymer vorliegt, Mischungen schwach (s.o. 1,2) und stark basischer (s.o. 3) Aminfunktionen, wobei die schwach basischen Funktionen in der Wärme oder bei Wasserzugabe HCl abgeben (s.o. 1B, 2B). Aus terminalen Aminfunktionen entstehen so sekundäre Amine (s.o. 1B), aus Aminen in der linearen Polymerkette entstehen tertiäre Amine (s.o. 2B). Stark basische Funktionen können nur durch die Reaktion von tertiären Stickstoffen entstehen, die an Kettenverzweigungen sitzen (s.o. 3A).

Im Falle eines Überschusses an PEI enthält das vernetzte Polymer im Endzustand des weiteren alle im PEI selbst auftretenden Aminfunktionen.

Die obige Umsetzung führt erst zu einer Erhöhung der Molmassen der Polymermoleküle, die Viskosität der Reaktionslösungen nimmt zu. Bei fortschreitender Reaktion entsteht ein polymeres Netzwerk.

5.5.2.2 Umsetzungen von Polyepichlorhydrinen mit Polyethylenimin

Das Vorgehen bei der Herstellung von Filmen aus mit Polyethylenimin vernetztem Polyepichlorhydrinen soll anhand der folgenden Versuchsvorschrift beispielhaft gezeigt werden.

PEI (M_r 600000-1000000, Fluka 03880, 50% in Wasser) wird im Vakuum über Blaugel als dünner Film getrocknet (14 Tage) und mit DMF zu einer Lösung aufgenommen.

Zu 49,208 g einer 5%igen Lösung von PECHCEO in DMF (Bezugsquelle: PCA GmbH) werden 1,0245 g PEI Lösung (17,5% in DMF) gegeben.

Die Mischung wird filtriert (20 μm) und unter Staubausschluß in Petrischalen ausgegossen (ca. 400 μm Schichtdicke). Die Petrischale wird in einem Trockenschrank, dessen Dampfphase ständig abgesaugt wird, in 0,5 h auf 100 °C aufgeheizt, 0,5 h bei 100 °C gehalten, in weiteren 0,5 h auf 120 °C aufgeheizt, 3 h bei 120 °C gehalten, entnommen und abkühlen gelassen. Durch das Abdampfen des Lösemittels entsteht ein ca. 20 μm dicker gummiartiger, orangefarbener Polymerfilm, der durch Quellen in Wasser aus der Petrischale gelöst wird.

Je nach Mischungsverhältnis von PECH/PECHCEO und PEI entstehen Filme unterschiedlicher Eigenschaften. Bei hohen Anteilen von PECH/PECHCEO sind die Filme gummiartig und extrem reißfest, mit zunehmenden PEI-Anteil werden die Filme erst immer spröder, bei Verwendung > 95% PEI entstehen nicht filmbildende Gele. Die Quellung in Wasser nimmt bei zunehmenden PEI-Anteil zu. Auch PEI allein vernetzt (thermisch, > 150 °C) zu einem gummiartigen, optisch klaren, gelblichen Polymer.

In der folgenden Tabelle sind Eigenschaften von Umsetzungsprodukten variiertes Zusammensetzung angegeben.

Nr	Polymer	wc(HCl-Form) %	sbIEC meq·g ⁻¹	wbIEC meq·g ⁻¹	IEC gesamt meq·g ⁻¹	Einsatz mol:mol Cl/N	Analyse mol:mol Cl/N
H1	PECH	84	0,42	0,13	0,55	2:1	19:1
C1	PECHCEO	30	0,22	0,21	0,43	6,9:1	16,5:1
H2	PECH	289	1,34	0,92	2,26	1:1	4,3:1
C2	PECHCEO	210	0,56	0,58	1,45	1:1	6,0:1
C3	PECHCEO	42	0,19	0,15	0,34	13,4:1	21:1
C4	PECHCEO	36	0,45	0,15	0,60	5:1	11,9:1

Tabelle 11: Eigenschaften von PEI-Epichlorhydrin-Umsetzungsprodukten.

Der Wassergehalt wc steigt linear mit der Gesamt-IEC an. Das analytisch gefundene Cl/N-Verhältnis (berechnet aus Gesamt-IEC und Cl-Gehalt des Polymers laut Einwaage) ist immer höher als das Cl/N-Verhältnis, das sich aufgrund der Einwaage ergeben müßte. Dies ist auf die Flüchtigkeit oder mögliche Zersetzung von PEI zurückzuführen. Aufgrund der Konsistenz von getrocknetem PEI (zieht Fäden, Restwasser erzeugt Blasen) ist dieser Effekt mittels TGA nicht näher untersuchbar.

Die TG-Kurve (1K·min⁻¹) einer 50% wäßrigen PEI-Lösung fällt von 50-250 °C mit nahezu konstanter Steigung.

Die relativ hohen Anteile stark basischer Austauscherguppen (vgl. 3B, Formel 13) zeigen, daß PEI als stark verzweigtes Polymer vorliegt. Der Anteil der stark basischen Gruppen im Vergleich zur Gesamt-IEC liegt, trotz Verwendung des gleichen PEI Typs, zwischen 25 und 50%. Für PEI wird ein ungefähres Verhältnis von primären zu sekundären und tertiären Aminogruppen von 30:40:30 angegeben. Somit müßte in den Membranen etwa 30% der Gesamt-IEC als sbIEC vorliegen. Daß dieses Verhältnis von Fall zu Fall unterschiedlich ist, läßt darauf schließen, daß das Verhältnis der Reaktivitäten der Aminfunktionen von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Konzentrationsverhältnissen und Lösemittelleffekten abhängt.

5.5.2.3 Thermische Eigenschaften von Umsetzungsprodukten aus Polyepichlorhydrin

Trockene Umsetzungsprodukte von Polyepichlorhydrinen mit Aminen zeigen das in Abbildung 20 gezeigte thermische Verhalten (TG), unabhängig vom Cl/N-Verhältnis (im Bereich wie in Tabelle 11 angegeben) und dem für die Funktionalisierung benutzten Amin (untersucht :PEI, DABCO, Chinucludin).

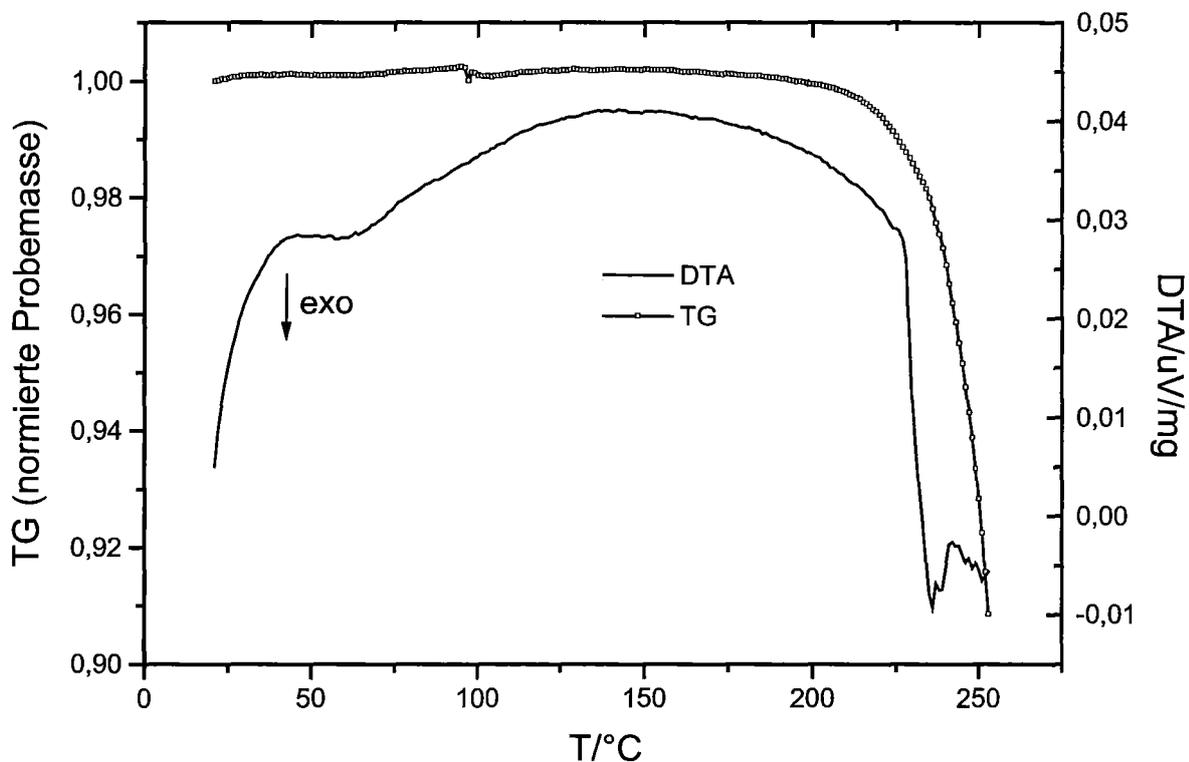


Abbildung 20: TGA/DTA, Epichlorhydrin-PEI-Polymer, Typ C4, trocken, 78,3 mg Probemasse, 1,0 K·min⁻¹, trockene Luft.

Die thermische Stabilität wird im wesentlichen durch die Polymerhauptkette bestimmt, die sich bei Temperaturen $> 205\text{ °C}$ exotherm zu zersetzen beginnt. Amin-funktionalisierte Polyepichlorhydrine sind hygroskopisch. Sie nehmen aus der Flüssigkeit und der Gasphase Wasser auf. Eine bei 25 °C / 100% rel. Luftfeuchte gelagerte Probe des Epichlorhydrin-PEI-Polymers, Typ C4, nimmt 9,5% Wasser auf (in HCl 0,1 n: 36%, vgl. Tabelle 11). 90% der Feuchte gibt die Probe bis 65 °C ab (die Polymermatrix ist aufgrund des hohen Chlorgehaltes relativ hydrophob), den Rest bis 101 °C (vgl. Abbildung 21).

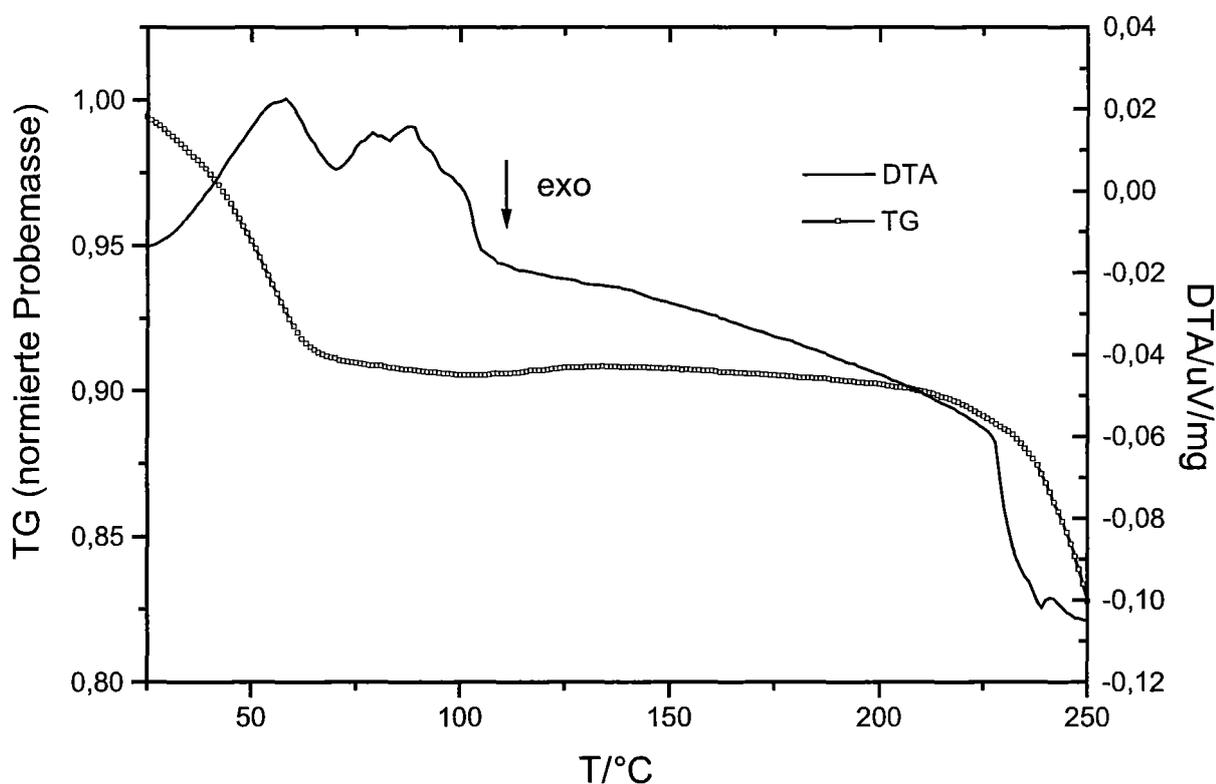


Abbildung 21: TGA/DTA, Epichlorhydrin-PEI-Polymer, Typ C4, feucht, 80,6 mg Probemasse, $1,0\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, trockene Luft.

Die Maxima der DTA bei 58 °C , 79 °C und 88 °C (endotherm) sind der Wasserabgabe zuzuordnen. Der Abgabe der ersten 93,8% Wasser sind durch Auswertung der Integration 59% des Enthalpiebedarfs, der Abgabe der weiteren 3,4 und 2,8% Wasser 21,4 und 19,5% des gesamten Enthalpiebedarfs zuzuordnen. Das sind pro Molekül Wasser etwa das Elffache wie bei der Abgabe des ersten Wassers. Im Polymer ist Wasser also unterschiedlich stark gebunden bzw. es kommt bei vollständiger Wasserabgabe zu exothermen Umstrukturierungen in der Polymermatrix.

Es ist somit zu erwarten, daß die Polymerstruktur und daraus resultierende Eigenschaften, wie z.B. die Permeabilität, stark vom Wassergehalt des Polymersystems abhängig sind.

Der Verlauf von TG/dTG für feuchte und trockene Polymerproben $> 101\text{ °C}$ ist identisch.

6 Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Transporteigenschaften von Membranen

Im folgenden Kapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Apparate vorgestellt werden, mit denen die Transport- und Trenneigenschaften und deren Abhängigkeit von Bedingungen wie Druck, Temperatur etc. der hergestellten Membranmaterialien untersucht werden können.

6.1 Permeationsmessungen

Mittels Permeationsmessungen sind die wichtigen Membraneigenschaften Permeabilität und Selektivität feststellbar. Permeationsmessungen werden in Membranmodulen durchgeführt, die idealerweise so konstruiert und in eine Anlage eingebunden sind, daß sich die Permeationsraten für festgelegte Betriebspunkte (Druck, Temperatur, chem. Zusammensetzung) messen lassen. In dieser Arbeit werden ausschließlich Flachmembranen untersucht, die im folgenden beschriebenen Methoden sind aber auf Hohlfasermembranen übertragbar.

6.1.1 Druckanstiegsmethode zur Bestimmung der Permeationsraten von Einzelgasen

Die Permeabilität von Polymerfilmen kann mit der Druckanstiegsmethode bestimmt (vgl. Abbildung 22).

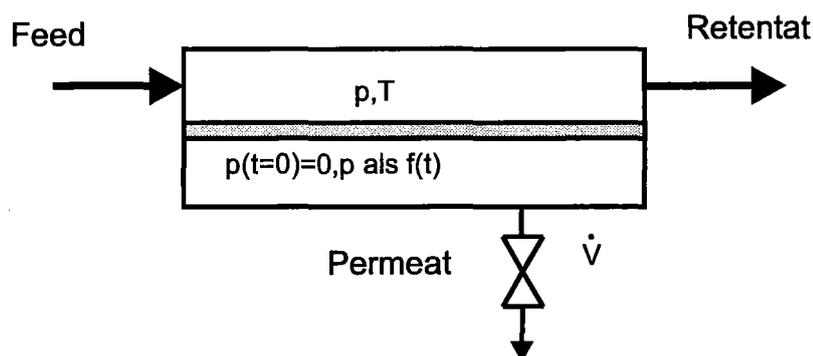


Abbildung 22: Messung der Permeabilität mit der Druckanstiegsmethode.

Eine Membran wird dabei mit einem Gas unter dem konstanten Druck p bei der Temperatur T überströmt. Auf der gegenüberliegenden Seite der Membran wird ein bekanntes Volumen V evakuiert und der zeitabhängige Druckanstieg nach Schließen des Hahns zur Vakuumpumpe erfaßt.

Nach der Sättigung der Membranmatrix mit dem Permeanden (vgl. "time lag", Kap. 6.1.2) wird der Fluß über die Membran stationär, bis in den Bereich wo der Druck im Permeatraum sich asymptotisch dem Feeddruck nähert und Nichtlinearitäten auftreten. Mittels Einheitenbetrachtung ergibt sich für den stationären Bereich Gl. 32:

$$J \approx \frac{dp(\text{Permeat})}{dt} \cdot \frac{1}{p(\text{Feed}) - p(\text{Permeat})} = J^* \quad (\text{Gl. 32})$$

Der Fluß $J / \text{Nm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ist proportional dem Quotienten aus der zeitlichen Änderung des Druckes im Permeatraum und der Druckdifferenz über die Membran.

Mit dem Volumen des Permeatraums V_p/ml und der Membranfläche A/cm^2 erhält man J bei der Meßtemperatur T/K mit $V = V_0 (T/T_0)$ (näherungsweise ideales Gas):

$$J = J^* \cdot \frac{V_p}{10^6} \cdot \frac{10^4}{A} \cdot 3600 \cdot \frac{273,15}{T} \quad (\text{Gl. 33})$$

D.h. ein Druckanstieg von 1 bar im Permeatraum entspräche einem Fluß von V_p Nml Gas über die Membran.

Der Fluß im gesamten Permeationsexperiment läßt sich gemäß Gl. 34 berechnen (analytische Lösung):

$$J = \frac{V \cdot 22,414 \cdot 3600}{0,0831 \cdot T \cdot A \cdot (t - t_0)} \cdot \ln \frac{p_F - p_0}{p_F - p_t} \quad (\text{Gl. 34})$$

Diese übliche Auswertungsmethode ist in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet, da sie immer Meßwerte liefert, die einen mittleren Fluß vom Meßstart bis zum Meßzeitpunkt t wiedergeben und so auftretende instationäre Effekte herausgemittelt werden.

Zur Auswertung von Druckanstiegsmessungen wird $dp(\text{Permeat})/dt$ numerisch zu jedem Meßzeitpunkt ermittelt und der Fluß mittels der Druckdifferenz, die sich bei der jeweiligen Messung von Permeatdruck und Feeddruck ergibt, berechnet.

Ausgehend von der Annahme, daß sich der Druckanstieg einer Gasmischung durch die Summe der Partialdruckanstiege ihrer Komponenten ergibt, können mit der Druckanstiegsmethode auch binäre Gasmischungen bzw. wasserdampffeuchte Gase vermessen werden, unter der Voraussetzung, daß sich die Permeabilitäten der Komponenten so stark unterscheiden, daß der Partialdruck der schnelleren Komponente im Permeatraum bereits asymptotisch gegen den Feedpartialdruck läuft, während die zweite Komponente noch im Bereich des stationären Flusses ist [101].

Bei Permeationsmessungen wasserdampfgesättigter Gase ist Wasser fast immer die schneller permeierende Komponente. Wenn der Permeatraum in direktem Kontakt mit einem Flüssigkeitsreservoir steht, stellt sich der Sättigungsdampfdruck von Wasser sehr schnell ein.

6.1.2 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit der "time lag"-Methode

Die Messung der Diffusionskoeffizienten D erfolgt nach der "time lag"-Methode durch Messung des permeatseitigen Druckverlaufs [102].

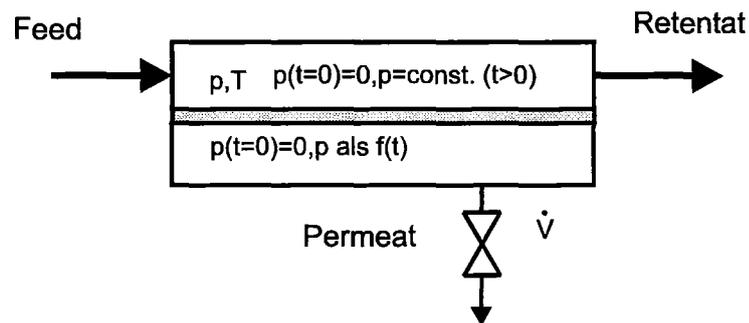


Abbildung 23: Messung der Diffusionskoeffizienten mit der "time lag"-Methode.

Wie in Abbildung 23 gezeigt, wird für die Messung der Diffusionskoeffizienten der Feed- und der Permeatraum vor der Messung evakuiert und zu Meßbeginn der Feedraum schnell (< 1 s) auf Meßdruck gebracht. Der zeitabhängige Druckverlauf im Permeatraum wird erfaßt. Die Zeit L ("time lag"), die vergeht, bis der Fluß durch die Membran konstant ist (Quasistationarität), erhält man experimentell durch Auftragung der Gasmenge Q im Permeatraum gegen die Zeit und Extrapolation des linearen Teils der Kurve auf die Gasmenge im Permeatraum zu Meßbeginn. Die Membranzmatrix sorbiert bis zu dieser Zeit das Meßgas bis zur Sättigung.

Da der Druck im Permeatraum ($V = \text{const.}, T = \text{const.}$) proportional der Gasmenge ist, die seit Meßbeginn durch die Membran permeiert ist, wird die Auswertung anhand der Meßgröße Druck durchgeführt. Aus der Zeitverzögerung L läßt sich D nach Gl. 35 berechnen [103]:

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot L} \quad (\text{Gl. 35})$$

Je dicker der Polymerfilm ist, desto genauer lassen sich Diffusionskoeffizienten bestimmen. In der vorliegenden Arbeit werden Polymerfilme von 20-300 μm Dicke (l) eingesetzt.

Experimentell schwierig gestaltet sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren die Entfernung von in der Membran gelöstem CO₂ vor "time lag"-Messungen, wenn Messungen mit feuchten Membranen durchgeführt werden sollen. Dies ist nur durch mehrtägiges Spülen mit feuchtegesättigtem Stickstoff möglich, wobei über die Membran eine Druckdifferenz anliegen muß.

6.1.3 Spülgasmethode zur Bestimmung von Permeationsraten und Trennfaktoren

Bei der Spülgasmethode wird der Permeatraum der Meßzelle (vgl. Abbildung 24) mit einem definierten Spülgasstrom beaufschlagt.

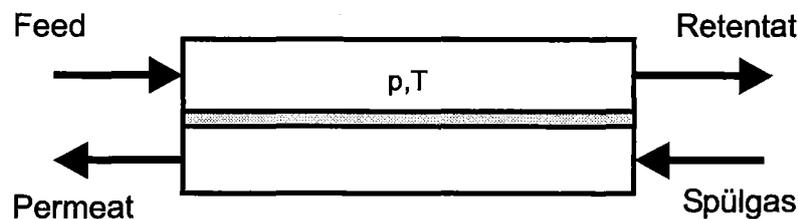


Abbildung 24: Permeationsmessungen mit der Spülgasmethode.

Die Permeationsraten sind durch die Analyse der Permeatzusammensetzung bestimmbar. Beim Einsatz von Gasgemischen als Feed lassen sich gleichzeitig Permeationsraten und Trennfaktoren bestimmen. Ist der Permeatfluß im Vergleich zum Totvolumen des Permeatraums hoch, kann auch auf ein Spülgas verzichtet werden und Permeatfluß und -zusammensetzung können direkt bestimmt werden (Einschränkung: s.u.). Bei Permeationsmessungen mit binären, ternären... Gemischen sorgt die Zuführung eines Spülgases dafür, daß die Partialdrücke aller Komponenten auf der Permeatseite immer annähernd gleich Null sind. Dies macht Messungen reproduzierbar, da keine Konzentrationsprofile, Entmischungsphänomene etc. auftreten.

Der Permeatvolumenstrom/ml·s⁻¹ setzt sich aus dem Volumenstrom des Spülgases und dem(dem) permeierenden Gas(en) zusammen. Für ein permeierendes Gas A ergibt sich aus der Massebilanz der Trennzelle:

$$\dot{V}_{\text{Permeat}} = \dot{V}_{\text{Spülgas}} + \dot{V}_A \quad (\text{Gl. 36})$$

Die Permeationsraten sind durch die Analyse der Permeatzusammensetzung bestimmbar.

$$\dot{V}_A = c_{A(\text{Permeat})} \cdot \dot{V}_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 37})$$

Die realen Trennfaktoren α (A/B) im Gasgemisch ergeben sich dann aus dem Verhältnis der Volumenströme der Einzelgase:

$$\alpha\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{\dot{V}_A}{\dot{V}_B} \quad (\text{Gl. 38})$$

Gl. 38 gilt für die Einschränkungen, die in Kap. 2.2.2. beschrieben sind (Partialdrücke A, B im Permeatraum müssen gegen 0 gehen). Um dies zu erfüllen, müßte der Spülgasstrom im Vergleich zu den Permeationsraten durch die Membran groß gewählt werden. Dies ist aber experimentell nicht sinnvoll, da dann Gasanalysen mit hinreichender Genauigkeit nicht mehr durchführbar sind. Da die Spülgasmenge so zu wählen ist, daß am Permeataustritt nennenswerte Konzentrationen (≥ 10 Vol%) der permeierenden Gase auftreten, ist der Verlauf der Partialdruckdifferenzen und Permeationsraten in der Meßzelle für die Ermittlung der Permeationsraten und Trennfaktoren zu berücksichtigen.

Die normierte Permeabilität/ barrer für ein Gas A ergibt sich zu:

$$P_A = \frac{\dot{V}_A}{10^6} \cdot \frac{10^4}{A} \cdot 3600 \cdot \frac{273,15}{T} \cdot l \cdot 2,0911 \cdot 10^7 \cdot \Delta \bar{p}_A \quad (\text{Gl. 39})$$

Es geht die Temperatur T/K bei der Volumenstrommessung ein, sowie die Membrandicke l/cm und die Membranfläche A/cm². Für die Trennzelle ist für jedes Gas eine mittlere Partialdruckdifferenz $\Delta \bar{p}_A$ zu ermitteln.

Da die Meßzellen im Gegenstrom betrieben werden, läßt sich die mittlere Partialdruckdifferenz analog der mittleren Temperaturdifferenz eines Gegenstromwärmetauschers herleiten. Den prinzipiellen Verlauf der Partialdruckdifferenzen im Modul (Meßzelle) bei Spülgasbetrieb im Gegenstrom zeigt Abbildung 25.

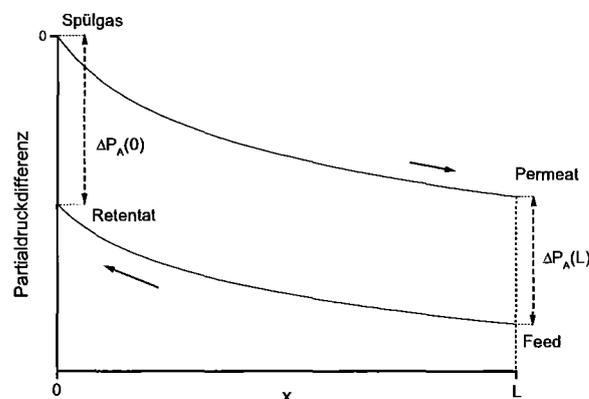


Abbildung 25: Verlauf der Partialdruckdifferenz für ein Gas A bei Gegenstrom.

Die mittlere Partialdruckdifferenz über die Meßzelle ist dann:

$$\Delta \bar{p}_A = \frac{(\Delta p_A(L) - \Delta p_A(0))}{\ln \frac{\Delta p_A(L)}{\Delta p_A(0)}} \quad (\text{Gl. 40})$$

Da das Spülgas zu Beginn keine der permeierenden Komponenten enthält, ist $\Delta p_A(0) = \Delta p_A(\text{Retentat})$. Es ergibt sich dann:

$$\Delta \bar{p}_A = \frac{(p_A(\text{Feed}) - p_A(\text{Permeat}) - p_A(\text{Retentat}))}{\ln \frac{p_A(\text{Feed}) - p_A(\text{Permeat})}{p_A(\text{Retentat})}} \quad (\text{Gl. 41})$$

Die Partialdrücke der Komponenten sind durch die Messung der Gesamtdrücke und die Analyse der Zusammensetzung ermittelbar.

6.2 Prüfung von Membranen auf Defektfreiheit

Um auszuschließen, daß Defekte oder Poren in der Membran Permeationsmeßergebnisse verfälschen, sind die Membranen auf Defekte zu überprüfen. Im folgenden werden die dafür in dieser Arbeit zusätzlich zur optischen Prüfung (Stereomikroskop, Farbstofftests) verwendeten Methoden beschrieben.

6.2.1 Bubble-Point-Test

Der Bubble-Point-Test beruht darauf, daß Flüssigkeit in Membranporen oder anderen kapillarähnlichen Strukturen aufgrund der Oberflächenspannung festgehalten wird und daß ein bestimmter Druck erforderlich ist, um die Flüssigkeit herauszudrücken. Mit Hilfe des Bubble-Points (gemessene transmembrane Druckdifferenz) kann dann gleichzeitig der Porenradius nach Gl. 42 berechnet werden.

$$r = \frac{2\sigma \cos \phi}{\Delta p} \quad (\text{Gl. 42})$$

(σ (Wasser) = $72 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, Randwinkel Polymer ϕ mit Wasser ca. 65°)

Typische Bubble-Point-Drücke für poröse Membranen (Poren $> 2\text{nm}$) sind max. 10 bar, d.h. liegt der Bubble-Point > 10 bar, sind die Membranen nahezu nicht porös.

Der Bubble-Point-Test wird durchgeführt, indem man die Membran mit Wasser benetzt und feedseitig den Druck erhöht bis Luftblasen auf der Filterausgangsseite anzeigen, daß Luft die Membran durchdringt. Den Druck, bei dem ein kontinuierlicher Blasenstrom erscheint, bezeichnet man als Bubble-Point.

Das Auftreten von Gasblasen bei dichten Membranen läßt auf eine beschädigte Membran, eine fehlerhaft sitzende Dichtung oder Defekte schließen. Die in dieser Arbeit mit der Druckanstiegsmethode charakterisierten Membranen werden vor Meßbeginn jeweils durch langsame feedseitige Druckerhöhung auf 15 bar mit Stickstoff getestet, wobei permeatseitig druckabhängig der Fluß mit einem Seifenblasenzähler erfaßt wird. Tritt ab einem bestimmten Druck eine plötzliche Flußsteigerung auf, ist die Membran porös und nicht für weitere Messungen geeignet.

6.2.2 Variation der Überströmungsrate

Bei einer Membran mit einer porenfreien Trennschicht, die feedseitig in Kontakt mit einem Gas steht, ist die Permeationsrate für das Gas nur von der Partialdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite der Membran abhängig (vgl. Kap. 4.2.2) und unabhängig von der Überströmungsgeschwindigkeit. Bei porösen Membranen sind die Permeationsraten Funktionen der Überströmungsgeschwindigkeit [104]. Poren- und defektfreie Membranen müssen deshalb von der Überströmungsgeschwindigkeit unabhängige Trennfaktoren aufweisen.

6.3 Aufbau der Versuchsanordnungen für Permeationsmessungen und experimentelles Vorgehen

In dieser Arbeit werden ausschließlich Flachmembranen untersucht. Für Permeationsmessungen werden runde Membranteststücke ausgestanzt oder ausgeschnitten und in eine Membrantestzelle eingelegt. Der Aufbau einer Membrantestzelle ist in Abbildung 26 gezeigt.

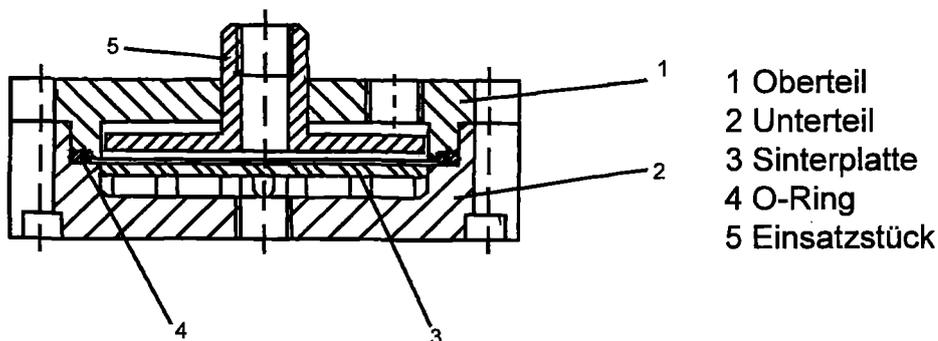


Abbildung 26: Gastrennzelle im Querschnitt, Membrandurchmesser 80 mm, Druckauslegung max. 10 bar.

Die Membranen werden durch eine Sintermetallplatte mechanisch unterstützt, diese liegt auf kreisförmig angeordneten, unterbrochenen Stegen auf, so daß permeatseitig vollflächig ein Gasabfluß gewährleistet ist. Die Abdichtung zwischen Feed und Permeatraum sowie nach außen erfolgt durch einen O-Ring, der auf der Membran aufliegt und durch eine Schräge am Deckelrand positioniert und komprimiert wird. Die Gaszuführung erfolgt mittig auf die Membranfläche, der Feed überströmt die Membran gleichmäßig nach außen und verläßt die Trennzelle durch einen Ringspalt.

6.3.1 Druckanstiegsapparatur

Ein Verfahrensdiagramm und ein Bild der Meßzelle mit Wärmetauscherspirale und Schnellkupplungssystem (Hersteller: Riegler) der für Permeationsmessungen dieser Arbeit konstruierten Druckanstiegsapparatur ist in Kap. 10.4.1. abgebildet. Die Membranfläche der Zelle beträgt 49 cm^2 , die Anlage ist für Drücke bis 10 bar und Temperaturen bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt. Für Druckanstiegsmessungen werden Permeat- und Feedseite der Meßzelle mit Druckaufnehmern versehen (Gems Sensors, 6200 G, < 0,5% Kennlinienabweichung). Die Sensoren werden mit einem linearen Netzgerät mit Spannung versorgt (Lineares Netzgerät LPS 301, Conrad Electronic) und die Druckmeßwerte als Spannung (0-10 V) durch ein DVM (Multimeter 2000 mit Scanner Card, Keithley) ausgelesen und mittels eines für diese Meßaufgabe geschriebenen Computerprogramms erfaßt. Typische Meßfrequenzen sind $1 \cdot \text{s}^{-1}$ und Meßzeiträume von 2000-6000 s pro Einzelmessung. Für den Feedraum wird ein Meßbereich von 0 bis 16 bar, für den Permeatraum von -1 bis 3 bar gewählt. Die gesamte Meßzelle und die Druckaufnahme werden in einem Wasserbad temperiert. Der Feed durchläuft vor Eintritt in die Zelle eine 2 m lange Wärmetauscherspirale im gleichen Wasserbad (Auslegung des Wärmetauschers vgl. Kap. 10.4.3). Der Feedstrom kann optional angefeuchtet werden. Dabei ist das Volumen des Feuchtesättigers (1000 ml, 50% Gasvolumen) groß gewählt im Vergleich zu den Überströmungsraten ($0\text{-}15 \text{ Nml}\cdot\text{min}^{-1}$), um im Verlauf der Messung einen möglichst gleichbleibenden Feeddruck sicherzustellen. Um definierte Feuchtegehalte der Feedgase zu gewährleisten, wird der Sättiger bereits 60 min vor Meßbeginn mit dem Meßgas bis zum Meßdruck befüllt und entsprechend der gewünschten relativen Feuchte des Meßgases die Temperatur des Sättigers gewählt (100% rel. Feuchte: Sättigertemperatur = Temperatur Meßzelle). Permeatraum und Feedraum sind so konzipiert, daß definierte Volumina, die vollständig im temperierten Wasserbad eintauchen, durch Ventile absperrbar sind.

Die Volumina werden bestimmt, indem Feed- und Permeatraum durch eine quasi dichte (Dicke 1mm) PP-Folie getrennt werden, die Meßzelle temperiert wird und mit trockenem Stickstoff Drücke zwischen 0,1 und 1 bar in der Zelle aufgebaut werden. Das eingeschlossene Gas wird in eine wasserbefüllte Meßpipette abgelassen und so das Volumen bestimmt. Die Steigung der Auftragung Volumen gegen Druck ergibt das zu bestimmende Permeat- bzw. Feedraumvolumen. Die verwendeten Meßzellen besitzen ein Permeatraumvolumen von 32,0 (34,5 ml) und ein Feedraumvolumen von 110 ml. Die Abdichtung der Zelle wurde durch Vakuumstandtests bei 30 und 80 °C überprüft. Die Leckrate betrug ca. 1,2 und ca. $10 \cdot 10^{-6} \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ (Versuchsdauer 5 h, Druckzunahme in Feed- und Permeatraum). Dies entspricht (vgl. Kap. 6.1.1) einer Permeationsrate von z.B. 1,1 und 8,0 barrer bezogen auf 1 bar Druckdifferenz und eine Membrandicke von 20 μm und zeigt die Grenzen der Apparatur bei den minimal bestimmbaren Permeationsraten auf. Die Undichtigkeit ist vermutlich auf das Eindringen von Wasserdampf durch den O-Ring zurückzuführen, die Dichtigkeit ist aber bei gleicher Zellenkonstruktion im Wasserbad erheblich besser als an Luft. Die Defektfreiheit der verwendeten Membranen wird vor Permeationsmessungen mit dem Bubble-Point Test geprüft (max. 15 bar).

6.3.2 Meßstand für Spülgasmessungen

Der schematische Aufbau einer Anlage zur Durchführung von Spülgasmessungen ist in Abbildung 27 gezeigt.

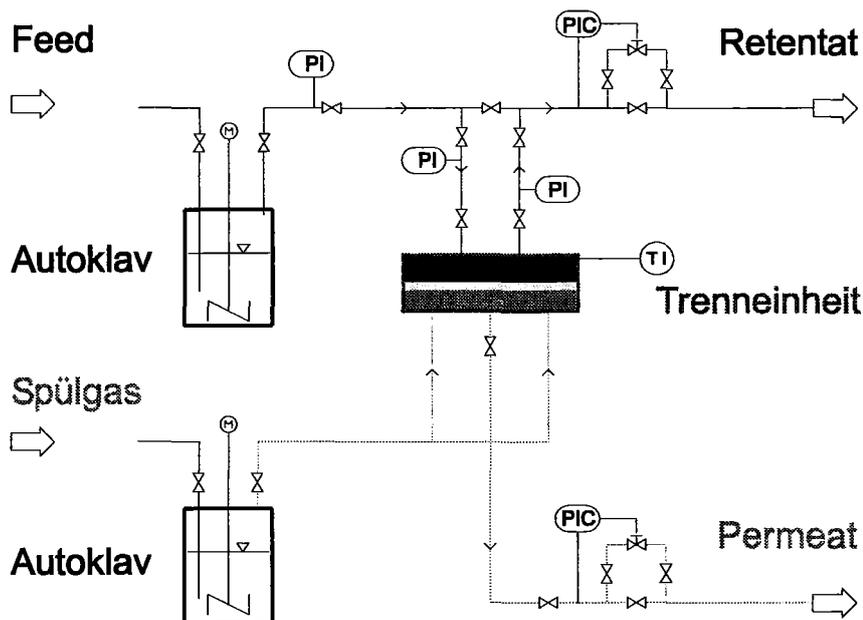


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Gastrennanlage für Spülgasmessungen.

Der Feedstrom wird durch einen teilweise mit Wasser gefüllten Autoklav geführt und dort feuchtegesättigt. Der Feeddruck wird über ein der Zelle nachgeschaltetes Druckhalteventil eingestellt. Analoges gilt für den Ar-Spülgasstrom.

Ein detailliertes VT-Diagramm, Bilder der Anlage und des Membranmoduls und eine Geräteliste ist im Anhang (Kap. 10.5.1) aufgeführt. Die Anlage ist für Drücke bis 100 bar und Temperaturen zwischen 10 und 80 °C ausgelegt. Die Membranteststücke haben Durchmesser von 108 mm, abzüglich Dichtung ergibt sich eine aktive Membranfläche von 56,3 cm² (Ø = 84,7 mm). Anhand der sich aus den Membranflächen voraussichtlich ergebenden Flüsse wurden die Regelbereiche der Massendurchflußregler für Feed- und Spülgasstrom ausgelegt (vgl. Anhang (Kap. 10.5.4)).

Bei der Durchführung einer Messung wird wie folgt vorgegangen: eine Membran wird in die Testzelle eingelegt. Es wird überprüft, ob zwischen Feed- und Permeatraum keine groben Lecks vorliegen, indem der Permeatraum evakuiert wird und nach dem Schließen der Verbindung zur Vakuumpumpe der Druckverlauf beobachtet wird. Steigt der Druck schnell an, liegt ein Leck vor. Aus Sicherheitsgründen wird dann die komplette Anlage mit einem Druckstandtest (90 bar N₂) auf Dichtigkeit geprüft und vor Inbetriebnahme durch Spülen mit N₂ inertisiert. Die Druckhalteventile werden auf den gewünschten Feed- und Permeatraumdruck eingestellt und der Druck über Durchflußregler für die einzelnen Gase im gewünschten Mischungsverhältnis langsam aufgebaut. Dabei wird beachtet, daß im Feedraum immer ein höherer Druck als im Permeatraum herrscht. Die Temperierung von Meßzelle und Sättiger wird in Betrieb genommen. Während der Messung werden folgende relevante Parameter erfaßt.

Meßpunkt	Parameter/Einheit	Meßmethode	Meßgenauigkeit/%
Feedraum	Druck/bar	Druckaufnehmer	0,1
Permeatraum	Druck/bar	Druckaufnehmer	0,1
Trennzelle	Temperatur/ °C	PT100	0,1
Sättiger	Temperatur/ °C	PT100	0,1/1,0
Permeat	Zusammensetzung	GC	2
Retentat	Zusammensetzung	GC	2
Feed	Fluß/Nml.min ⁻¹	SBSS	2
Spülgas	Fluß/Nml.min ⁻¹	SBSS	2

Tabelle 12: Meßparameter Permeationsmessungen mit Spülgas.

Die Flüsse der Feedgase (CO_2 , H_2) und des Spülgases (Ar) werden einzeln via Seifenblasenströmungsmesser (SBSS) vor dem Sättiger gemessen, da diese nach den Druckhalteventilen aufgrund deren Regelcharakteristik schlecht bestimmbar sind. Die entspannten Permeat- und Retentatströme durchströmen kontinuierlich Gasmäuse, die manuell für die GC-Analytik beprobt werden. Für die Bestimmung der Permeationsraten (vgl. Kap. 6.1.3) werden die fehlenden Größen durch die Massebilanz der Trennzelle ermittelt.

Die Volumenströme für die einzelnen Gase des Systems CO_2 / H_2 / Ar (ohne H_2O) in einer Trennzelle stellen sich dann wie folgt dar:

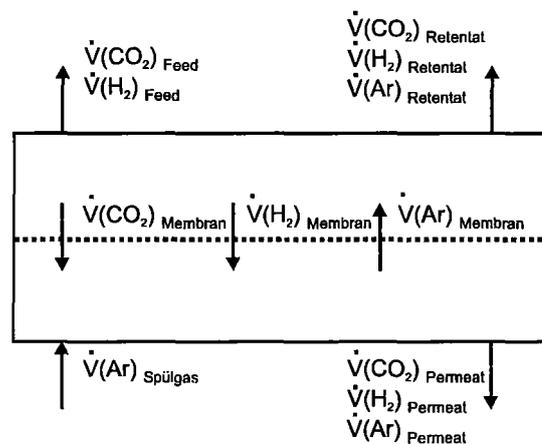


Abbildung 28: Stoffbilanz Trennzelle bei Spülgasmessungen.

Für ideale Gase (Volumenströme werden bei Normaldruck bestimmt) erhält man die Gesamtströme aus der Summe der Volumenströme der Einzelgase:

Feed:

$$\dot{V}_{\text{Feed}} = \dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Feed}} + \dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Feed}} \quad (\text{Gl. 43})$$

Retentat:

$$\dot{V}_{\text{Retentat}} = \dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Retentat}} + \dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Retentat}} + \dot{V}(\text{Ar})_{\text{Retentat}} \quad (\text{Gl. 44})$$

Spülgas:

$$\dot{V}_{\text{Spülgas}} = \dot{V}(\text{Ar})_{\text{Spülgas}} \quad (\text{Gl. 45})$$

Permeat:

$$\dot{V}_{\text{Permeat}} = \dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Permeat}} + \dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Permeat}} + \dot{V}(\text{Ar})_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 46})$$

Als Gesamtbilanzen über die Zelle ergeben sich.

$$\dot{V}_{\text{Feed}} + \dot{V}_{\text{Spülgas}} = \dot{V}_{\text{Permeat}} + \dot{V}_{\text{Retentat}} \quad (\text{Gl. 47})$$

$$\dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Feed}} = \dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Retentat}} + \dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 48})$$

$$\dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Feed}} = \dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Retentat}} + \dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 49})$$

$$\dot{V}(\text{Ar})_{\text{Spülgas}} = \dot{V}(\text{Ar})_{\text{Retentat}} + \dot{V}(\text{Ar})_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 50})$$

Die Zusammensetzungen ergeben sich mit den via GC bestimmten Stoffmengenanteilen x :

$$\dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Permeat}} = x(\text{CO}_2)_{\text{Permeat}} \cdot \dot{V}_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 51})$$

$$\dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Permeat}} = x(\text{H}_2)_{\text{Permeat}} \cdot \dot{V}_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 52})$$

$$\dot{V}(\text{Ar})_{\text{Permeat}} = x(\text{Ar})_{\text{Permeat}} \cdot \dot{V}_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 53})$$

$$\dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Retentat}} = x(\text{CO}_2)_{\text{Retentat}} \cdot \dot{V}_{\text{Retentat}} \quad (\text{Gl. 54})$$

$$\dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Retentat}} = x(\text{H}_2)_{\text{Retentat}} \cdot \dot{V}_{\text{Retentat}} \quad (\text{Gl. 55})$$

$$\dot{V}(\text{Ar})_{\text{Retentat}} = x(\text{Ar})_{\text{Retentat}} \cdot \dot{V}_{\text{Retentat}} \quad (\text{Gl. 56})$$

Die Lösung der Bilanzgleichungen mit den Meßwerten (vgl. Tabelle 12) erfolgt numerisch mit der Newton-Raphson-Methode.

Die Produktausbeuten A_p (vgl. [23], S. 297) ergeben sich aus der Bilanz zu:

$$A_p(\text{CO}_2) = \frac{\dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Permeat}}}{\dot{V}(\text{CO}_2)_{\text{Feed}}} \quad (\text{Gl. 57})$$

$$A_p(\text{H}_2) = \frac{\dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Retentat}}}{\dot{V}(\text{H}_2)_{\text{Feed}}} \quad (\text{Gl. 58})$$

Da die Messungen so ausgelegt sind, daß sich die Zusammensetzung von Feed und Retentat wenig unterscheidet (vgl. Kap. 10.5.4), sind die Ausbeuten für H_2 nahezu 1.

Die Ausbeute für CO₂ geht aber gegen 0 und somit auch die Abreicherung des Feeds. Im realen Anlagenbetrieb sind deshalb, bezogen auf die Membranfläche, wesentlich geringe Volumenströme bzw. dünnere Membranen sinnvoll.

6.4 Elektrochemische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit verwendeten geladenen Polymere sind zusätzlich zu den oben beschriebenen Standardmethoden auch mit elektrochemischen Methoden bzgl. ihrer Transporteigenschaften charakterisierbar. Die Mobilität von Ionen korreliert mit dem elektrischen Widerstand der Membran (Festionen/Wasser/mobiles Gegenion). Die beim Carrier-Transport von CO₂ auftretenden Teilchen sind alle geladen (vgl. Kap. 4.3.3). Neben OH⁻ und H⁺-Ionen treten in Anionenaustauschern HCO₃⁻ und CO₃²⁻ auf, in Kationenaustauschern, die z.B. mit EDAH⁺ beladen sind, des weiteren EDAH₂⁺ und EDAH⁺CO₂. Daher sind mit Widerstandsmessungen Aussagen zur Mobilität von am CO₂-Transport beteiligten Teilchen zugänglich.

6.5 Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und elektrischem Widerstand

Die Leitfähigkeit κ / S·m⁻¹ ist das Reziproke des spezifischen Widerstands R / Ω·m. In freier Lösung hängt sie von der Anzahl der vorhandenen Ionen ab. Die molare Leitfähigkeit Λ_m / S·m²·mol⁻¹ in freier Lösung wird wie folgt beschrieben:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{Gl. 59})$$

In einer Membran ergibt sich die Ionenkonzentration/ mol·l⁻¹ aus der IEC und w_c und der Polymerdichte ρ / g·cm⁻³:

$$c = \frac{IEC}{100 + w_c} \cdot 100 \cdot \rho \quad (\text{Gl. 60})$$

Zur Leitfähigkeit einer Lösung tragen Anionen und Kationen bei. Nach Kohlrausch setzt sich die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 aus den Beiträgen der Leitfähigkeit von Kationen λ_+ und Anionen λ_- zusammen (Anzahl der Kationenv./ Anionenv. pro Formeleinheit Elektrolyt):

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_- \quad (\text{Gl. 61})$$

Da in Anionenaustauschermembranen nur Anionen mobil sind, erhält man mit der Näherung $\Lambda_m^0 = \Lambda_m$:

$$\Lambda_m = \lambda_- \quad (\text{Gl. 62})$$

Mit der Nernst-Einsteinschen-Beziehung [105] erhält man dann mittels Einheitenbe-
trachtung den ionischen Diffusionskoeffizient $D_i / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ mit der Faraday-Konstante F :

$$D_i = \lambda_- \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \quad (\text{Gl. 63})$$

6.6 Bestimmung des Membranwiderstandes

Zur Bestimmung des Membranwiderstandes sind zahlreiche Methoden bekannt (vgl.
[106], S. 300 ff).

Die Bestimmung des Membranwiderstandes wird durch Wechselstrommessungen
mit einer Präzisionsmeßbrücke von Wayne Kerr durchgeführt. Diese Meßbrücke
bietet mehrere Ersatzschaltbilder für die Meßanordnung und drei Meßfrequenzen
(100 Hz, 1 kHz, 10 kHz) für die Messung an. Die verwendete Meßzelle besteht aus
zwei Polypropylenquadern, in die zwei Platinzylinder mit 4,5 mm Durchmesser plan
eingelassen sind. Die zu vermessende Membran (Stanzstück \varnothing 6 mm) wird zwi-
schen die PP-Blöcke gespannt, so daß sie von den beiden Pt-Flächen ($15,90 \text{ mm}^2$
Fläche) kontaktiert wird. An den Außenseiten werden die Meßleitungen der Meß-
brücke angeschlossen. Folgende Abbildung zeigt den Meßaufbau:

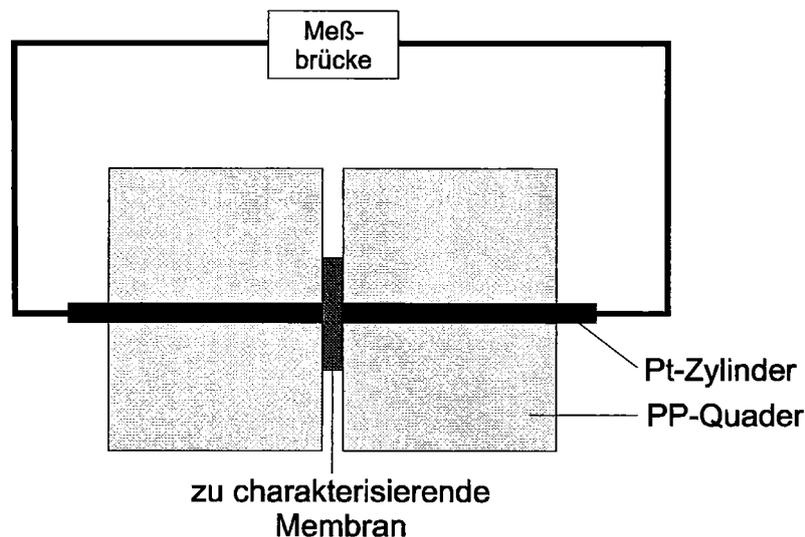


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Meßapparatur zur Bestimmung des
Membranwiderstandes mittels Wechselstrommeßbrücke.

Zunächst wird mit den beiden zusammengesetzten Quaderhälften ohne eingelegte Membran ein Nullabgleich mit Metallkontakt (angefeuchtet mit Meßelektrolyt) durchgeführt und danach werden die Membranstücke vermessen.

Die Messungen werden bei einer Meßfrequenz von 10 kHz mit ohmschen Widerstand und Kondensator in Serie als Ersatzschaltbild durchgeführt [88, 107].

7 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse ausgesuchter Transportmessungen von in den vorherigen Kapiteln diskutierten Polymersystemen vorgestellt und mit den aufgrund von Transportmodellen zu erwartenden Tendenzen verglichen. Wesentliche Einflußgrößen und Wege zur Membranoptimierung und die Grenzen einer Membran-trenntechnik für CO_2/H_2 werden aufgezeigt. Mit den in Kapitel 5 beschriebenen Synthesemethoden steht für die Lösung der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Trennaufgabe eine große Zahl verschiedener Polymermaterialien zur Auswahl. Die Polymere lassen sich in zwei Klassen einteilen: Erstens in kationenaustauschende Polymere, an die monoprotonierte Amine durch Ionenaustausch gebunden sind, und zweitens in anionenaustauschende Polymere, die kovalent gebundene Aminfunktionen enthalten.

Aus den in Frage kommenden Polymeren müssen sich leicht und reproduzierbar Membranen herstellen lassen (Filmbildung, mechanische Eigenschaften), die Membranen müssen permeabel, selektiv und stabil (konstante Permeabilitäten) sein.

In Rahmen von Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hat sich herausgestellt, daß die kationenaustauschenden Polymere nur für den Einsatz bei niedrigen Drücken geeignet sind. Bei höheren Drücken trocknen sie aus und es kommt zu Aminverlust, nach einigen Tagen sind die Membranen unbrauchbar. Im weiteren wird daher nur aminmodifiziertes Nafion als Referenzmaterial diskutiert.

An anionenaustauschenden Polymeren werden auf Polyvinylalkohol und auf Polyepichlorhydrin basierende Typen untersucht. Polyepichlorhydrinderivate, besonders Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, sind gummiartige Polymere, im Gegensatz zu Polyvinylalkoholderivaten, die dem glasartig sind. Bezüglich der CO_2/H_2 -Trenneigenschaften sind gummiartige Polymere besonders vorteilhaft (vgl. Abbildung 47). Daher werden die Eigenschaften von Polyepichlorhydrinderivaten im weiteren ausführlich diskutiert.

7.1 Messungen mit Einzelgasen

Die Permeationsdaten für Einzelgase werden mit der Druckanstiegsmethode (vgl. Kap. 6.1.1-2) ermittelt.

7.1.1 Nafion 117-EDAH⁺-Membran

Das System Nafion-EDAH⁺ ist bezüglich seiner Gastrenneigenschaften vielfach bei geringen CO₂-Partialdrücken und transmembranen Partialdruckdifferenzen (Umgebungsdruck, Δp max. 1 bar) untersucht worden [108, 34-36] und wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit u.a. als Referenzmaterial - mit den unten genannten Einschränkungen - zur Überprüfung von Meßmethoden verwendet. Des weiteren soll das Verhalten solcher Membranen bei höheren CO₂-Partialdrücken untersucht werden.

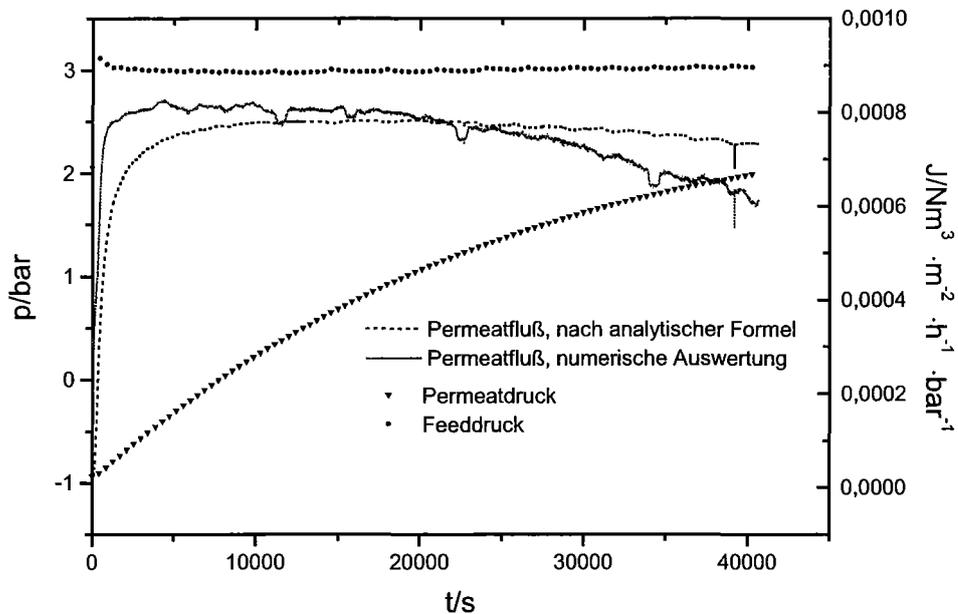


Abbildung 30: Druckverlauf und Permeatfluß im Verlauf eines Druckanstiegsexperiments mit Nafion 117-EDAH⁺ bei 30 °C, Feed- und Permeatdruck.

In Abbildung 30 ist der Verlauf eines Druckanstiegsexperiments (vgl. Kap. 10.6.1, Nr. 1) gezeigt. Dabei ist jeder 200ste Meßpunkt angegeben.

Bei einem konstanten Feeddruck von 3 bar CO₂ (100% relative Feuchte) steigt der Permeatdruck nach Meßbeginn kontinuierlich an. Die numerische Auswertemethode, die in dieser Arbeit verwendet wird (vgl. Kap. 6.1.1), ergibt im stationären Bereich (vgl. Abbildung 30, ca. 500-8000 s) im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbare mittlere Permeationsraten wie die literaturbekannte analytische Lösung.

Sie gibt aber die Vorgänge im "time lag" (0-500 s) und Sättigungsbereich (> 8000 s, Erklärung s.u.) besser wieder. Der Anfangsbereich des Druckanstiegs (vgl. Abbildung 31) wird zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen (vgl. Kap. 6.1.2).

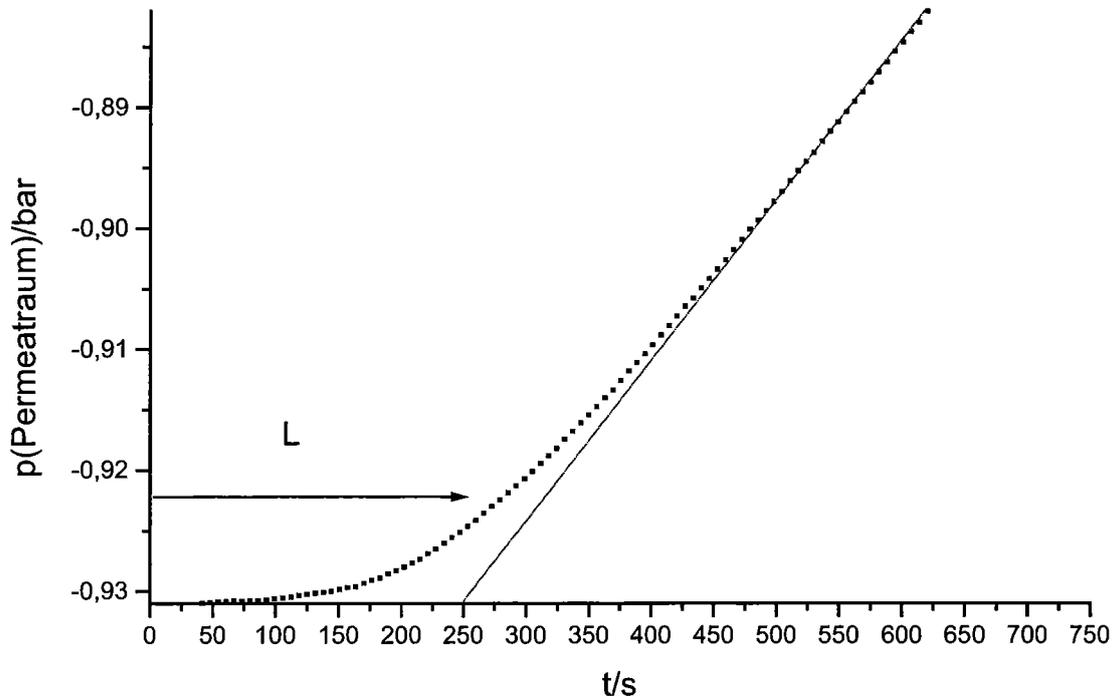


Abbildung 31: Permeatdruck eines Druckanstiegsexperiments im Anfangsbereich und Ermittlung des "time lags" (L/s) mit Nafion 117-EDAH⁺ bei 30 °C, jeder 10te Meßpunkt ist gezeigt, lineare Regression bis $t = 2500$ s.

Die Ermittlung der Permeationsraten erfolgt durch Mittelwertbildung über die Meßwerte im stationären Bereich der Messung. Dieser Bereich wird für jede Messung anhand der Auftragung des Permeatflusses gegen die Zeit grafisch ermittelt. Im allgemeinen werden Permeationsmessungen nach ca. 5000 s abgebrochen. Die Ergebnisse einer Meßserie sind in Anhang (Kap. 10.6.1) aufgelistet.

Die Messungen zeigen, daß mit Nafion-EDAH⁺-Membranen ideale Trennfaktoren $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2)$ von 5 (3 bar Feeddruck, 30 °C, feuchtegesättigte Gase) erreichbar sind. Bei Temperaturerhöhung auf 60 °C sinkt der Trennfaktor $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2)$ auf 3,9. Die Permeabilität für CO_2 steigt bei Temperaturerhöhung von 30 auf 60 °C um das 1,6fache. Die ideale Selektivität $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ liegt bei 35 (30 °C, 3 bar Feeddruck, feuchtegesättigte Gase). Wird die Membran getrocknet, sinkt die Permeabilität der Membran für wasserdampfgesättigtes CO_2 irreversibel auf 20% der ursprünglichen Permeabilität. Der Trennfaktor $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2)$ sinkt auf 0,6.

Es liegt nahe, daß in der Membran als Salz gebundenes Amin, das für den CO₂-Transport nötig ist, flüchtig ist und die Membran dann in der H⁺-Form vorliegt.

Die völlig trockene Membran zeigt zunächst für Kohlendioxid nur noch 0,4% der Permeabilität wie im feuchten Zustand, im Laufe weiterer Messungen steigt die Permeationsrate aber um das Dreifache. Spuren von Wasser führen zu erheblichen Veränderungen im Permeationsverhalten. Messungen für CO₂ „trocken“ bedürfen deshalb besonderer experimenteller Maßnahmen, wie die vollständige Trocknung der Meßgase und der Durchführung der Messung im Trockenschrank statt im Wasserbad. In Tabelle 13 sind Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten aus Einzelgasmessungen und daraus berechnete Gaslöslichkeiten im Polymer verglichen.

	P	P Mittelwert aus Messung Nr	D · 10 ¹¹ /	S · 10 ² /
	barrer	(Vgl. Kap. 10.6.1)	m ² · s ⁻¹	Ncm ³ · cm ⁻³ (Polymer) · cmHg ⁻¹
CO ₂	652	2-4.4	2,7	24,1
H ₂	125	12.1	81	0,15

Tabelle 13: Membraneigenschaften Nafion-EDAH⁺, 30 °C, Meßbeginn Δp (Membran) = 4bar, Feeddruck = 3 bar, Gase feuchtigkeitsgesättigt, Mittelwert aus 6 Messungen.

Die Diffusionskoeffizienten für H₂ sind 30 mal höher als die für CO₂, die Löslichkeit von CO₂ in der Membranmatrix ist jedoch 160 mal größer als die von Wasserstoff, d.h. die Selektivität der Membran für CO₂ ist durch die gute Löslichkeit von CO₂ bedingt.

Die bestimmten Diffusionskoeffizienten stimmen von der Größenordnung her mit Literaturwerten überein, die durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt wurden (5,7 · 10⁻¹¹ m² · s⁻¹ (25 °C) für Nafion117-EDA⁺, vgl. [77], S. 4784).

Die publizierten Trennfaktoren α (CO₂/H₂) für Nafion117-EDA⁺ liegen zwischen 8-14 bei 0,1 bar CO₂ Partialdruck im Feed und sinken für steigende Drücke auf ca. 6 (0,75 bar CO₂) [108].

Nach dem in Kap. 4.3.3 vorgestellten Modell (vgl. Abbildung 11) ist für Nafion117-EDAH⁺ ab einer Partialdruckdifferenz von 1 bar CO₂ der Anteil des reaktiven Transportes vernachlässigbar und die Trennfaktoren bleiben bei zunehmender Partialdruckdifferenz nahezu konstant. Somit stimmt auch der gefundene Trennfaktor mit den Literaturwerten überein.

Bekannt ist auch, daß die Permeationsraten für CO₂ in Membranen, wenn parallel zum Lösungs-Diffusions-Transport reaktiver Transport vorliegt, vom Verhältnis des Permeat zum Feeddruck abhängig sind (vgl. [77], S. 4787, Fig. 9). Liegt kein reaktiver Transport vor, verläuft die Auftragung des Permeatflusses/ Nm³·m²·h⁻¹ linear bzgl. des Verhältnisses von Permeat- zu Feedpartialdruck, bei reaktivem Transport liegen die Permeatflüsse bei niedrigen Permeat- zu Feedpartialdruckverhältnis höher. D.h. bleibt der auf die Partialdruckdifferenz normierte Permeatfluß im Laufe des Druckanstiegsexperiments (Verhältnis Permeat/Feedpartialdruck nimmt ab) nicht konstant, sondern nimmt ab (vgl. Abbildung 30, Sättigungsbereich) ist dies ein Nachweis für das Vorliegen eines reaktiven Transportmechanismus.

Ein Vergleich der Meßergebnisse dieser Arbeit mit publizierten Permeationsraten bedarf einer sorgfältigen Berücksichtigung der Meßbedingungen. Die publizierten CO₂ Permeationsraten für Nafion117-EDA⁺ liegen je nach Differenz der CO₂-Partialdrücke Feed/Permeat zwischen 1000 ($\Delta p = 0,03$ bar) und 300 ($\Delta p = 0,8$ bar) barrer (25 °C, Spülgasbetrieb, Feeddruck = Umgebungsdruck, 25 °C) [vgl. 112, S. 217]. Der Kurvenverlauf läßt bei weiterer Partialdruckdifferenzzunahme nur noch auf ein geringes Abnehmen der Permeabilität/barrer schließen.

Experimentell ist der CO₂-Permeatfluß durch Nafion117-EDAH⁺-Membranen bei 25 °C zu $(4,254 + 2,5 \cdot \text{Feeddruck}) \cdot 10^{-9} / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ als Grenzwert für ein Verhältnisses von Permeat- zu Feedpartialdruck gegen Null und CO₂-Partialdrücke im Feed > 0,1 bar bis 0,84 bar bestimmt worden (vgl. [77], S. 4786, Fig. 4).

Hochgerechnet auf einen Feeddruck von 3 bar ergäbe sich daraus ein maximaler Wert für die CO₂-Permeabilität von 922 barrer.

Die gefundenen Meßwerte liegen in diesem in der Literatur angegebenen Bereich zwischen 300 und 900 barrer. Diese Streubreite für Permeationswerte ist aufgrund der extremen Abhängigkeit der Meßergebnisse von Meßbedingungen und Polymerhistorie in der üblichen Größenordnung.

Die Polymerhistorie spielt beim Permeationsverhalten von Nafion eine wesentliche Rolle. Konstante Polymereigenschaften nach Änderung von Umgebungsbedingungen stellen sich erst nach Stunden oder Tagen ein.

Bei der Durchführung mehrerer Messungen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck (vgl. Kap. 10.6.1, Messung 1-4.1) werden bei der ersten Permeationsmessung nur 50% der Permeationsrate der späteren Messungen erreicht. Nach Messungen bei höheren Temperaturen (80 °C, Messung 10.4) steigen P (um 50%) und D bei niedrigeren Temperaturen an (20 °C, Messung 9, 11.1). Nach dem Quellen in 220 °C (bzw. 100 °C) heißem Glycerin finden Pelligrino et al. (vgl. [108], S. 217) 40 fach (bzw. 8 fach) höhere Permeationsraten für Nafion117. Dieses Verhalten wird durch eine Aufweitung der inneren Struktur erklärt, so daß in den Kanälen wandernde Teilchen geringe Reibungsverluste erleiden (vgl. [77], S. 4785). Bei der Bestimmung des Quellverhaltens (w_c) von Nafion bei 60 °C dauert es Tage, bis ein in destilliertem Wasser befindliches Membranstück ein konstantes Gewicht aufweist.

Daß die Zeitskala für die Einstellung konstanter Polymereigenschaften bei Nafion/CO₂ wesentlich länger ist als ein einzelnes Permeationsexperiment ist vor allem für die Bestimmung von D und S mit "time lag"-Experimenten ein Problem. Voraussetzung für die Durchführung des Experiments ist, daß die Probe kein CO₂ enthält, da sonst zu kurze "time lag"-Zeiten gefunden werden. Somit ergibt sich D für ein Polymer im Ausgangszustand. Konstante Permeationswerte für CO₂, die deutlich von den Anfangswerten abweichen, erhält man aber erst für ein Polymersystem, bei dem die CO₂-Quellung den Sättigungszustand erreicht hat. Entsprechend groß sind die Unsicherheiten in diesem Fall für die Bestimmung von S (vgl. Tabelle 13).

Aufgrund dieses Verhaltens von Nafion sind die in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Meßserien für eine kinetische Auswertung (Arrhenius-Ansatz) nicht aussagefähig und damit nicht geeignet.

Wie die Messungen zeigen, ist Nafion117-EDAH⁺ für die Trennung von CO₂/H₂ bei höheren Drücken nicht brauchbar. Aufgrund der relativ geringen IEC kommt es schon bei geringen CO₂-Partialdrücken zur kinetischen Hemmung des reaktiven CO₂-Transports. Da bei höheren Drücken der Stoffmengenanteil von Wasser in der wasserdampfgesättigten Gasphase abnimmt, ist auch eine Abnahme des Wassergehaltes in der Membran mit zunehmendem Druck zu erwarten (vgl. Kap. 8). Eine Trocknung der Membran führt aber zu irreversiblen Selektivitätsverlust.

Nafion quillt, da es unvernetzt ist, relativ stark und zeigt starke Abhängigkeiten und Hysteresen im Permeationsverhalten, was seine Verwendung in Anwendungen mit starken Schwankungen von Zusammensetzungen und Auslastung (z.B. mobile Anwendungen) ausschließt.

7.1.2 Anionenaustauscherpolymere

7.1.2.1 Membran Typ C3

Bei der Trennschicht der verwendeten Membran handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt von Polyepichlorhydrincoethylenoxid mit Polyethylenimin. Dabei beträgt das molare Cl-N Verhältnis 21:1, die IEC $0,34 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (vgl. Kap. 5.5.2.2).

Die Trennschichtdicke der verwendeten Membran beträgt $43 \mu\text{m}$. Diese wurde nach Entnahme der Membran mittels Mikrometerschraube ermittelt und ist Grundlage für die normierte Berechnung der Permabilitäten in barrer. Im Anhang (Kap. 10.6.2) sind die ermittelten Permeationsdaten im einzelnen aufgelistet.

In Tabelle 16 sind die Mittelwerte der Permeationsmessungen (P) und der relative Fehler der Messungen (Standardabweichung /P) für die Membran C3 enthalten.

Messung Nr	Gas	P/ $\text{Nm}^3\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$	Relativer Fehler %	P/ Barrer
26(1-3)	CO ₂	2,33E-03	9,3	209,5
27(1-3)	CO ₂	1,85E-03	3,0	166,3
28(1-3)	H ₂	2,02E-04	2,7	18,2
29(1-2)	CH ₄	7,80E-05	3,6	7,0
30(1-2)	CO ₂	1,50E-03	2,4	134,9
31(1-3)	He	1,91E-04	3,1	17,2

Tabelle 14: Messung von Permeabilitäten feuchtegesättigter Gase bei 30 °C und 3 bar Feeddruck, Druckdifferenz über die Membran bei Meßbeginn 4 bar.

Wie aus oben stehender Tabelle ersichtlich ist, weist Kohlendioxid von den verwendeten Gasen die höchsten Permeationsraten auf ($\text{CO}_2 > \text{H}_2 \approx \text{He} > \text{CH}_4$).

Im Verlauf der 15-tägigen Messung sinkt die mittels Druckanstiegsexperiment gemessene Membranpermeabilität für Kohlendioxid um 35%.

Dieses Verhalten ist vermutlich hauptsächlich auf ein langsames Austrocknen der Membranmatrix zurückzuführen. Wird die Membran angefeuchtet, werden die ursprünglichen CO₂-Permeationsraten wieder erreicht (vgl. dazu Experimente im Kapitel 7.1.2.2).

Bei Permeationsmessungen mit CO₂ sinkt im Meßverlauf die Permeabilität kontinuierlich, statt wie bei den anderen verwendeten Gasen stationär zu bleiben (vgl. Abbildung 32), somit liegt für CO₂ in der Membran reaktiver Transport vor (vgl. Kap. 7.1.1).

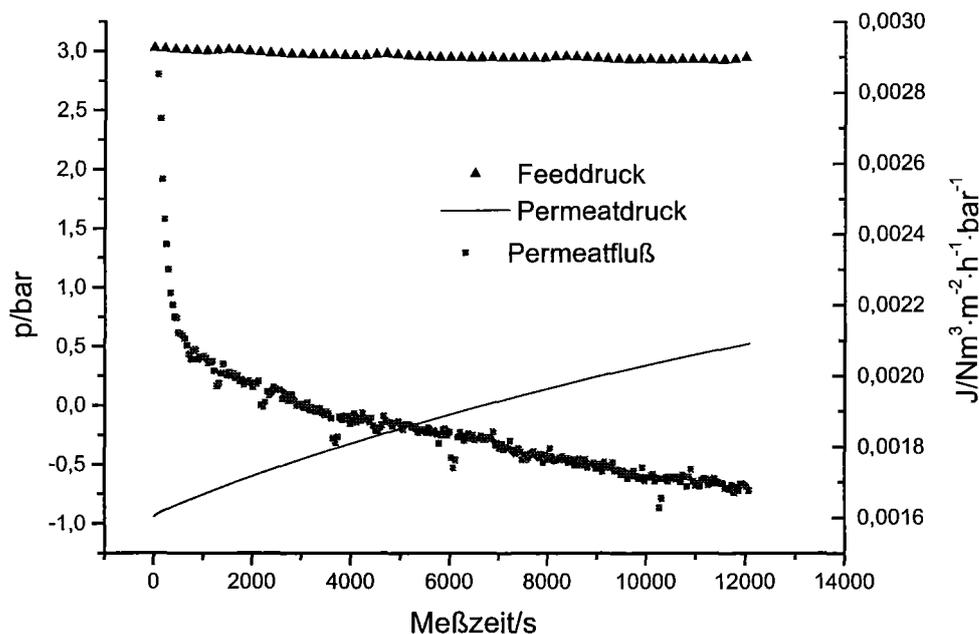


Abbildung 32: Permeationsmessung 27.1, Membran C3, 30 °C, CO₂.

Im Anfangsbereich des Experiments (0-500 s) fällt der Permeatfluß schnell von sehr hohen Werten ab. Dieses Verhalten ist typisch für Membranen, die vorher mit dem Meßgas beidseitig bei höheren Drücken in Kontakt waren. Die Membran gibt dann zu Meßbeginn in der Membranmatrix gelöste Gase ab. Man hat somit die umgekehrte Situation (Desorption) wie im "time lag"-Experiment (vgl. Abbildung 30). Die Experimente wurden aber diesbezüglich nicht weiter ausgewertet, da die Apparatur für diese Meßaufgabe nicht ausgestattet war. Um definierte Startbedingungen zu erhalten und die Desorptions-"time lags" (vgl. [102]) zu bestimmen, müßte das Evakuieren des Permeatraums durch das Öffnen einer Verbindung zu einem definierten evakuierten Volumen (ca. 10 faches Permeatraumvolumen) durchgeführt werden.

Da die CO₂-Permeabilität P eine Funktion des Druckverhältnisses Feed/Permeat-
raum ist, ist die Angabe nur eines Wertes/barrer eine Näherung (vgl. Tabelle 14), die
dies nicht berücksichtigt. Um die Größenordnung von Trennfaktoren abschätzen zu
können, werden die Permeabilitäten hier näherungsweise als Mittelwert der Permea-
bilität der ersten 5000 Meßsekunden nach dem "time lag"-Bereich berechnet. Für die
Ermittlung der Trennfaktoren α wird jeweils die CO₂-Permeationsrate verwendet, die
zeitlich der Messung des zweiten Gases am nächsten lag. Aus Tabelle 14 ergeben
sich dann folgende idealen Trennfaktoren α :

Gase	α	α (max.)	α (min.)
CO ₂ /H ₂	9,2	11,5	7,4
CO ₂ /CH ₄	19,2	29,9	19,2
CO ₂ /He	7,8	12,2	7,8

Tabelle 15: Ideale Trennfaktoren der Membran C3, 30 °C, 3 bar Feeddruck, 4 bar
Druckdifferenz

Es sind weiterhin die minimalen bzw. maximalen Trennfaktoren unter Einbeziehung
aller Messungen bei gleichen Bedingungen angegeben.

Wie in Kap. 6.3.1 erläutert, sind die Messungen aufgrund von Zellenundichtigkeiten
fehlerbehaftet, wenn sehr geringe Permeationsraten bestimmt werden sollen. Dies ist
in der vorliegenden Versuchsreihe für die CH₄-Permeabilität relevant. Kalkuliert man
die gemessenen Werte für die Undichtigkeit mit ein, sind ideale Trennfaktoren
CO₂/CH₄ > 40 realistisch.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Gaslöslichkeiten erfolgt mit der
"time lag"-Methode.

	P	P Mittelwert aus Messung Nr	D · 10 ¹¹ /	S · 10 ² /
	barrer	(Vgl. Kap. 10.6.2)	m ² ·s ⁻¹	Ncm ³ ·cm ⁻³ (Polymer)·cmHg ⁻¹
CO ₂	161	26.1-3,27.1-3,30.1-2	0,99	17,8
H ₂	20	28.1-4	> 15	< 0,13

Tabelle 16: Permeabilitäten, Diffusionskoeffizienten und Gaslöslichkeiten der Mem-
bran C3, 30 °C, 3 bar Feeddruck, 4 bar Druckdifferenz.

Bei der verwendeten Membrandicke ist die "time lag"-Zeit für Wasserstoff so kurz (< 2 s), daß sie mit der vorhandenen Apparatur nicht meßbar ist. Von daher kann in diesem Falle nur ein Bereich für D angegeben werden.

Die Messungen zeigen, daß die bevorzugte Permeation von CO_2 durch die um etwa 2 Größenordnungen bessere Löslichkeit gegenüber H_2 bedingt ist und die Diffusion von H_2 im Vergleich zu CO_2 in der Polymermatrix nur etwa eine Größenordnung schneller ist. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit der untersuchten Membran unter identischen Bedingungen höhere Trennfaktoren $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2)$ als mit Nafion-EDAH⁺ erreichbar sind, jedoch geringere Permeabilitäten. Bei der relativ geringen IEC der Membran ist dies jedoch nur teilweise dem reaktiven Transport zuzuschreiben. Entscheidend sind hier die Eigenschaften des Grundpolymers, dessen gummiartige Struktur hohe CO_2 -Löslichkeiten ermöglicht und zusätzlich durch seine Ethylenoxidstruktur eine starke Affinität zu CO_2 besitzt (vgl. Kap. 3.1.4).

Auch für die CO_2/CH_4 -Trennung ist das Polymer interessant, seine Transporteigenschaften liegen an der sogenannten "upperbound" literaturbekannter Verhältnisse von Selektivität zu Permeabilität, wobei bisher nur glasartige und keine gummiartigen Polymere wie das hier untersuchte System mit dieser Eigenschaft bekannt sind (vgl. [109], S. 14).

Membranen der beschriebenen Zusammensetzung besitzen vorteilhafterweise auch gleichzeitig eine gute mechanische (gummiartig, reißfest), filmbildende, thermische (vgl. TGA) und chemische Stabilität (Cl-Gehalt).

7.1.2.2 Membran Typ C1

Bei der Trennschicht der verwendeten Membran handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt von Polyepichlorhydrincoethylenoxid mit Polyethylenimin. Dabei beträgt das molare Cl-N Verhältnis 16,5:1 und die IEC $0,43 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (vgl. Kap. 5.5.2.2).

Die Trennschichtdicke der Membran C1 beträgt $55 \mu\text{m}$.

Im Anhang (Kap. 10.6.3) sind die ermittelten Permeationsdaten im einzelnen aufgelistet.

In Tabelle 17 sind die Mittelwerte der Permeationsmessungen für die Membran C1 enthalten. Aus Spalte 1 ist die Zahl der Messungen (Zahlen in Klammer) unter gleichen Bedingungen ersichtlich.

Nr	Gas	Feeddruck/ bar	P/ Nm ³ ·m ² ·h ⁻¹	Relativer Fehler/ %	P/ Barrer
32(1-3)	CO ₂	3	6,46E-03	2,0	743
33(1-4)	CO ₂	3	6,19E-03	1,2	712
34(1-2)	H ₂	3	1,34E-03	0,0	154
35(1-4)	CH ₄	3	4,43E-04	0,9	51
36(1-5)	N ₂	3	1,10E-04	5,4	13
37(1-3)	He	3	4,30E-04	1,8	49
39(2-4)	O ₂	3	2,19E-04	8,1	25
40(1)	N ₂	3	9,60E-05	-	11
40(2-3)	H ₂	3	4,23E-04	0,5	49
41(1)	CO ₂	3	1,98E-03	-	228
41(2-3)	CO ₂	3	2,14E-03	0,0	246
42(1)	CO ₂	3	8,31E-03	0,0	956
42(2-3)	CO ₂	1	8,15E-03	1,0	937
43(1)	CO ₂	1	8,12E-03	-	934
43(2-3)	H ₂	1	3,26E-04	3,0	37
44(1)	CO ₂	1	7,72E-03	-	888
44(2)	CO ₂	3	7,98E-03	-	918
44(3)	CO ₂	10	7,94E-03	-	913
44(4)	CO ₂	10	8,52E-03	-	980
45(1)	H ₂	1	1,59E-03	-	183
45(2)	H ₂	3	1,54E-03	-	177
45(3)	H ₂	10	1,50E-03	-	173
46(3)	H ₂	1	1,58E-03	-	182

Tabelle 17: Messung von Permeabilitäten feuchtegesättigter Gase bei 30 °C, Druckdifferenz über die Membran bei Meßbeginn = Feeddruck + 1 bar.

Tabelle 17 enthält die Messungen in chronologischer Reihenfolge. Vor der Messung wurde die Membran in destilliertem Wasser gequollen. Zu Meßbeginn ist die Trennschicht der Membran deshalb mit einem dünnen Wasserfilm überzogen. Messung 32-33 zeigt, daß die neue Membran über 2 Meßstage relativ konstant hohe Permeationsraten für CO₂ aufweist.

Vor der Messung mit Wasserstoff (Nr. 34.1-2) wurde die Membran über Nacht mit trockenem Stickstoff gespült. Die Wasserstoffpermeabilität der so getrockneten Membranmatrix liegt etwa 3-4mal über der der feuchten Membranmatrix (Messung 40-43). Experiment Nr. 35-40.1 mit verschiedenen feuchtegesättigten Gasen zeigt, daß diese alle niedrigere Permeabilitäten als CO₂ aufweisen.

Zu Beginn von Experiment 41 war die Membran 19 Tage bei 3 bar Feeddruck und ca. 4 bar Druckdifferenz über die Membran in Betrieb. Die Permeationsrate für Kohlendioxid liegt dabei nur noch bei 30% der ursprünglichen Permeabilität. Als Ursache für diesen Effekt wird die Austrocknung der Membranmatrix vermutet.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden die im folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt. Um eine Sättigung des Feedstroms mit Wasserdampf zu gewährleisten wird eine Gasmenge von ca. 750 ml unter Meßdruck im Sättiger vorgelegt und vor Meßbeginn ca. 1 h unter Rühren temperiert. Bei der Messung wird in der Größenordnung von 10 Nml/min Gas aus diesem Vorrat entnommen, der Druck durch Zuführung trockenen Gases in den Sättiger konstant gehalten. Das Meßgas durchströmt vor dem Eintritt in die Meßzelle eine Wärmetauscherspirale von 2 m Länge, die sich im gleichen Temperierbad wie die Meßzelle befindet. Beim Experiment Nr. 41 wird die Temperatur des Sättigers zum Zeitpunkt 6328 s bei Nr. 41.1 von 30 °C auf 50 °C erhöht, die Temperatur der Meßzelle verbleibt bei 30 °C (Nr. 41.2-3.).

In Abbildung 33 sind die so ermittelten Permeabilitäten über die Membran gegen die Meßzeit aufgetragen. Wie daraus ersichtlich ist, steigt nach Erhöhung der Sättigertemperatur die Flußrate reproduzierbar an. Dies zeigt, daß die Wasserkonzentration im Feedstrom limitierend für die CO₂-Permeabilität ist. Es ist mit diesem Experiment jedoch nicht unterscheidbar, ob es sich um einen gekoppelten Transport von Wasser und CO₂ handelt, bei dem die Wasserkonzentration direkt in die Kinetik eingeht, oder um ein Quellungsphänomen, bei dem die Wasserkonzentration im Polymer für den Grad der Quellung verantwortlich ist oder Wasser als Weichmacher wirkt. Aus der Abbildung ist weiterhin ersichtlich, daß der Permeatfluß während des Experimentes jeweils leicht sinkt (reaktiver Transport).

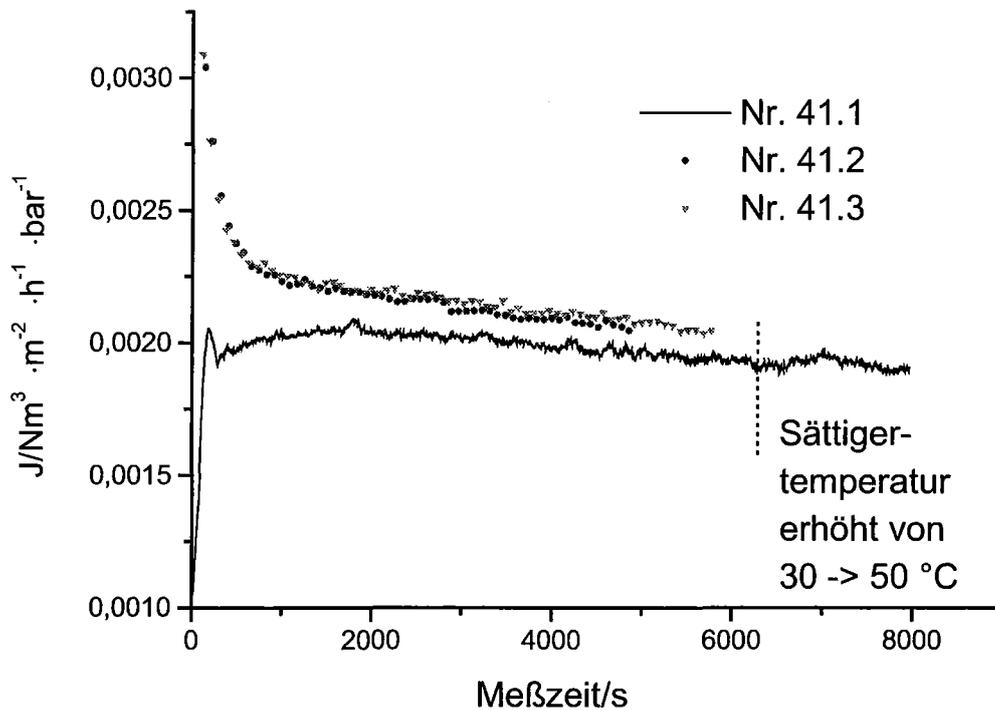


Abbildung 33: Permeatfluß bei Variation der Sättigertemperatur.

Um festzustellen, ob die anfänglichen Membranpermeabilitäten für CO₂ mit dem gleichen Membranmuster nach Befeuchtung wieder erreichbar sind, wurde die Membran C1 in feuchtegesättigtem CO₂ bei 1,5 bar Feeddruck und einer Druckdifferenz zum Permeatraum von anfangs 1 bar bei 20 °C 11 Tage stehen gelassen.

Bei der anschließend durchgeführten Messung 42.1 weist die Membran eine Kohlendioxidpermeabilität etwa 28% über dem Startwert (Experiment 32) auf, d.h. die Austrocknung der Membranmatrix ist reversibel. Die im Vergleich zum Startwert gestiegene Permeabilität kann durch Quellung der Membranmatrix in CO₂ und das Fehlen des Wasserfilms auf bzw. unter der Trennschicht bedingt sein.

Die folgenden Experimente 42.1-44.1 werden bei einem Feeddruck von 1 bar durchgeführt, dabei werden hohe Trennfaktoren α (CO₂/H₂) gemessen.

Die Meßserien 44-45 dienen der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Permeabilität und dabei auftretender Phänomene.

Abbildung 4 zeigt den Druckverlauf des Permeationsexperimentes mit CO₂.

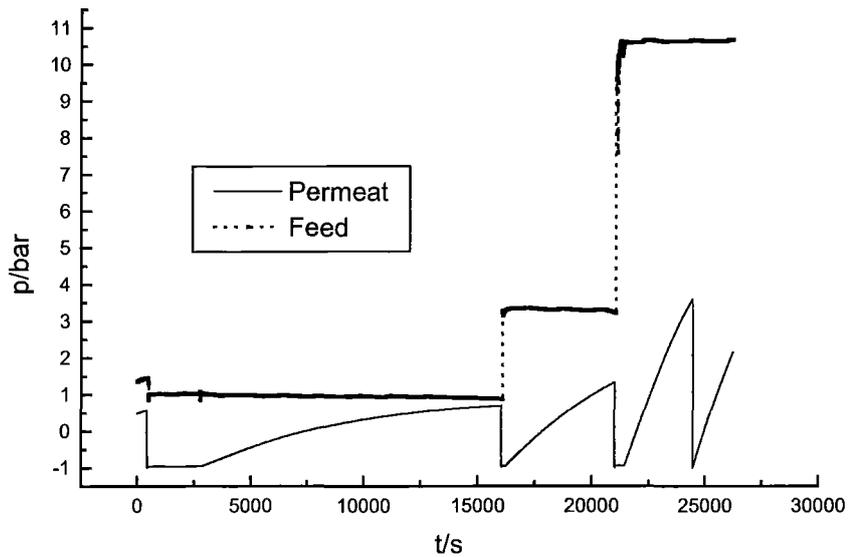


Abbildung 34: Druckverlauf Meßzelle bei CO₂-Permeationsexperimenten mit variiertem Feeddruck.

Die Meßdauer bei höheren Feeddrücken ist dadurch limitiert, daß der Permeatdruckaufnehmer einen Meßbereich von -1 bis 3 bar besitzt. Zu Beginn einer Messung wird jeweils der Permeatraum evakuiert. In Abbildung 35 sind die aus dem Druckanstieg resultierenden Permeatflüsse normiert auf eine Druckdifferenz von 1 bar aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur 5% der Meßpunkte aufgetragen.

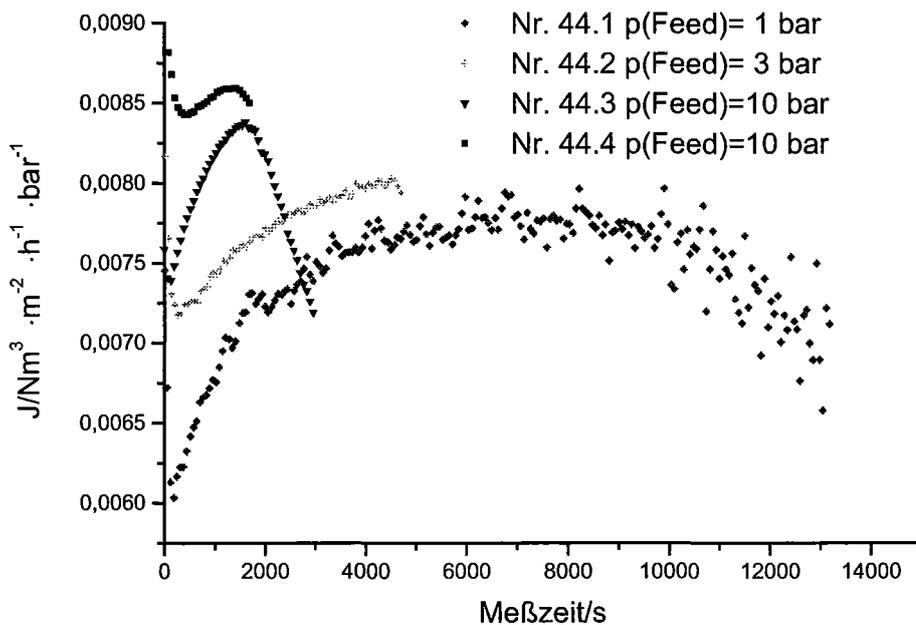


Abbildung 35: Permeatfluß CO₂ bei variierten Feeddrücken.

Der Permeatfluß geht bei einem Feeddruck von 1 bar nach etwa 4000 s in den stationären Zustand. Nach etwa 10000 s kommt es aufgrund von Sättigungsphänomenen (reaktiver Transport) zu einem Absinken der Permeationsraten. Mit steigendem Feeddruck steigt auch die Permeabilität für CO₂, was auf eine Quellung des Membranmaterials mit CO₂ schließen läßt.

Bei 10 bar Feeddruck steigt die Permeationsrate im Meßverlauf erst stark an, sinkt dann aber wieder relativ schnell. Da hier aufgrund der noch hohen Druckdifferenz über die Membran das Verhältnis von Feed zu Permeatdruck immer noch sehr hoch ist, kann dieser Effekt nicht allein von der Abhängigkeit des reaktiven Transports vom Druckverhältnis verursacht sein. Dieses Verhalten beruht vermutlich auf einer Austrocknung der Membran im Verlauf des Experiments. Die folgende Permeationsmessung mit H₂ (Nr. 45) bestätigt dies, da hier wieder die Permeationsraten für getrocknetes Membranmaterial (vgl. Nr. 34) gemessen werden. Es handelt sich also nicht nur um eine kurzfristige Deckschichtbildung mit einem Wasserfilm oder um Sättigungsphänomene von Carrierpositionen in der Membran.

Die Experimente zeigen, daß die Membranen bei hohen Druckdifferenzen austrocknen. Es kommt hier der Effekt hinzu, daß der Stoffmengenanteil von Wasser im Feed mit zunehmenden Feeddruck im Bereich von 0-10 bar stark sinkt (vgl. Kap.8) und somit bei Erhöhung des Druckes die Stoffmenge an CO₂, die über die Membran transportiert wird, zwar linear zunimmt, die zugeführte Wassermenge aber nicht. In Abbildung 36 ist der Druckverlauf des Permeationsexperimentes 45 gezeigt:

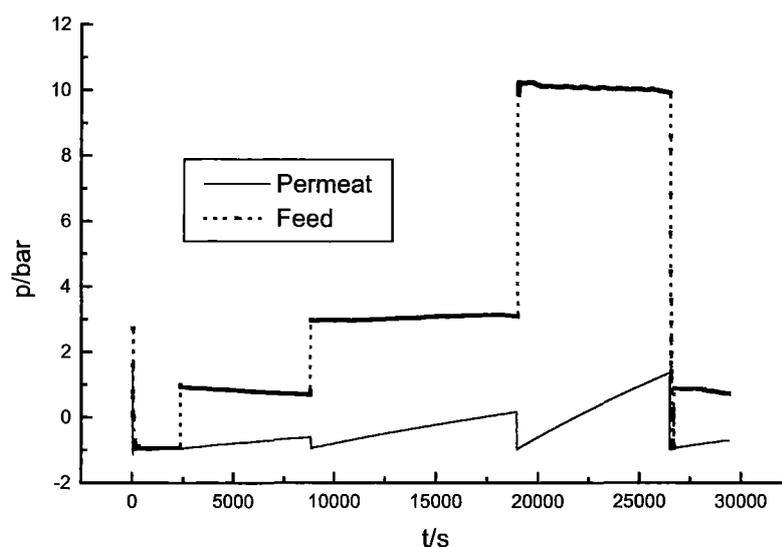


Abbildung 36: Druckverlauf Meßzelle bei H₂-Permeationsexperimenten mit variiertem Feeddruck.

Aus den Meßwerten ergeben sich die in Abbildung 37 gezeigten Permeatflüsse.

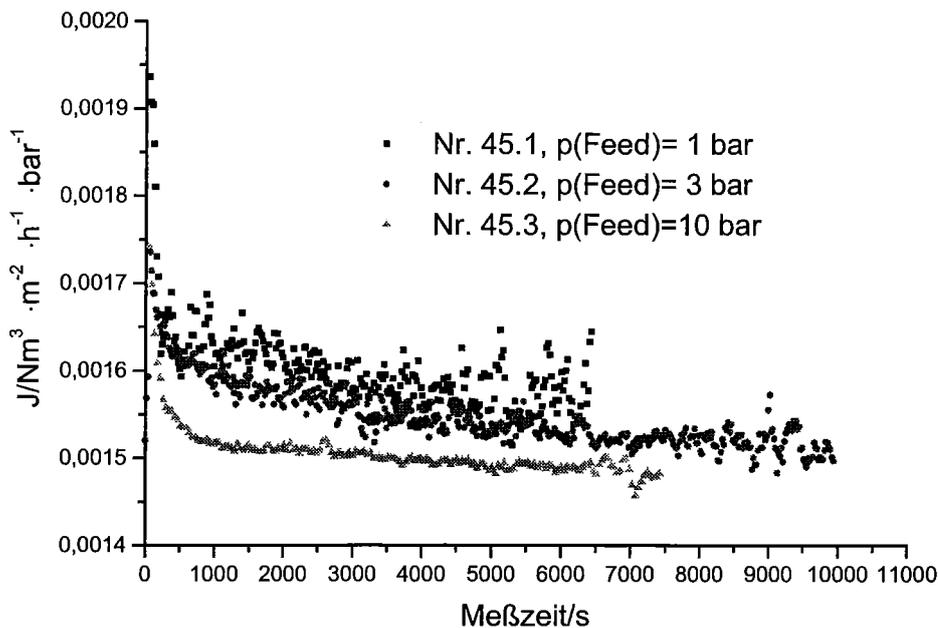


Abbildung 37: Permeatfluß H₂ bei variierten Feeddrücken.

Die Permeatflüsse verlaufen im Vergleich zu CO₂ wesentlich konstanter, d.h. es treten keine Quellungs- oder gekoppelte Transportphänomene auf.

Die normierte Permeabilität für H₂ sinkt mit zunehmenden Druck leicht, was auf eine Kompaktierung des Membranmaterials schließen läßt.

Um auszuschließen, daß die höheren Wasserstoffpermeabilitäten bei Messung 45 auf Defekte in der Membran zurückzuführen sind, wurden die im folgenden beschriebenen Bubble-Point-Messungen und Flußmessungen mit variiertes Feedüberströmung durchgeführt.

Bei Messung 45.1 wurde zum Zeitpunkt $t = 5059 \text{ s}$ die Überströmung von 3,3 ml/min auf 0 ml/min reduziert, ohne daß eine signifikante Änderung auftrat. Es konnte auch bei keiner der vorherigen Messungen eine Abhängigkeit der Permeationsrate von der Überströmung festgestellt werden.

Weiterhin wurden mit der Membran nach der Meßreihe 45 Bubble-Point-Messungen durchgeführt. Bei der vorliegenden Membran kann mit 11 bar H₂ und 15 bar He kein Bubble-Point gefunden werden, d.h. die Membran ist nicht porös.

Aus Tabelle 17 werden folgende ideale Trennfaktoren α für die untersuchte Membran ermittelt.

Gase	Feeddruck Bar	α min.	Meßwerte Nr.
CO ₂ /H ₂	3	4,7(min),15(max)	32,33,34/40
CO ₂ /H ₂	1	25(max)	43.1-3
CO ₂ /CH ₄	3	14,3	32,33,35
CO ₂ /N ₂	3	56,0	32,33,40
CO ₂ /He	3	14,8	32,33,37
CO ₂ /O ₂	3	29,1	32,33,39

Tabelle 18: Ideale Trennfaktoren der Membran C1, 30 °C.

Die Membran zeigt relativ hohe ideale Trennfaktoren für CO₂/H₂ sofern sie feucht ist und bei niedrigen Drücken gearbeitet wird. Dann sind die Trennfaktoren auch höher als bei der in Kap. 7.1.2.1 beschriebenen Membran der gleichen Chemie, was mit der höheren IEC korreliert. Die Membran wird aber durch die Erhöhung der IEC für alle Gase permeabler (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 17).

Die wirklichen idealen Trennfaktoren für CO₂/N₂ liegen bei Berücksichtigung der Leckrate der Meßzelle > 80.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der untersuchten Membran die in etwa gleichen CO₂-Permeabilitäten wie mit Nafion-EDAH⁺ erreichbar sind, bei dazu im Vergleich nur halber IEC. Die starke Abhängigkeit der Trennfaktoren vom Druck, die mit dem Wassergehalt der Membran korreliert, läßt jedoch erwarten, daß die Trennfaktoren CO₂/H₂ bei höheren Feeddrücken gegen einen Grenzwert von max. ca. 5 laufen werden.

7.2 Messungen mit Gasgemischen

7.2.1 Anionenaustauscher Typ H3

Bei der Trennschicht der verwendeten Membran handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt von Polyepichlorhydrin mit Polyethylenimin. Dabei beträgt das eingesetzte molare Cl-N Verhältnis 8:1. Die aktive Schicht der Membran ist 20 µm dick.

Die Trennfaktoren der Membran werden bei verschiedenen Feeddrücken für Gasgemische und Einzelgase bestimmt.

Für die Ermittlung der Gemischtselektivitäten ($\text{CO}_2/\text{H}_2 \approx 1:1$ bzgl. Volumen, feuchtegesättigt) wird der Permeatraum evakuiert und nach mehreren Stunden beprobt. Die Trennfaktoren werden aus den GC-Meßwerten von Feed und Permeat mittels Gl. 5 berechnet. Nach Versuchsende (20 Tage) wurde die Membran entnommen und die Permeationsraten für feuchtegesättigte Einzelgase mittels Druckanstiegsmethode vermessen. Die idealen Trennfaktoren ergeben sich aus dem Verhältnis der Reingaspermeabilitäten (vgl. Gl. 38). Im Anhang (Kap. 10.6.4) sind die ermittelten Permeationsdaten im einzelnen aufgelistet. Es ergab sich die folgende Abhängigkeit der Trennfaktoren vom Feeddruck.

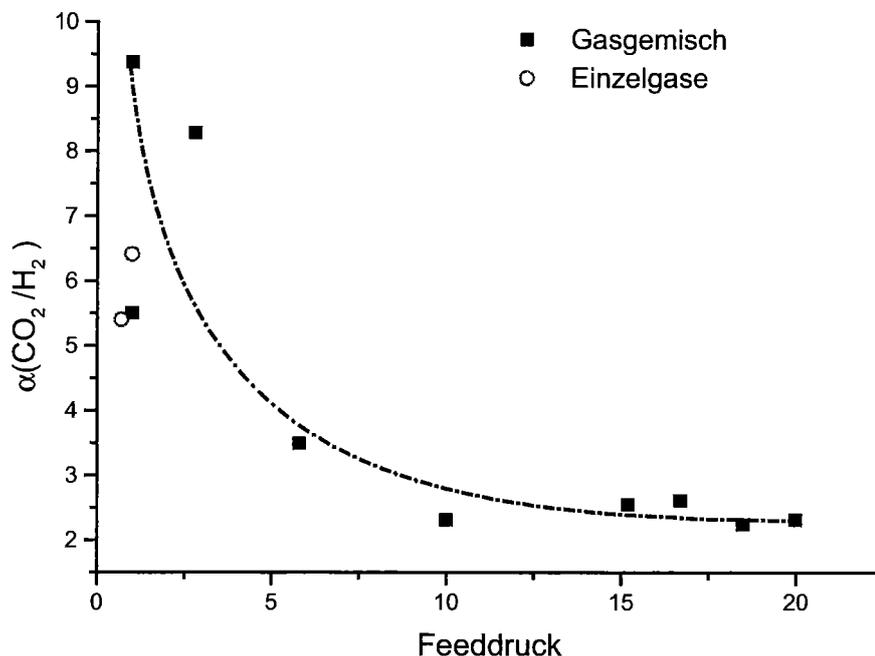


Abbildung 38: Abhängigkeit der CO_2/H_2 -Trennfaktoren vom Feeddruck, 30 °C.

Wie oben stehende Abbildung zeigt, sinken die Trennfaktoren bei Erhöhung des Feeddrucks bzw. dem hier experimentell direkt korrelierenden Differenzdrucks über die Membran schnell, um dann in etwa konstant zu bleiben (vgl. dazu auch der Kurvenverlauf Abbildung 46). Der Kurvenverlauf, der sich aus dem Experiment ergibt, stimmt mit dem, nach dem makroskopischen Modell für den Transport in Carrier-Membranen (vgl. Abbildung 12) zu erwartenden, druckabhängigen Verlauf der Permeabilität für die mit dem Carrier reagierende Komponente bzw. dem Trennfaktor überein. Mit zunehmenden Druck verliert der Anteil des Carrier-Transports schnell an Bedeutung.

Die mit Einzelgasen bestimmten Permeationsraten stimmen gut mit denen aus Mischgasmessungen überein, wie dies bei niedrigen Drücken zu erwarten ist.

Wie aus der Meßreihe (vgl. Anhang (Kap. 10.6.4), Tabelle 30) ersichtlich ist, braucht die Membran nach der Verwendung bei höheren Drücken einige Zeit, bis bei niedrigen Betriebsdrücken wieder konstante Permeationsraten erreicht werden.

7.2.2 Anionenaustauscher Typ C4

Bei der Trennschicht der Membran handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt von Polyepichlorhydrincoethylenoxid mit Polyethylenimin. Dabei beträgt das molare Cl-N Verhältnis 11,9:1, die IEC 0,60 meq·g⁻¹ (vgl. Kap. 5.5.2.2). Die aktive Schicht der Membran ist 60 µm dick.

Mit der Membran werden in einem dreimonatigen Versuchsprogramm Einzelgaspermeabilitäten und Mischgaspermeabilitäten als Funktion von Druck, Überströmungsraten und Temperatur ermittelt. Beispielhaft sind Auszüge aus den Ergebnissen im Anhang (Kap. 10.6.5) aufgeführt.

Die untenstehende Abbildung 39 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Permeationsraten.

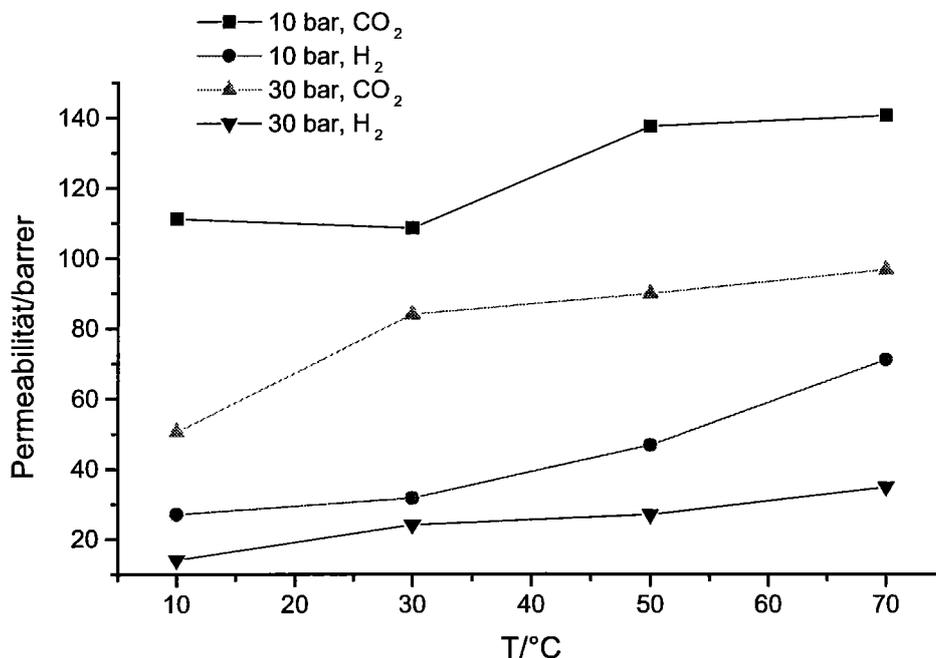


Abbildung 39: Permeabilität der Membran C4 abhängig von Druck und Temperatur, $\Delta p(\text{Membran}) = 1 \text{ bar}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ (Normvolumen), mit Wasserdampf gesättigt, Ar als Spülgas.

Mit zunehmendem Feeddruck sinken die normierten Permeabilitäten sowohl für CO₂ als auch für H₂. Die Permeationsraten steigen mit der Temperatur an. Wie aus Abbildung 40 ersichtlich, ist der Anstieg für H₂ aber im Verhältnis größer, was zu mit der Temperatur sinkenden Trennfaktoren führt, dieser Effekt wird aber bei zunehmenden Drücken geringer.

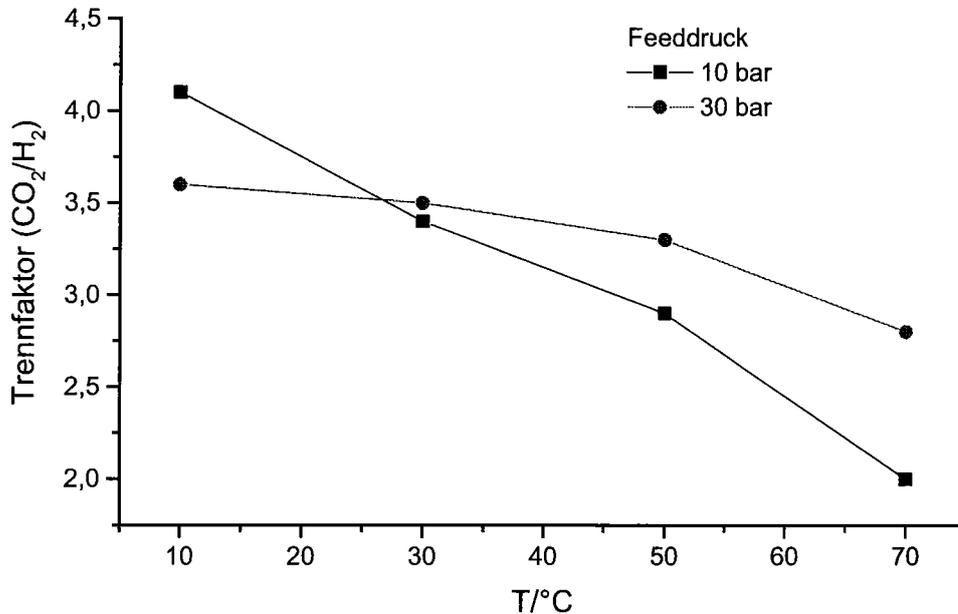


Abbildung 40: Temperatur und druckabhängiger CO₂/H₂-Trennfaktor der Membran C4.

7.2.2.1 Bestimmung von Aktivierungsenergien

Aufgrund der Größenordnung von Aktivierungsenergien lassen sich bei Transportprozessen Rückschlüsse auf den Transportmechanismus bzw. den für den Transport geschwindigkeitsbestimmenden Schritt machen. Aus den temperaturabhängigen Permeationsdaten der Membran C4 werden die Aktivierungsenergien mittels eines Arrheniusansatzes [110] bestimmt.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien ergeben sich aus der durch lineare Regression ermittelten Steigung b ($E_a = -b \cdot R$, R = universelle Gaskonstante) aus der Auftragung von $\ln P$ gegen T^{-1} (vgl. Abbildung 41). Der präexponentielle Faktor k_0 ergibt sich aus dem Achsenabschnitt a ($\log k_0 = \log e^a$).

Die Permeation von Argon erfolgt in Richtung niedrigeren Partialdrucks entgegen dem Transport von CO₂ und H₂ aus dem Permeatraum in den Feedraum. Die Permeationsraten sind aus dem Ar-Gehalt des Retentats berechenbar (vgl. Kap. 6.1.3).

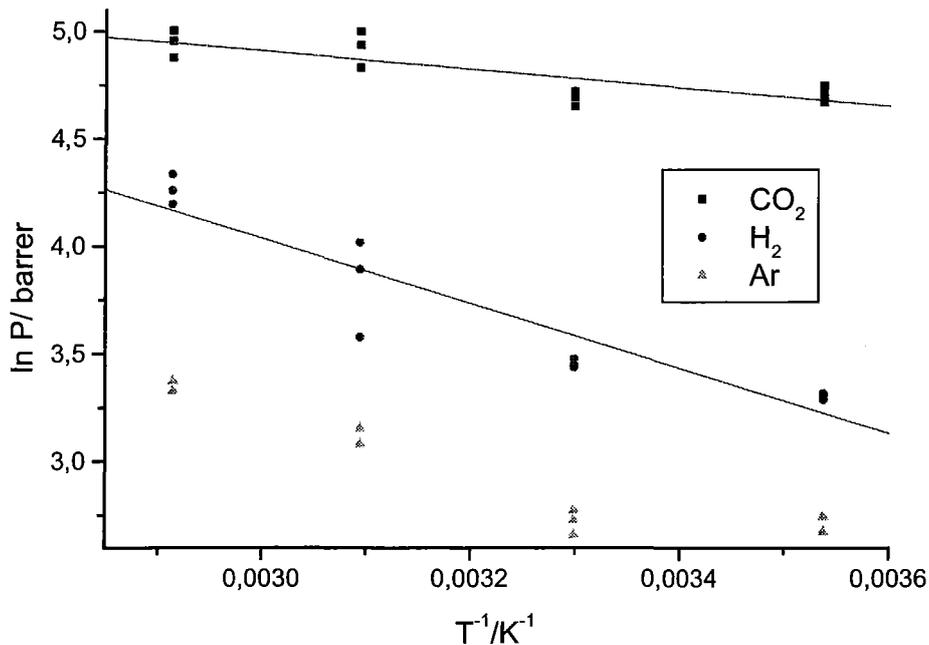


Abbildung 41: Arrhenius-Auftragung von Permeationsmessungen mit Membran C4, Meßbedingungen: 10 bar Feeddruck, CO₂/H₂ 1:1 (Normvolumen), feucht, T = 30-70 °C, Differenzdruck: 1bar, Spülgas Permeatraum: Argon.

Um zu überprüfen, ob das lineare Modell die experimentellen Daten zufriedenstellend beschreibt, wird ein F-Test durchgeführt, bei dem die Varianz der Meßwerte der Regressionsgeraden ins Verhältnis zur Varianz der Meßwerte selbst gesetzt wird (vgl. [111], S. 52 und darin zitierte Literatur 41, 42). Ist das Verhältnis der Varianzen s_r^2/s_e^2 kleiner als der F-Wert, gehorchen die Daten dem Modell der linearen Regression. Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sowie die Vertrauensbereiche sind in Tabelle 21 angegeben.

Gas	$E_a /$ kJ·mol ⁻¹	Log $k_0 /$ barrer ⁻¹	s_r^2/s_e^2	$F_{0,99}^{2,9}$
CO ₂	3,55 ± 0,18	2,69 ± 0,03	6,10	8,02
H ₂	12,54 ± 0,61	3,71 ± 0,06	4,53	8,02
Ar	8,76 ± 3,10	2,76 ± 0,13	307,29	8,02

Tabelle 19: Aktivierungsenergien von Permeationsraten bei 10 bar.

Die Werte für Argon sind zum Vergleich trotz nicht erfülltem F-Testkriterium angegeben. Analog werden die Versuchsdaten bei 30 bar ausgewertet (vgl. Abbildung 42, Tabelle 20).

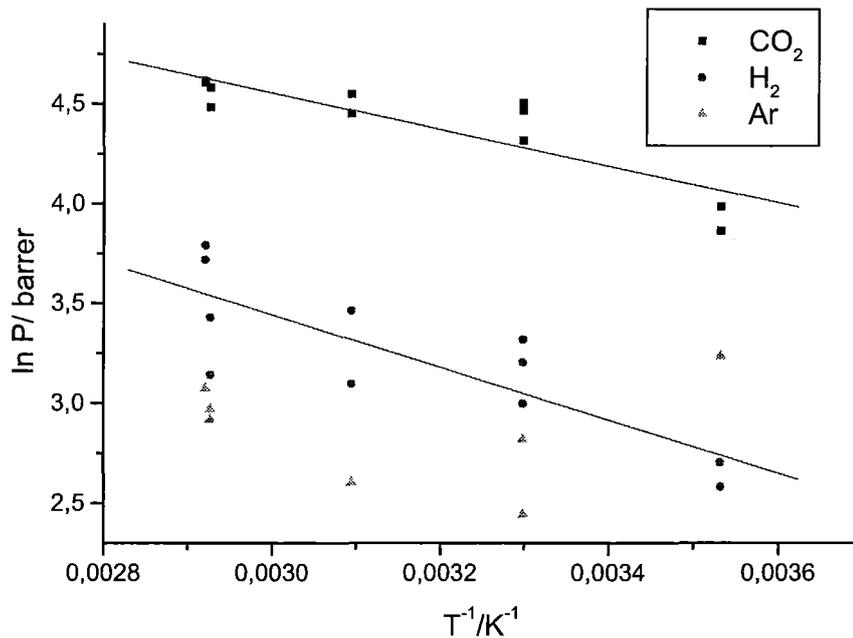


Abbildung 42: Arrhenius-Auftragung von Permeationsmessungen mit Membran C4, Meßbedingungen: 30 bar Feeddruck, CO₂/H₂ 1:1, (Normvolumen), feucht, T = 30-70 °C, Differenzdruck: 1bar, Spülgas Permeatraum: Argon.

Man erhält die in Tabelle 20 angegebenen Werte für die Aktivierungsenergien.

Gas	$E_a /$ kJ mol ⁻¹	Log $k_0 /$ barrer ⁻¹	s_r^2/s_e^2	$F_{0,99}^{3,6}$
CO ₂	7,62 ± 0,65	3,17 ± 0,06	6,75	9,78
H ₂	10,94 ± 1,81	3,21 ± 0,09	3,32	9,78

Tabelle 20: Aktivierungsenergien von Permeationsraten bei 30 bar.

Die Aktivierungsenergien für die Permeation von CO₂ steigen mit Druckerhöhung von 10 auf 30 bar stark an, während die für Wasserstoff nahezu konstant bleiben. Dies läßt auf eine Änderung der Polymerstruktur (Verkleinerung der Transportkanäle in der Polymermatrix) schließen, die sich bei größeren Molekülen stärker bemerkbar macht. Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Phänomen ist auch der geringere zu erwartende Wassergehalt bei höheren Drücken im Polymer (vgl. Kap. 8), der zu einer geringeren Quellung und somit zu verkleinerten Transportkanälen führt.

Der Transport von Ar in Gegenrichtung zum CO₂- und H₂-Transport läßt sich nicht mit einem einfachen Arrhenius-Ansatz beschreiben. Vermutlich liegt hier ein anderer Mechanismus vor.

Literaturbekannte Aktivierungsenergien für die Reaktion von Aminen mit CO₂ in wässrigen Lösungen liegen im Bereich zwischen 38-71 kJ·mol⁻¹[112,113,114]. In Tabelle 21 sind Aktivierungsenergien für die Permeation von Gasen durch Polymerfilme angegeben. Für wassergequollene Polymere, die aminfunktionalisiert sind, werden bei niedrigen CO₂-Partialdrücken Aktivierungsenergien für die Permeation gemessen, die etwa halb so hoch sind wie die Aktivierungsenergien für die Reaktion von CO₂ mit Amin in freier Lösung. Die Aktivierungsenergien für nicht mit der Membranmatrix reagierende Gase liegen aber in der gleichen Größenordnung.

Polymer/Lösung	Bedingungen	Ea/ kJ·mol ⁻¹
Poly(2-(N,N-dimethyl) aminoethyl methacrylate, [43], S. 261	p(CO ₂): 0,035 bar	CO ₂ : 15,7
	Feed: Umgebungsdruck 15-45 °C	CH ₄ : 23,8
PVBTAf, [33], S. 55	p(CO ₂): 1,25 bar	CO ₂ :21,35
	Feed: 2,75 bar 23-40 °C	H ₂ : 23,78
PDMS, [115], S. 20	-	CO ₂ :-0,88, N ₂ : 10,76

Tabelle 21: Aktivierungsenergien des Transports von Gasen durch Membranen.

Bei PDMS nehmen die CO₂-Permeationsraten mit steigender Temperatur ab, was zu einem negativen Wert für die Aktivierungsenergie führt (siehe auch Kap. 9.2.3).

Vergleicht man diese Werte mit den Meßergebnissen für die untersuchte Membran, gleicht diese von der Charakteristik eher dem gummiartigen PDMS als den aminfunktionalisierten Membranen. Der Transport in diesem Membrantyp bei den untersuchten CO₂-Partialdrücken wird also nur unwesentlich durch die Reaktionsgeschwindigkeit Amin-CO₂ bestimmt. Die kleinen Aktivierungsenergien deuten eher darauf hin, daß der Transport durch Lösungsvorgänge dominiert wird. Für das leicht kondensierbare Gas CO₂ erreicht die Lösungswärme hohe negative Werte, was zu niedrigen Aktivierungsenergien der Permeation führt.

Die zunehmenden Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten bei Temperaturerhöhung werden durch die abnehmende Löslichkeit nahezu kompensiert.

7.2.3 Laminate aus PDMS und Anionenaustauschern

Die Trennschicht der untersuchten Membran besteht aus einem Film aus anionenaustauschendem Material und einer darauf laminierten 450 µm dicken PDMS-Schicht (Wacker Elastosil RT601A, additionsvernetzend). Beim Membrantyp H2 wird ein Umsetzungsprodukt von Polyepichlorhydrin mit Polyethylenimin mit einem molaren Cl-N Verhältnis von 4,3:1 und einer von IEC 2,26 meq·g⁻¹ verwendet (vgl. Kap. 5.5.2.2). Die ionenaustauschende Schicht ist 70 µm dick. Zum Vergleich wird die PDMS-Schicht allein vermessen. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Kap. 10.6.6 aufgelistet.

Die Messungen ergeben für äquimolare CO₂/H₂-Mischungen die in Abbildung 43 gezeigten Permeationsraten. Gemessen wurden die Permeationsraten für PDMS und das Laminat, die Permeationsraten für die ionenaustauschende Schicht (H2) sind nach (Gl. 64) berechnet [14].

$$\frac{P_G}{l_G} = \left(\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. 64})$$

Index: G = Gesamt, 1,2 Teilschichten des Laminats.

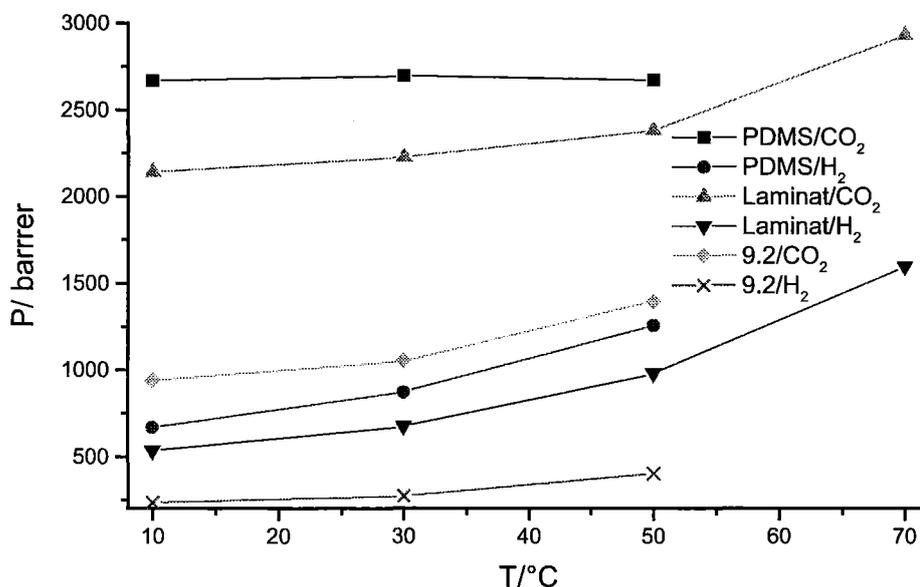


Abbildung 43: Temperaturabhängige Permeabilitäten für wasserdampfgesättigte Gase bei 5 bar Feeddruck von Laminatmembranen und Einzelschichten.

Wie die oben stehende Grafik zeigt, ist die normierte Permeabilität von CO₂ durch PDMS am höchsten und bleibt im untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant.

Die Permeabilität von PDMS für Wasserstoff nimmt aber mit steigender Temperatur stark zu. Beim Laminat und in der Teilschicht H2 nehmen die Permeabilitäten aller Gase mit der Temperatur zu.

In Abbildung 44 sind die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Permeabilitäten ergebenden Trennfaktoren gezeigt.

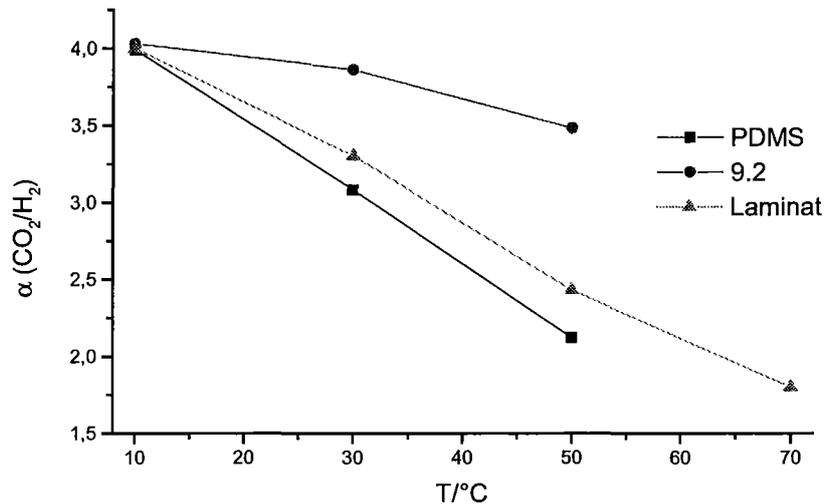


Abbildung 44: Temperaturabhängige Trennfaktoren für wasserdampfgesättigte Gase bei 5 bar Feeddruck von Laminatmembranen und Einzelschichten.

Der Selektivitätsverlust bei Temperaturerhöhung der ionenaustauschenden Schicht fällt wesentlich geringer aus als der von PDMS. Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 22 angegeben.

Membran	Gas	$E_a /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log } k_0 /$ barrer^{-1}
PDMS	CO ₂	0,03	3,43
PDMS	H ₂	11,94	5,02
Laminat	CO ₂	3,99	4,05
Laminat	H ₂	14,58	5,38
H2	CO ₂	7,45	4,33
H2	H ₂	10,21	4,23

Tabelle 22: Aktivierungsenergien für die Permeabilitäten für wasserdampfgesättigte Gase bei 5 bar Feeddruck von Laminatmembranen und Einzelschichten.

Die für PDMS/CO₂ ermittelten Werte decken sich im Rahmen der Meßgenauigkeit mit Literaturwerten (vgl. Tabelle 23).

Die für H₂ ermittelte Aktivierungsenergie für die Schicht H₂ liegt im Bereich der in Kap. 7.2.2.1 mit Membranen ähnlicher Chemie ermittelten Werte. Der Wert für CO₂ liegt vergleichsweise höher. Als Ursache dafür liegt nahe, daß durch die höhere IEC und den höheren Wassergehalt der Membranschicht H₂ der reaktive Transport einen größeren Anteil am Gesamttransport durch die Membran hat, wodurch die Aktivierungsenergie höher wird. Auch die höheren Permeationsraten als bei niedrigerer IEC stützen diese Interpretation. Nachteil der höheren IEC ist aber eine stärkere Quellung der Membran. Im durchgeführten Experiment wellte sich die Membran bei 70 °C mit der Zeit so stark, daß sich das Laminat mit PDMS auftrennte und der Zelldurchgang blockiert wurde.

Die Messungen mit PDMS haben des weiteren gezeigt, daß die Permeabilität dieses Materials nahezu nicht von der Wasserkonzentration im Feed beeinflusst wird (Variation der Sättigertemperatur). Bei Druckerhöhung auf 30 bar (80 Vol% CO₂ im Feed) sinken die Permeabilitäten für PDMS auf 1370 barrer und einen Trennfaktor α (CO₂/H₂) von 2,8 (50 °C: 1,9).

7.3 Widerstandsmessungen

Mit den bezüglich Transporteigenschaften für Gase charakterisierten Materialien werden Widerstandsmessungen durchgeführt, um, wie in Kap. 6.4 diskutiert, Aussagen zur Mobilität geladener Teilchen in der Membran machen zu können.

Die Membranteststücke werden über Nacht im angegebenen Elektrolyt äquilibriert, 2 h vor der Messung wird der Elektrolyt ausgetauscht und die Teststücke, von überschüssigem Elektrolyt befreit, zwischen zwei Pt-Elektroden (vgl. Abbildung 29) vermessen. Die Meßergebnisse sind im Anhang (Kap. 10.6.7) angegeben.

Mit steigender IEC sinkt der spezifische Widerstand der Membranen (vgl. Abbildung 45). Um einen durchgehenden Ladungstransport durch das Polymer zu gewährleisten, ist eine gewisse minimale IEC notwendig. Unterhalb dieser IEC ist auch beim reaktiven Transport von CO₂ (Transportform HCO₃⁻) eine Dominanz der Transporteigenschaften des Grundpolymers zu erwarten. Die niedrigsten ohmschen Widerstände weisen die Membranen bei pH 1 auf, da dann auch die schwach basischen Gruppen als Festionen aktiv sind. Der Widerstand der Membranen ist ebenfalls vom ausgetauschten Gegenion abhängig, generell steigt der Widerstand mit zunehmender Größe des Ions, wobei dieser Effekt mit zunehmender IEC abnimmt.

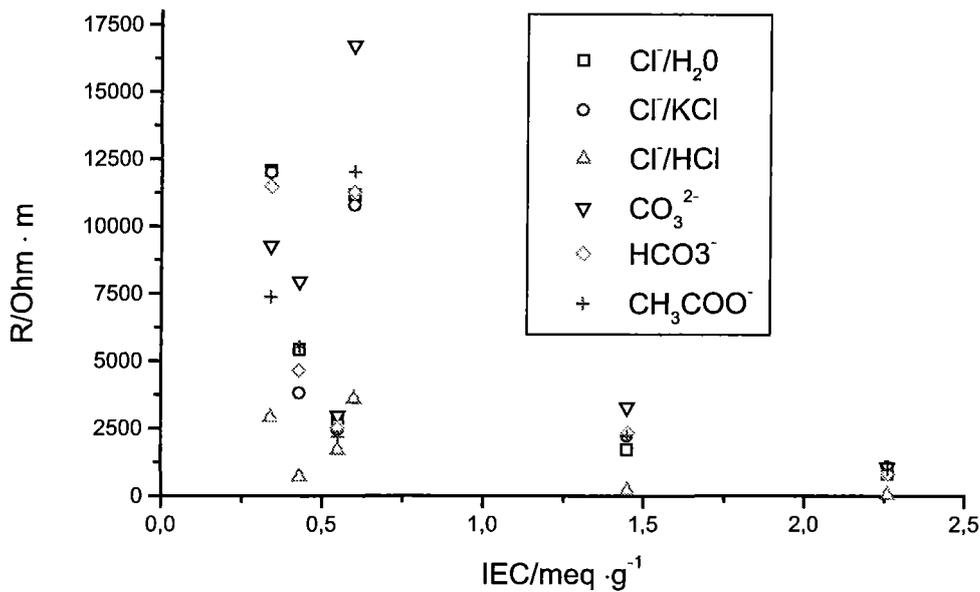


Abbildung 45: Spezifischer Widerstand von Membranen in verschiedenen Elektrolyten/ Gegenionen in Abhängigkeit von der IEC.

Entscheidend für eine Beurteilung der Membranmatrix bezüglich ihrer Eigenschaften beim reaktiven Transport von CO_2 ist deren Widerstand in der HCO_3^- -Form. Das ausgetauschte Gegenion beeinflusst die Lage der Gleichgewichte bei der Hydrogencarbonatbildung, da diese, wie in Kap. 4.3.3 diskutiert, pH-abhängig sind. Als für den reaktiven Transport günstig hat sich die Verwendung von Anionen, deren konjugierte Säuren einen $\text{pK}_a > 3$ aufweisen, herausgestellt [33].

Im Falle der hier vorgestellten Membranen ist es also für den reaktiven CO_2 -Transport ungünstig, eine Membran in HCl-Form (pH 1) zu verwenden (Gleichgewicht Gl. 24), obwohl diese dann eine höhere verfügbare IEC aufweist.

In Hinsicht auf eine möglichst hohe HCO_3^- -Mobilität ist also eine hohe stark basische IEC wünschenswert, schwach basische Gruppen stehen nur für den reaktiven Transport über Carbamatbildung zur Verfügung.

Mit Hilfe der Nernst-Einsteinschen-Beziehung lassen sich die in Tabelle 23 angegebenen Diffusionsgeschwindigkeiten der Gegenionen in der Membran aus dem Widerstand bestimmen (vgl. Kap. 6.5). Die Werte zeigen, daß die Mobilität der Hydrogencarbonationen im Vergleich zur Mobilität von CO_2 (D aus "time lag"-Messungen, vgl. Kap. 7.1.2.1, Tabelle 16) bei der für die Membranen verwendeten Polymermatrix um 2-5 Größenordnungen kleiner ist. Die Hydrogencarbonatmobilität nimmt mit zunehmender IEC zu, sie korreliert am besten mit der sbIEC.

Membran	H1	C1	H2	C2	C3	C4
IEC/meq·g ⁻¹	0,55	0,43	2,26	1,45	0,34	0,6
sbIEC/meq·g ⁻¹	0,42	0,22	1,34	0,56	0,19	0,45
wbIEC/meq·g ⁻¹	0,13	0,21	0,92	0,58	0,15	0,15
Gegenion						
Cl ⁻ /H ₂ Odest.	3,17E-13	1,47E-13	5,61E-13	3,30E-13	9,11E-14	5,35E-14
Cl ⁻ /0,1 m KCl	3,58E-13	2,08E-13	4,22E-13	2,53E-13	9,17E-14	5,54E-14
Cl ⁻ /0,1 m HCl	5,20E-13	1,12E-12	9,24E-12	2,79E-12	3,78E-13	1,66E-13
CO ₃ ²⁻	2,96E-13	1,00E-13	4,31E-13	1,72E-13	1,19E-13	3,58E-14
HCO ₃ ⁻	8,61E-15	4,38E-15	8,04E-14	1,44E-14	6,72E-16	9,83E-16
CH ₃ COO ⁻	4,03E-13	1,44E-13	4,56E-13	2,54E-13	1,49E-13	4,97E-14

Tabelle 23: Aus Widerstandswerten berechnete Diffusionskoeffizienten von Membranproben.

Die vergleichsweise geringe Mobilität von Hydrogencarbonat in der Membranmatrix, die sich aus den Widerstandsmessungen ergibt, ist ein weiterer Beleg für die in Kap. 7.2.2 aufgrund der Aktivierungsenergien getroffenen Aussage, daß beim Transport von CO₂ durch die hier vorgestellten Umsetzungsprodukte von Polyepichlorhydrin und Polyethylenimin der reaktive Transport in Form von Hydrogencarbonat nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Synthese von Membranen hoher Hydrogencarbonatmobilität (geringer ohmscher Widerstand für HCO₃⁻) bei gleichzeitig akzeptablem Quellungsverhalten erfordert die Verwendung kurzkettiger Diamine zusätzlich zum Polyethylenimin. Die dann entstehenden Polymere verlieren aber ihren gummiartigen Charakter und die damit verbundenen Vorteile mit steigender Vernetzung.

Wie aus Abbildung 45 hervorgeht, liegt der Widerstand der Carbonatform einer Membran im allgemeinen über dem der Hydrogencarbonatform. Da aus Carbonat und CO₂ Hydrogencarbonat entsteht, müßte sich der Widerstand einer Membran in der Carbonatform, wenn sie einer CO₂-Atmosphäre ausgesetzt wird, dem der Hydrogencarbonatform nähern. Durch die Festlegung von Randbedingungen wie Membran- und Elektrodengeometrie, Druck und Temperatur wäre es denkbar, so Aussagen zu Transport- und Reaktionsvorgängen in der Membranmatrix zu erhalten.

Versuche mit der vorhandenen Meßzelle mit verschiedenen Anionenaustauschermembranen haben jedoch gezeigt, daß belastbare Ergebnisse mit dieser Methode nur mit höherem experimentellen Aufwand erzielbar sind. Ein Problem dabei ist die Gewährleistung eines konstanten Wassergehaltes in der Membran während des Experimentes, da der Membranwiderstand sehr stark von diesem abhängt.

Weitere Widerstandsmessungen werden mit Kationenaustauschermembranen in der EDAH⁺-Form durchgeführt.

Membran	IEC/ meq·g ⁻¹	wc/%	T/ °C	R/ Ω·m	D/ m ² ·s ⁻¹
SPEEK-EDAH ⁺ (Kap. 5.4.2.3)	1,35	80	22	5,30	6,62E-11
Nafion-EDAH ⁺ (Kap. 5.4.1)	0,9	11	25	5,88 [80]	5,7E-11[80, S. 4784] 5E-11[34, S. 342]

Tabelle 24: Widerstandsmessungen an Kationenaustauschermembranen und daraus berechnete Diffusionskoeffizienten für EDAH⁺.

Mit den Literaturwerten für Nafion-EDAH⁺ kann die Vergleichbarkeit der Meß- und Auswertemethode bestätigt werden.

Auch bei den kationenaustauschenden Polymeren nimmt der Membranwiderstand mit zunehmender IEC ab (Untersuchungsmaterial: Serien von Polymeren aus SPEEK vgl. Kap. 5.4.2.2). Aus dem Vergleich der Mobilitäten von HCO₃⁻ in Anionenaustauschermaterialien und EDAH⁺-Carriern in Kationenaustauschern ist ersichtlich, warum mit mobilen Carriern im Vergleich zu fixierten Carriern höhere Permeationsraten beim reaktiven Transport möglich sind (vgl. Kap 3.1.7).

Die Verwendung von SPEEK hat gegenüber Nafion den Vorteil, daß höhere IEC's realisierbar sind und damit höhere Permeabilitäten. Des weiteren sind die Materialien vernetzbar und damit die Quellung und die mechanische Stabilität kontrollierbar.

Auf eine ausführliche experimentelle Untersuchung dieser Materialien im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch verzichtet, da durch die Austrocknung bei höheren Drücken auch immer Carrierverluste auftreten. Potentiell sind SPEEK-Polymere für Carrier-Membranen mit Einsatzbereich Drücke < 3 bar aber sehr gut geeignet, da durch die Reaktivität (vgl. Kap. 5.4.2.1) der Polymerkette Substitutionsmuster entstehen, die zu relativ großen Abständen zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen führen.

Durch den aromatischen Charakter der Polymerhauptkette weist diese eine hohe Steifigkeit auf, so daß bei Vernetzung über die funktionellen Gruppen relativ große Kanäle auf molekularer Ebene in der Polymermatrix entstehen. Aufgrund dieser Struktur sind dann auch für Carrier mit höheren Molekulargewichten akzeptable Mobilitäten realisierbar. Für CO₂-Carrier-Membranen ist somit auch der Einsatz anderer Amine als EDAH⁺ denkbar (vgl. Kap. 4.3.3). Amine höherer Molmassen haben im allgemeinen höhere Siedepunkte und sind somit als Carrier weniger flüchtig, was zu höheren Membranstandzeiten führt.

8 Zusammenfassende Diskussion der Funktion von Wasser

In der vorliegenden Arbeit ist im wesentlichen der Stofftransport in wassergequollenen Polymeren untersucht worden, da diese, wie in Kap. 3 diskutiert, bei der Abtrennung von CO_2 aus Gasgemischen deutlich den trockenen Polymeren überlegen sind. Bei der Diskussion der Rolle von Wasser beim Transport von Gasen durch Polymere sind zwei wesentliche Punkte zu beachten:

- die Quellung mit Wasser ändert die innere Struktur des Polymers,
- Wasser im Polymer ist ein Transportmedium und evtl. Reaktand (vgl. Kap. 4.3)

Wasser wirkt als Weichmacher auf Polymere, das heißt wassergequollene Polymere liegen bei ausreichender Wechselwirkung Polymer-Wasser meist im gummielastischen Zustand vor. Wasserabgabe kann dann mit starken Strukturänderungen einhergehen, die Permeationseigenschaften für Gase können sich sprunghaft ändern (vgl. DTA-Analysen Kap. 5.5.2.3). Bei den untersuchten geladenen Polymeren kommt es durch Wasser zum Aufquellen der Polymermatrix. Unvernetzte Polymere mit hoher IEC lösen sich sogar in Wasser.

Die gequollene Polymermatrix ist dann bezüglich des Transports von Teilchen in zwei Bereiche teilbar: in den eigentlichen Polymerbereich und in die wassergefüllten Kanäle in der Polymermatrix. Durch diese Bereiche erfolgt dann auch der Großteil des Transports, da die Polymerbereiche an sich wesentlich weniger permeabel sind. Der Transport in solchen Systemen unterscheidet sich also wesentlich vom Transport in Polymeren, wo das freie Volumen in der Polymermatrix den Transportweg darstellt. Analog zum freien Volumen läßt sich aber das in der Polymermatrix befindliche Wasser diskutieren, da mit steigendem Wassergehalt auch die Permeabilität des Polymers steigt.

Im Grenzfall nähern sich die Permeabilitäten dann dem von reinem Wasser. Mit den Löslichkeiten und den Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser lassen sich für diesen Grenzfall dann die theoretischen Trennfaktoren eines Wasserfilms mit dem Lösungs-Diffusions-Modell (vgl. Tabelle 16) berechnen.

In Rahmen dieser Arbeit lag ein Schwerpunkt der Untersuchungen darauf, inwiefern auch bei höheren Drücken eine Abtrennung von CO_2 aus Gasgemischen machbar ist. Bei zunehmendem Druck nimmt der Stoffmengenanteil an H_2O in der wasserdampfgesättigten Gasphase und damit auch das Verhältnis von H_2O zu CO_2 in der Membranphase ab (vgl. Abbildung 46).

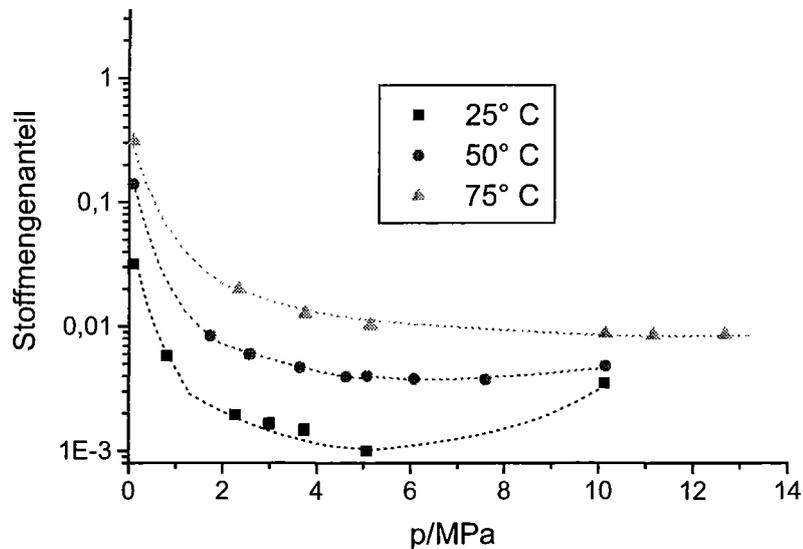


Abbildung 46: Stoffmengenanteil von Wasser abhängig vom CO₂-Partialdruck der Gasphase des Systems CO₂-Wasser [116].

Die Austrocknung der Membranmatrix bei höheren Drücken hat dann einen Verlust von Permeabilität und Selektivität zur Folge.

Dieser Effekt limitiert den Druckbereich für den Einsatz von Membranen, die CO₂ durch reaktiven Transport in Form von Hydrogencarbonat bevorzugt permeieren lassen. Mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymeren, deren Selektivität vor allem auf der gummiartigen Polymermatrix beruht, lässt sich dieses Problem zwar reduzieren, es sind dann aber für das System CO₂/H₂ nur mäßige Trennfaktoren realisierbar.

Ein weiterer möglicher Weg, diese Probleme zu umgehen, ist z.B. Wasser als Quellmedium für das Polymer durch hochsiedende Substanzen oder Polymere zu ersetzen und dem Feed des Moduls soviel Wasser beizufügen, wie für den reaktiven Transport notwendig ist.

9 Zusammenfassung

Einen Vergleich von literaturbekannten und im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten Polymeren bezüglich der CO₂-Permeabilität und der Trennfaktoren für CO₂ und H₂ zeigt Abbildung 47.

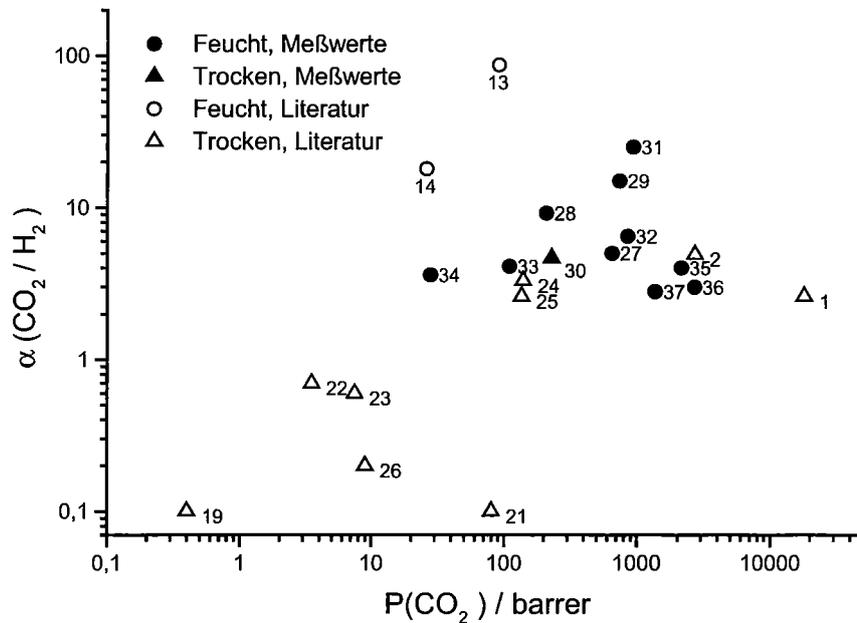


Abbildung 47: CO₂-Permeabilitäten und CO₂/H₂-Trennfaktoren im Vergleich, ab Nr. 27 in dieser Arbeit durchgeführte Experimente.

Nr	Polymer	T	p(CO ₂) Feed	Einzelgas/ Gemisch	Feucht/ Trocken
		/ °C	/bar		
27	Nafion-EDAH ⁺	30	4	E	F
28	C3	30	4	E	F
29	C1	30	4	E	F
30	C1	30	4	E	T
31	C1	30	2	E	F
32	H3	30	0,7	E	F
33	C4	30	5,5	G	F
34	C4	30	15,5	G	F
35	Laminat H2/PDMS	30	3	G	F
36	PDMS	30	3	G	F
37	PDMS	30	24	G	F

Tabelle 25: Legende zu Abbildung 47, Nr 1-26 siehe Tabelle 6.

Wie die oben stehende Abbildung zeigt, ist es gelungen, Materialien zu entwickeln, die gleichzeitig relativ hohe Permeabilitäten und Selektivitäten aufweisen.

Die Eigenschaften der aminfunktionalisierten, gummiartigen Polymere liegen im Bereich zwischen denen reiner gummiartiger Systeme wie PDMS, mit niedrigem Trennfaktor und extrem hoher Permeabilität, und salzartiger aminfunktionalisierter Systeme extrem hoher Selektivität und moderater Permeabilität. Die Verfügbarkeit von Materialien dieser Charakteristik ist ein erster Schritt zu einstufigen Trennprozessen, die mit vergleichbar geringer Membranfläche eine relativ hohe CO₂-Abreicherung ermöglichen.

Allen polymeren Materialien gemeinsam ist jedoch, daß die Erhöhung des Feeddrucks und des CO₂-Partialdrucks im Feed immer zu einer Verringerung der normierten CO₂-Permeabilität und somit auch der Trennfaktoren $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2)$ führt.

Bei gummiartigen Polymeren ist dieser Effekt auf die Kompaktierung des Membranmaterials zurückzuführen. Dieser Effekt ist bei PDMS (Nr. 36, 37, Abbildung 47, 3 bzw. 24 bar CO₂-Partialdruck) deutlich zu sehen, die Permeabilität halbiert sich in etwa. PDMS-Membranen zeigen in feuchtegesättigten Gasen etwa 40% weniger Selektivität als in trockenen Gasen (Nr. 2, 36, Abbildung 47).

Bei aminfunktionalisierten Membranen nimmt sowohl die CO₂-Permeabilität als auch die Selektivität bei Druckerhöhung ab. Dies ist auf die Sättigung von Carrierpositionen für den reaktiven Transport zurückzuführen (vgl. Kap. 4.3.2). Hinzu kommt bei wassergequollenen Membran-Systemen die Austrocknung der Membranmatrix bei zunehmendem Druck. Dies zeigen die Literaturwerte Nr. 13 und 14. Eine Erhöhung des Partialdrucks von CO₂ von 0,11 auf 0,84 bar reduziert den Trennfaktor CO₂/H₂ von 90 auf 25 und die CO₂-Permeabilität auf 20% des ursprünglichen Wertes. Bei den Meßwerten Nr. 31 und 29 ist der gleiche Effekt zu beobachten. Eine Erhöhung des Partialdrucks von CO₂ von 2 auf 4 bar reduziert den Trennfaktor CO₂/H₂ von 25 auf 15 und reduziert die CO₂-Permeabilität auf 75% des ursprünglichen Wertes. Wird die Membran jedoch getrocknet (Nr. 30), dann hat sie nur noch die Trenneigenschaften des gummiartigen Gerüstpolymers.

Ein Vergleich von Messung Nr. 33 und 34 zeigt im Gegensatz zu den oben diskutierten aminfunktionalisierten Polymeren nur eine Abnahme in der CO₂-Permeabilität wie bei PDMS (die CO₂-Partialdrücke im Feed betragen dabei 5,5 bzw. 15,5 bar), was ein weiterer Hinweis darauf ist, daß schon ab relativ geringen Drücken der Carrier-Transport nicht mehr der wesentliche Transportmechanismus ist.

Der Druckbereich deckt sich mit dem in Kap. 7.2.1 bei der Messung der Feeddruckabhängigkeit der CO_2/H_2 -Trennfaktoren diskutierten. Auch bezüglich des Wassergehaltes der Membran liegen die größten Änderungen bei geringen Drücken vor (vgl. Abbildung 46).

Bei Membranen, die im Bereich niedriger Feed- und CO_2 -Partialdrücke eingesetzt werden (< 1 bar), ist der reaktive Transport über Hydrogencarbonat der wesentliche Mechanismus. Bei Membranen für diesen Druckbereich, deren Einsatzgebiet vor allem in der CO_2 -Abtrennung aus Rauchgasströmen und bei biologischen Prozessen zu sehen ist, sind weitere Effektivitätssteigerungen im Vergleich zum Stand der Technik vor allem durch die Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Hydrogencarbonatbildung denkbar. Zur Weiterentwicklung solcher Membran-Katalysator-Systeme wäre des weiteren auch eine genauere Untersuchung der Zusammenhänge zwischen CO_2 und Wassertransport- bzw. Reaktionsvorgängen in der Membran notwendig.

Bei Druckerhöhung geht der reaktive Charakter der Membranen verloren und die Trenneigenschaften werden immer mehr von den Eigenschaften des Gerüstpolymers der Membranmatrix bestimmt.

Je höher die in der Membran realisierte IEC ist, um so höher liegt auch der Druck, ab dem die Sättigungsphänomene den Anteil des reaktiven Transports vernachlässigbar machen. Wichtig ist es außerdem, die Membranmatrix hygroskopisch zu gestalten, so daß sie bei Druckerhöhung nicht so leicht austrocknet.

Bei einem Feeddruck von ca. 30 bar sind die in der Arbeit verwendeten Polymere auf Polyetherbasis bzw. PDMS die Polymere der Wahl, der reaktive Transport ist hier vernachlässigbar, entscheidend ist hierfür eine gute CO_2 -Permeabilität dessen gute Löslichkeit in der Polymermatrix. In diesem Druckbereich dürften aufgrund der diskutierten chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten kaum technische Verbesserungen möglich sein.

10 Anhang

10.1 Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
α	Trennfaktor	-
η	Wirkungsgrad	-
γ	c_p/c_v	-
Λ_m	Molare Leitfähigkeit	$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
A	Fläche	m^2
A_p	Produktausbeute	%
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}$
d_p	Porendurchmesser	m
H_c	Henry-Konstante	$\text{cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{Ncm}^3$
IEC	Ionenaustauscherkapazität	$\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$
Index F	Feed	-
Index P	Permeat	-
Index R	Retentat	-
J	Fluß	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
L	"time lag"	s
M	Molmasse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
P	Permeabilität	$\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ oder barrer
p	Partialdruck	Pa
S	Löslichkeitskoeffizient	$\text{Ncm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$
V	Volumen	m^3
w	Arbeit	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
wc	Wassergehalt	%
x()	Stoffmengenanteile	-
x	Membrandicke	m

10.2 Verzeichnis der verwendeten Geräte

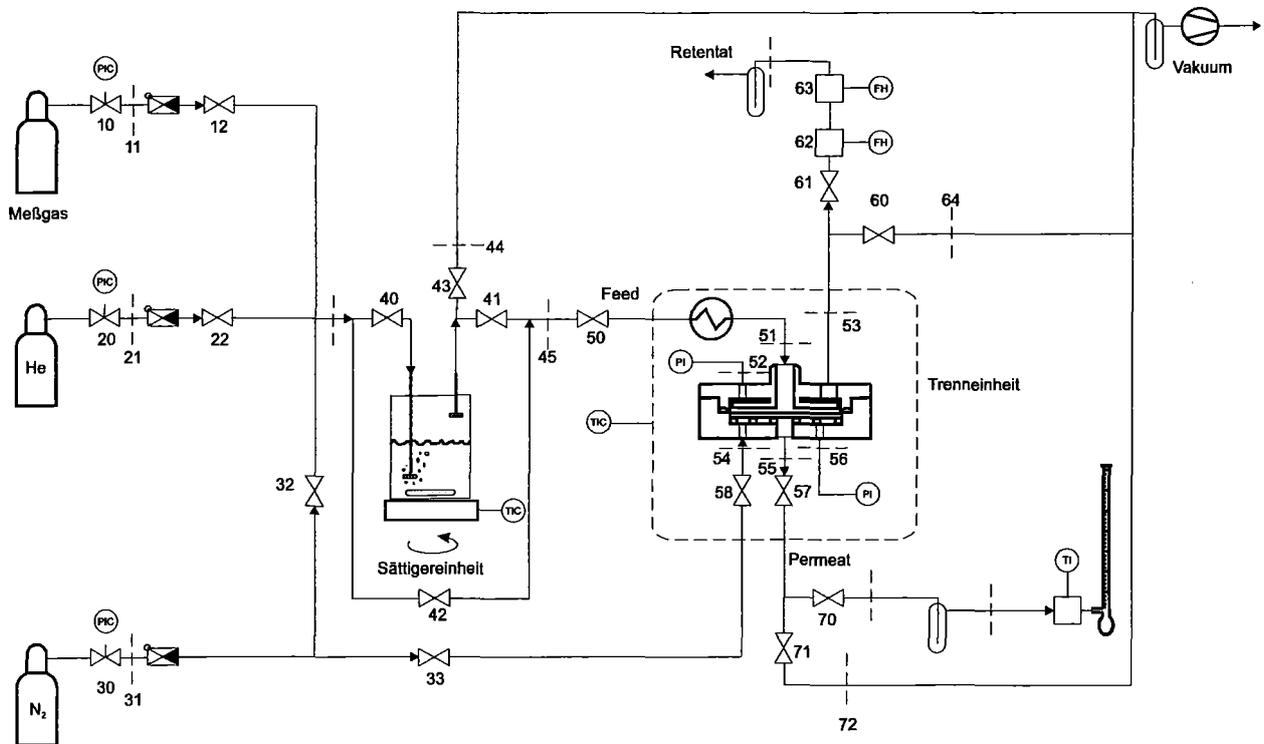
Meßgröße/Methode	Gerät	Typ/ Hersteller	Standort
c(CO ₂), c(H ₂)	Gaschromatograph	HP 5880	FZ KA, ITC-CPV
IR	BioRad	FTS 175C	FZ KA, ITC-CPV
TG/DTA	Thermowaage	Netsch STA 409	FZ KA, ITC-CPV
TG-MS		Du Pont, Balzers	Universität Karlsruhe, ICT-EBI/VT
IEC	Titroprozessor	Schott, alpha line	PCA GmbH
Reinraumarbeitsplatz	Holten Lamin Air		ECT GmbH
Membranwiderstand	Meßbrücke	Wayne Kerr	Universität Saarbrücken

10.3 Verzeichnis der verwendeten Software

Name	Anwendung	Standort
Origin V 5.0	Auswertung Permeabilitätsmessungen	ECT GmbH

10.4 Druckanstiegsapparatur

10.4.1 VT-Diagramm



10.4.2 Membranmodul

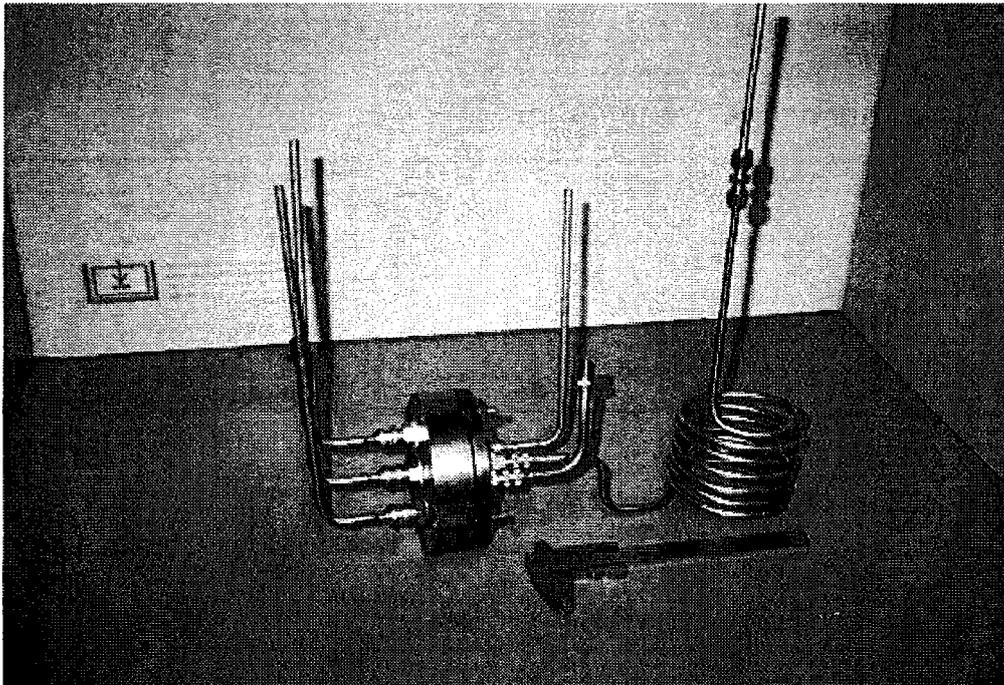


Abbildung 48: Meßzelle für Druckanstiegsapparatur mit Wärmetauscherspirale beim Zusammenbau der Druckanstiegsapparatur

10.4.3 Auslegung der Wärmetauscher Feedgas

Die Gasströme (Feed, Spülgas optional) passieren vor der Meßzelle einen Wärmetauscher, der das Gas auf Meßtemperatur temperiert bzw. nach der Meßzelle einen Wärmetauscher, der das Gas auf eine Temperatur von 20 °C bzw. 25 °C für die Volumenstrommessung einstellt. Realisiert sind die Wärmetauscher als Edelstahlrohre ($\varnothing_a = 6 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 4 \text{ mm}$). Die Rohre sind platzsparend zu Wendeln gebogen. Die Wendel für die Gaszufuhr befindet sich wie die Meßzelle im temperierten Wasserbad. Abzuschätzen ist nun, wie lang die Wärmeaustauscherrohre für die Meßzelle sein müssen. Dafür werden folgende Betriebsdaten der Meßzelle angenommen: max. Betriebsdruck 10 bar, maximale Meßtemperatur 80 °C.

Es ergeben sich die in Abbildung 49 gezeigten Temperaturverläufe (Methode: Finite Elemente, selbst programmierte Software) im Wärmetauscher. Das Wärmetauscherrohr muß also für übliche Betriebsbedingungen nur 50 cm lang sein. Ein ca. 2 Meter langes Rohr deckt auch obere Grenzbereiche der Meßeinrichtung ab. Für das Wärmetauscherrohr Permat zur Volumenmessung (Abkühlung) gilt analoges.

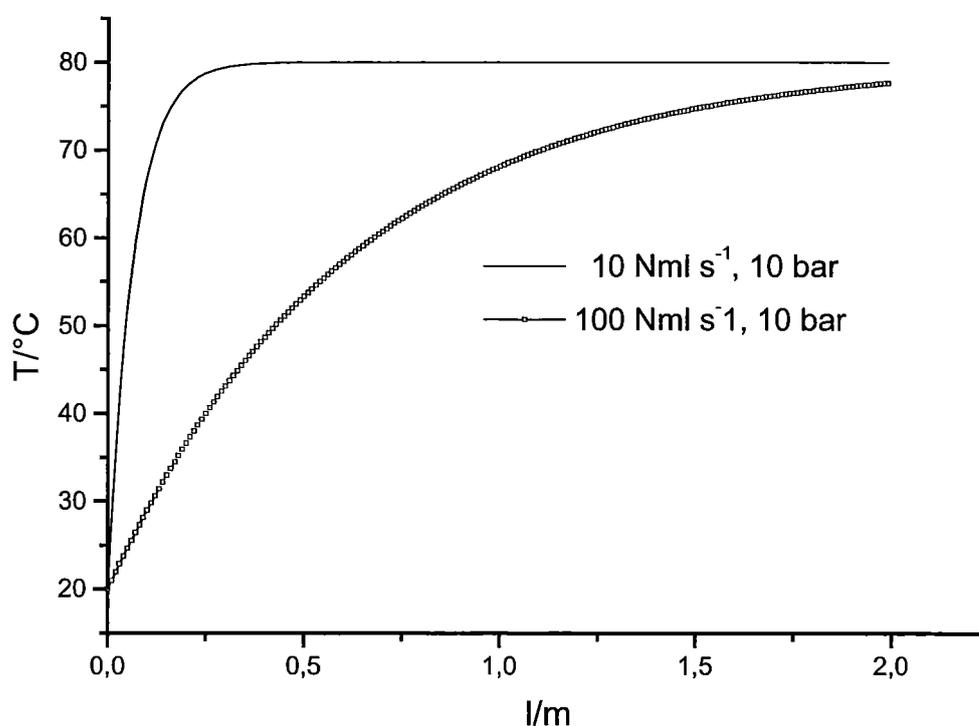


Abbildung 49: Temperaturverläufe im Wärmetauscher zwischen Gasversorgung und Meßzelle, CO_2 , 10 bar Betriebsdruck, Volumenströme bezogen auf entspannte Gase.

10.5 Spülgasapparatur Hydra II

10.5.1 VT-Diagramm

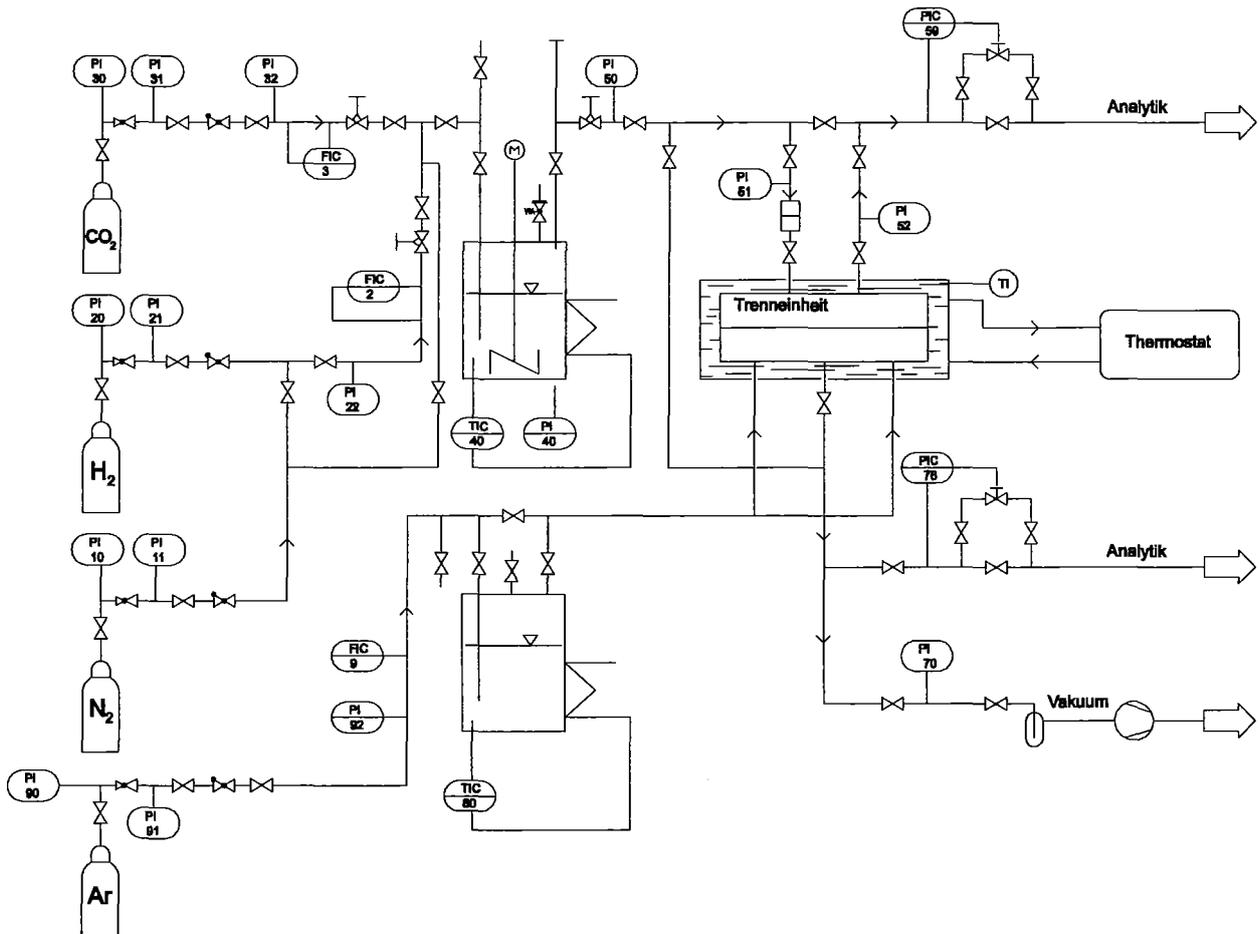


Abbildung 50: VT- Diagramm der Hochdruckmeßeinrichtung Hydra II.

10.5.2 Membranmodul und Anlagenansicht, Forschungszentrum Karlsruhe

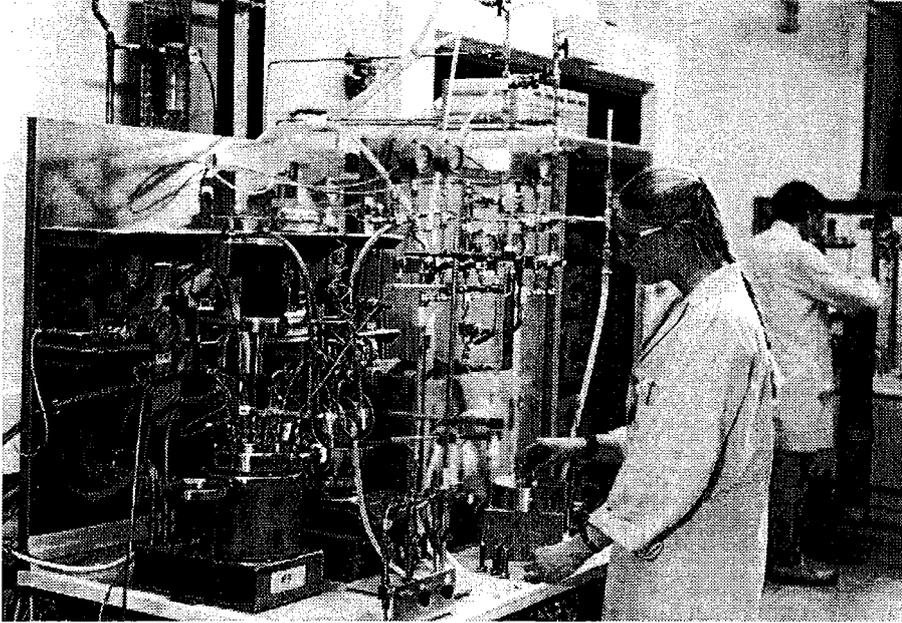


Abbildung 51: Gesamtansicht der Anlage im Forschungszentrum Karlsruhe

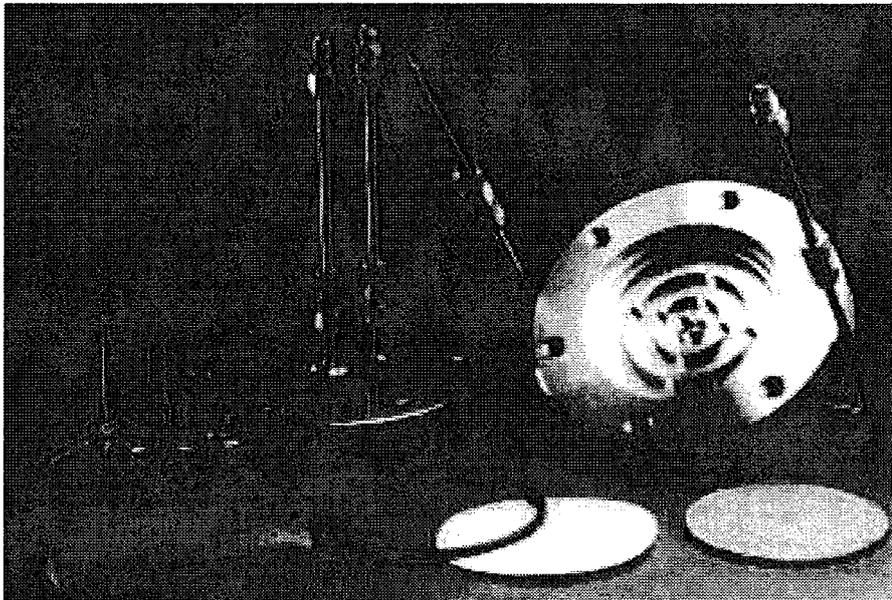


Abbildung 52: Hochdruckmembranmodul

10.5.3 Geräteliste Hydra II

Gerät	Typ	Techn. Daten	Hersteller
Autoklav Feed	HPM-T	max. 200 bar	Premex Reactor AG (WIKA)
Trennzelle Druckminderer	- FMD-500-16-MF Eingang nach DIN477	max. 100 bar 0-100 bar	Werkstatt ITC-CPV Druva, Heidelberg
Autoklav Spülgas Druckhalteventil (PIC) und Steuerung Thermostat	P-522C-FA-33V-400A Haake N6 Badgefäß C41	max. 100 bar max. 100 bar 0-1 l/min -	Werkstatt ITC-CPV Bronkhorst Haake
Durchflußregler FIC	H ₂ F230M-FA-33V CO ₂ : F231M-FA-33V Ar: F230M-FA-33V	0- 500 ml/min (100- 200 bar) 0- 500 ml/min (24- 30 bar) 0-50 ml/min (100-200 bar)	Bronkhorst
Berstscheibe		Ansprechdruck 105 bar, 30 °C	
Verrohrung Hähne	SS-42S4 SS-43S4 SS-21RS4 SS-DL-56M	1/4", Edelstahl Feinregulierventile	Swagelok
Polzeifilter Temperierbad, Aufhängung Zelle O-Ring Zelle	-	0,2 µm Edelstahl	Swagelok Werkstatt ITC-CPV
Manometer	EN 837-1 DIN 3A 001	Viton Bis 160 bar Bis 100 bar	WIKA

10.5.4 Auslegung der Überströmungsraten für den Feed

Zur Membrancharakterisierung sollen Betriebspunkte mit in etwa gleichbleibender Zusammensetzung des Feedgemisches in der gesamten Zelle realisierbar sein, d.h. die Überströmungsraten müssen im Vergleich zu den Permeationsraten groß gewählt werden. Es läßt sich dann das Modell der idealen Durchmischung anwenden, wie es für den kontinuierlich betriebenen Rührkessel gilt.

Für ein binäres Gemisch mit den Komponenten A und B, wobei A die bevorzugt permeierende Komponente ist, soll die Änderung des Stoffmengenanteils Δx der Komponente A klein sein.

Diese Bedingung formuliert sich mit der Massebilanz über die Trenneinheit (vgl. Abbildung 3) gemäß Gl. 75:

$$\Delta x \geq |x_F - x_R| \quad (\text{Gl. 65})$$

Da die Komponente A die bevorzugt permeierende ist, ist deren Stoffmengenanteil im Feed x_F immer größer als der Stoffmengenanteil im Retentat x_R .

$$\Delta x \geq x_F - x_R \quad (\text{Gl. 66})$$

Die Stoffmengenanteile ergeben sich jeweils aus dem Quotient des Volumenstroms einer Komponente und dem Gesamtvolumenstrom:

$$\Delta x \geq \frac{\dot{V}_F(A)}{\dot{V}_F} - \frac{\dot{V}_R(A)}{\dot{V}_R} \quad (\text{Gl. 67})$$

Summe aus Permeatvolumenstrom und Retentatvolumenstrom sind gleich dem Feedvolumenstrom:

$$\Delta x \geq \frac{\dot{V}_P(A) + \dot{V}_R(A)}{\dot{V}_P + \dot{V}_R} - \frac{\dot{V}_R(A)}{\dot{V}_R} \quad (\text{Gl. 68})$$

Umformung ergibt:

$$\Delta x \geq \frac{\dot{V}_R \cdot (\dot{V}_P(A) + \dot{V}_R(A)) - \dot{V}_R(A) \cdot (\dot{V}_P + \dot{V}_R)}{\dot{V}_R \cdot (\dot{V}_P + \dot{V}_R)} \quad (\text{Gl. 69})$$

Mit

$$\dot{V}_R(A) = x_R \cdot \dot{V}_R \quad (\text{Gl. 70})$$

erhält man :

$$\Delta x \geq \frac{\dot{V}_P(A) - x_R \cdot \dot{V}_P}{\dot{V}_P + \dot{V}_R} \quad (\text{Gl. 71})$$

Mit

$$\dot{V}_P(A) = x_P \cdot \dot{V}_P \quad (\text{Gl. 72})$$

erhält man:

$$\Delta x \geq \frac{x_P \cdot \dot{V}_P - x_R \cdot \dot{V}_P}{\dot{V}_P + \dot{V}_R} \quad (\text{Gl. 73})$$

Umformen ergibt:

$$\Delta x \cdot (\dot{V}_P + \dot{V}_R) \geq \dot{V}_P \cdot (x_P - x_R) \quad (\text{Gl. 74})$$

$$\dot{V}_R \geq \frac{\dot{V}_P}{\Delta x} \cdot (x_P - x_R) - \dot{V}_P \quad (\text{Gl. 75})$$

Der minimale Retentatvolumenstrom $\dot{V}_{R(\min)}$, für den sich die Feedzusammensetzung um weniger als Δx ändert, beträgt also:

$$\dot{V}_{R(\min)} = \frac{\dot{V}_P}{\Delta x} \cdot (x_P - x_R) - \dot{V}_P \quad (\text{Gl. 76})$$

Somit folgt aus der Massebilanz über die Trenneinheit für den minimalen Feedvolumenstrom:

$$\dot{V}_{F(\min)} = \frac{\dot{V}_P}{\Delta x} \cdot (x_P - x_R) \quad (\text{Gl. 77})$$

Der Permeatvolumenstrom ergibt sich aus der Summe der Permeabilitäten der Komponenten A und B. Eingesetzt werden die auf Membranfläche, Partialdruckdifferenz und Zeit normierten Permeabilitäten J . Da diese Permeabilitäten Funktionen der Parameter Feeddruck, Temperatur, Druckdifferenz über die Membran der und Feedzusammensetzung sind, sind hier den experimentellen Bedingungen angelehnte Werte berücksichtigt worden.

Mit den über das Modul gemittelten Partialdruckdifferenzen der Komponenten gilt:

$$\dot{V}_P = J_A \cdot \Delta \bar{p}_A + J_B \cdot \Delta \bar{p}_B \quad (\text{Gl. 78})$$

Bei höheren Drücken sind statt der Partialdruckdifferenzen die Fugazitätsdifferenzen zu verwenden.

Der Stoffmengenanteil der Komponente A im Permeat x_P ergibt sich mit den Permeabilitäten:

$$x_P = \frac{J_A \cdot \Delta \bar{p}_A}{J_A \cdot \Delta \bar{p}_A + J_B \cdot \Delta \bar{p}_B} \quad (\text{Gl. 79})$$

Mit Gleichung 13 erhält man:

$$\dot{V}_{F(\min)} = \frac{J_A \cdot \Delta \bar{p}_A + J_B \cdot \Delta \bar{p}_B}{\Delta x} \cdot \left(\frac{J_A \cdot \Delta \bar{p}_A}{J_A \cdot \Delta \bar{p}_A + J_B \cdot \Delta \bar{p}_B} - x_R \right) \quad (\text{Gl. 80})$$

Da Δx klein gewählt wird, ist davon auszugehen, daß näherungsweise $x_R = x_F$ ist. Es ist dann noch zu ermitteln, wie die mittleren Partialdruckdifferenzen zu beschreiben sind. Feedseitig wird näherungsweise davon ausgegangen, daß die Partialdrücke konstant sind (Δx klein). Permeatseitig wird mit einem Spülgas gearbeitet, daß heißt die Partialdrücke der Komponenten A und B gehen näherungsweise im gesamten Modul gegen Null.

Somit lassen sich die Partialdrücke p mit dem Gesamtdruck im Feedraum P_F und den Stoffmengenanteilen beschreiben (Gl. 81).

$$\dot{V}_{F(\min)} = \frac{(P_F + 1) \cdot (x_F \cdot J_A + J_B \cdot (1 - x_F))}{\Delta x} \cdot \left(\frac{J_A \cdot (P_F + 1) \cdot x_F}{(P_F + 1) \cdot (x_F \cdot J_A + J_B \cdot (1 - x_F))} - x_F \right)$$

Der Druck P_F wird dabei in der Einheit bar angegeben, in der die Permeationsraten J normiert sind. Bei Umgebungsdruck im Feedraum, der mit der Komponente A befüllt ist, liegt über die Membran eine Partialdruckdifferenz von 1 bar an, da der Permeaterraum mit Spülgas befüllt ist.

Zur Festlegung der in der Meßeinrichtung (vgl. Abbildung 50) notwendigen Überströmungsraten dient, als Beispiel für den Grenzfall maximaler Permeationsraten, eine hochpermeable Membran aus PDMS. Ausgegangen wird dabei von einer Membranzelle mit einer Membranfläche von 56,3 cm .

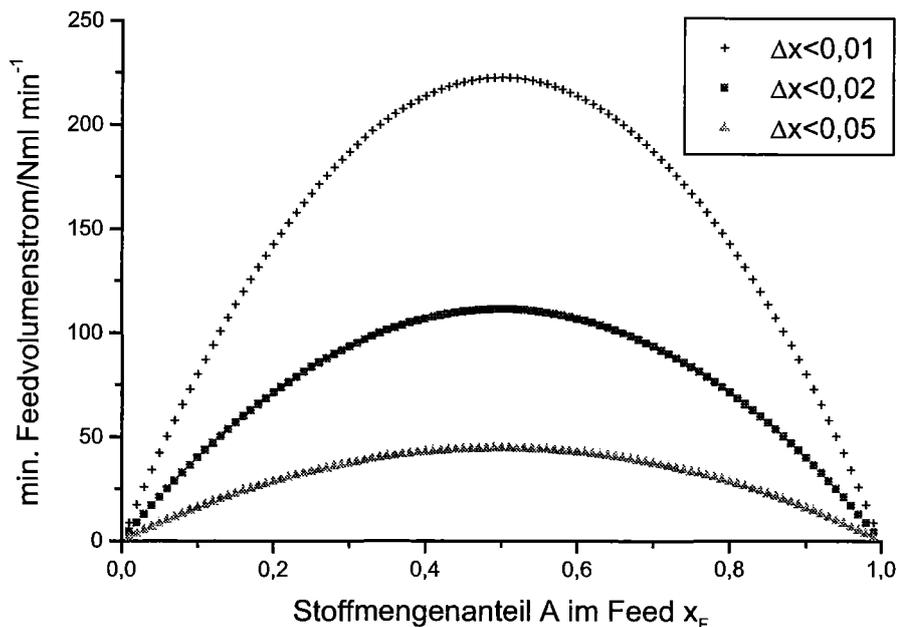


Abbildung 53: Minimaler Feedvolumenstrom

Aufgrund dieser Berechnungen wurden die Feedzuführung mit Massendurchflußreglern von 0-100 Nml·min⁻¹ pro Einzelgas ausgestattet.

10.5.5 Auslegung Spülgasmenge

Bei Messungen mit hohen Feeddrücken muß, um die Membran nicht mit einer zu großen Druckdifferenz zu belasten, permeatseitig ein Stützdruck aufgebaut werden.

Erfolgt dies nur durch über die Membran permeierendes Gas, ist der Vorgang sehr langsam. Wird mit der Feedgaszusammensetzung der Permeatraum befüllt, dauert es sehr lange, bis sich im Permeatraum gleichbleibende Konzentrationen eingestellt haben, aus denen die Trennleistung der Membran berechnet werden kann. Bei Feeddrücken über 60 bar ist eine Messung ohne Spülgas nicht möglich, da CO₂ mit einem Flaschendruck von 60 bar vorliegt und der Meßdruck dann mit Wasserstoff im Feedautoklav aufgebaut werden muß. Bei Meßbeginn kann der Druck dann bereits mit Spülgas im Feed und Permeatraum aufgebaut sein und es kommt nicht zu einer plötzlichen Druckbelastung der Membran. Als Spülgase für die in dieser Arbeit untersuchten Trennprobleme kommen prinzipiell Argon und Stickstoff in Frage. Diese sind via GC-Analytik erfaßbar. Ar wird als Spülgas gewählt, da es geringe Wechselwirkung mit der Membranmatrix aufweist, keine Meßwertverfälschung durch Luftstickstoff entsteht und optional Trennfaktoren CO₂/N₂ bestimmbar sind.

Folgende Faktoren sind für die Auswahl des Durchflußbereiches entscheidend:

- Die Zeit für den Druckaufbau im Permeatraum mit Spülgas soll relativ kurz sein.
- Die Durchflußmengen müssen auf die Membranpermeabilität abgestimmt sein. Die Genauigkeit der Bestimmung von Permeabilität und Selektivität hängt von dieser Abstimmung ab.
- Bei hohen Membranpermeabilitäten ist sowohl der Druckaufbau über Membranpermeat, eine gute Durchströmung des Permeatraums als auch eine leichte Meßbarkeit der Volumenströme eher gegeben. Die Beaufschlagung mit Spülgas ist daher im Bereich niedriger Membranpermeabilitäten wichtiger.

Für die Auslegung werden folgende Daten vorausgesetzt:

- Permeatraumvolumen incl. Rohre ca. 100 ml und Membranpermeabilitäten zwischen 1 und 300 ml/min

Rechenbeispiel: Membran Typ 8.4.1., 10 µm, 259 barrer, α (CO₂/H₂) = 10, bei 15 bar Differenzdruck: ca. 19 ml/min, 89% CO₂, 11% H₂, Membranfläche 56,3 cm², Feed 1:1. Da die GC-Genauigkeit von +/-2% unterschritten werden soll, muß die Dosierung des Spülgases genauer als +/- 0,38ml min⁻¹ sein. Die verwendeten Massendurchflußregler besitzen eine Genauigkeit von +/-0,8% vom Endwert, woraus sich ein oberer Betriebspunkt für den Regler bei der angestrebten Genauigkeit von 47,5 Nml·min⁻¹ ergibt. Die Befüllung von 100 ml auf 100 bar bei 50 Nml/min dauert 200 min, was akzeptabel ist, da bei diesen Drücken Membranen erst nach Stunden stationäre Zustände erreichen.

Bei Membranen mit sehr geringen Flüssen kann Korrektur der Flußmessung über Seifenblasenzähler erfolgen, aufgrund der ansonsten zu langen Zeiten für die Befüllung des Permeatraums ist hier ein kleinerer Meßbereich nicht praktikabel. Für den Spülgasbetrieb wird deshalb ein Regler von 0-50 Nml·min⁻¹ ausgewählt.

10.6 Einzel-Meßergebnisse

10.6.1 Permeationsmessungen Nafion-EDAH⁺ Membran

Nr	Gas	p(Feed)/ ca. bar	T/ °C	P/ Nm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	P/ barrer	D _L / m ² ·s ⁻¹	Betriebszeit/ Tage
1	CO ₂ , feucht	3	30	08,1E-4	339	2,7E-11	1
2	CO ₂ , feucht	3	30	16,8E-4	703	-	1
3	CO ₂ , feucht	3	30	16,3E-4	682	-	1
4.1	CO ₂ , feucht	3	30	14,8E-4	619	-	5
4.2	CO ₂ , feucht	3	30	14,8E-4	619	-	5
4.3	CO ₂ , feucht	3	30	13,8E-4	577	-	5
4.4	CO ₂ , feucht	3	30	14,9E-4	623	-	5
5	CO ₂ , feucht	3	40	17,8E-4	744	-	5
6.1	CO ₂ , feucht	3	30	15,4E-4	644	-	12
6.2	CO ₂ , feucht	3	40	19,6E-4	820	-	12
7.1	CO ₂ , feucht	3	40	09,3E-4	389	-	16
7.2	CO ₂ , feucht	3	40	25,0E-4	1046	-	16
8	CO ₂ , feucht	3	50	19,9E-4	832	-	17
9	CO ₂ , feucht	3	20	05,9E-4	247	-	20
10.1	CO ₂ , feucht	3	50	09,6E-4	401	-	20
10.2	CO ₂ , feucht	3	60	23,1E-4	966	-	20
10.3	CO ₂ , feucht	3	70	27,9E-4	1167	-	20
10.4	CO ₂ , feucht	3	80	30,8E-4	1288	-	20
11.1	CO ₂ , feucht	3	20	08,9E-4	372	3,4E-11	21
11.2	CO ₂ , feucht	3	60	28,8E-4	1204	-	21
11.3	CO ₂ , feucht	3	70	33,6E-4	1405	-	21
11.4	CO ₂ , feucht	3	80	33,6E-4	1405	-	21
12.1	H ₂ , feucht	3	30	03,0E-4	125	8,1E-10	22
12.2	H ₂ , feucht	3	40	04,6E-4	192	-	22
12.3	H ₂ , feucht	3	50	05,5E-4	230	-	22
12.4	H ₂ , feucht	3	60	06,1E-4	255	-	22
13	N ₂ , feucht	3	60	08,2E-5	34	-	23
14.1	H ₂ , feucht	3	60	07,2E-4	301	-	24
14.2	H ₂ , feucht	3	70	06,5E-4	272	-	24
14.3	H ₂ , feucht	3	80	17,3E-4	724	-	24
15	CO ₂ , trocken	3	30	0,8-3E-5	2-7,4	-	26
16.1	CO ₂ , trocken	3	40	02,3E-4	96	-	28
16.2	CO ₂ , trocken	3	50	02,6E-4	109	-	28
18.4	H ₂ , trocken	3	60	04,5E-4	188	-	35
19.1	H ₂ , trocken	3	30	02,1E-4	88	-	40
19.2	H ₂ , trocken	3	70	06,6E-4	276	-	40
19.3	H ₂ , trocken	3	80	08,3E-4	347	-	40

Nr	Gas	p(Feed)/ ca. bar	T/ °C	P/ Nm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	P/ barrer	D _L / m ² ·s ⁻¹	Betriebszeit/ Tage
20.1	CO ₂ , feucht	3	30	01,6E-4	67	-	41
20.2	CO ₂ , feucht	1	30	02,9E-4	121	-	41
20.3	CO ₂ , feucht	1	40	03,4E-4	142	-	41
20.4	CO ₂ , feucht	1	50	03,8E-4	159	-	41
21.1	CO ₂ , feucht	1	50	05,6E-4	234	-	42
21.2	CO ₂ , feucht	1	60	05,1E-4	213	-	42
21.3	CO ₂ , feucht	1	70	04,2E-4	176	-	42
21.4	CO ₂ , feucht	1	80	16,7E-4	698	-	42
22.1	CO ₂ , feucht	10	30	02,2E-4	92	2,8E-11	43
22.2	CO ₂ , feucht	10	30	04,5E-4	188	-	43
22.3	CO ₂ , feucht	10	40	05,7E-4	238	-	43
23.1	CO ₂ , feucht	10	40	03,6E-4	151	2,5E-11	54
23.2	CO ₂ , feucht	10	50	05,0E-4	209	-	54
23.3	CO ₂ , feucht	10	60	04,9E-4	205	-	54
23.4	CO ₂ , feucht	10	70	04,1E-4	171	-	54
23.5	CO ₂ , feucht	10	80	04,0E-4	167	-	54
24.1	H ₂ , feucht	3	30	03,6E-4	151	3,9E-10	56
24.2	H ₂ , feucht	10	30	03,8E-4	159	-	56
24.3	H ₂ , feucht	10	40	05,5E-4	230	-	56
24.4	H ₂ , feucht	10	50	08,1E-4	339	-	56

Tabelle 26: Ergebnisse Permeationsmessungen Nafion-EDAH⁺.

10.6.2 Permeationsmessungen Membran C3

Nr	Gas	p(Feed)/ ca. bar	T/ °C	P/ Nm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	P/ barrer	D _L / m ² ·s ⁻¹	Betriebszeit/ Tage
25	N ₂ , feucht	2,0	21	-	-	-	0
26.1	CO ₂ , feucht	3	30	20,9 E-4	187,9	2,27E-11	1
26.2	CO ₂ , feucht	3	30	23,9 E-4	214,9	-	1
26.3	CO ₂ , feucht	3	30	25,1 E-4	225,7	-	1
27.1	CO ₂ , feucht	3	30	17,9 E-4	161,0	-	4
27.2	CO ₂ , feucht	3	30	19,0 E-4	170,8	-	4
27.3	CO ₂ , feucht	3	30	18,6 E-4	167,2	-	4
28.1	H ₂ , feucht	3	30	01,98E-4	17,8	-	7
28.2	H ₂ , feucht	3	30	01,99E-4	17,9	-	7
28.3	H ₂ , feucht	3	30	02,08E-4	18,7	-	7
28.4	H ₂ , feucht	3	30	02,07E-4	18,6	-	7
29.1	CH ₄ , feucht	3	30	00,80E-4	7,2	-	8
29.2	CH ₄ , feucht	3	30	00,76E-4	6,8	-	8
30.1	CO ₂ , feucht	3	30	14,7 E-4	132,2	-	12
30.2	CO ₂ , feucht	3	30	15,2 E-4	136,7	-	12
31.1	He, feucht	3	30	01,95E-4	17,5	-	15
31.2	He, feucht	3	30	01,93E-4	17,4	-	15
31.3	He, feucht	3	30	01,84E-4	16,5	-	12

Tabelle 27: Ergebnisse von Permeationsmessungen Membran C3.

10.6.3 Permeationsmessungen Membran C1

Nr	Gas	p(Feed)/ ca. bar	T/ °C	P/ Nm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	P/ barrer	D _L / m ² ·s ⁻¹	Betriebszeit/ Tage
32.1	CO ₂ , feucht	3	30	66 E-4	759,1	7,2E -11	0
32.2	CO ₂ , feucht	3	30	64,2 E-4	738,4	-	0
32.3	CO ₂ , feucht	3	30	63,5 E-4	730,3	-	1
33.1	CO ₂ , feucht	3	30	63 E-4	724,6	-	1
33.2	CO ₂ , feucht	3	30	61,5 E-4	707,3	-	1
33.3	CO ₂ , feucht	3	30	61,5 E-4	707,3	-	1
33.4	CO ₂ , feucht	3	30	61,5 E-4	707,3	-	1
34.1	H ₂ , feucht	3	30	13,4 E-4	154,1	-	2
34.2	H ₂ , feucht	3	30	13,4 E-4	154,1	-	2
35.1	CH ₄ , feucht	3	30	04,43 E-4	50,9	-	3
35.2	CH ₄ , feucht	3	30	04,46 E-4	51,3	-	3
35.3	CH ₄ , feucht	3	30	04,37 E-4	50,3	-	3
35.4	CH ₄ , feucht	3	30	04,44 E-4	51,1	-	3
36.1	N ₂ , feucht	3	30	01,20 E-4	13,8	-	8
36.2	N ₂ , feucht	3	30	01,08 E-4	12,4	-	8
36.3	N ₂ , feucht	3	30	01,07 E-4	12,3	-	8
36.4	N ₂ , feucht	3	30	01,05 E-4	12,1	-	8
36.5	N ₂ , feucht	3	30	01,08 E-4	12,4	-	8
37.1	He, feucht	3	30	04,21 E-4	48,4	-	9
37.2	He, feucht	3	30	04,36 E-4	50,1	-	9
37.3	He, feucht	3	30	04,33 E-4	49,8	-	9
38.1	CO ₂ , feucht	3	30	35-25 E-4	402-287	-	12
38.2	CO ₂ , feucht	3	30	43-32 E-4	494-368	-	12
38.3	CO ₂ , feucht	3	30	58-42 E-4	667-483	-	12
39.1	CO ₂ , feucht	3	30	42-38 E-4	483-437	-	15
39.2	O ₂ , feucht	3	30	02,33 E-4	26,8	-	15
39.3	O ₂ , feucht	3	30	02,25 E-4	25,9	-	15
39.4	O ₂ , feucht	3	30	01,99 E-4	22,9	-	15
40.1	N ₂ , feucht	3	30	00,96 E-4	11,0	-	16
40.2	H ₂ , feucht	3	30	04,21 E-4	48,4	-	16
40.3	H ₂ , feucht	3	30	04,24 E-4	48,8	-	16
41.1	CO ₂ , feucht	3	30	19,8 E-4	227,7	-	19
41.2	CO ₂ , feucht	3	30	21,4 E-4	246,1	-	19
41.3	CO ₂ , feucht	3	30	21,4 E-4	246,1	-	19
42.1	CO ₂ , feucht	3	30	83,1 E-4	955,7	-	30
42.2	CO ₂ , feucht	1	30	82,0 E-4	943,1	-	30
42.3	CO ₂ , feucht	1	30	80,9 E-4	930,4	-	30
43.1	CO ₂ , feucht	1	30	81,2 E-4	933,9	-	33
43.2	H ₂ , feucht	1	30	03,33 E-4	38,3	-	33
43.3	H ₂ , feucht	1	30	03,19 E-4	36,7	-	33
44.1	CO ₂ , feucht	1	30	77,2 E-4	887,9	-	36
44.2	CO ₂ , feucht	3	30	79,8 E-4	917,8	-	36
44.3	CO ₂ , feucht	10	30	79,4 E-4	913,2	-	36
44.4	CO ₂ , feucht	10	30	85,2 E-4	979,9	-	36
45.2	H ₂ , feucht	3	30	15,4 E-4	177,1	-	37
45.3	H ₂ , feucht	10	30	15 E-4	172,5	-	37
45.4	CO ₂ +H ₂ , feucht	1	30	25,4 E-4	292,1	-	37
46.1	CO ₂ +H ₂ , feucht	0,5	30	20-30 E-4	230-345	-	40
46.2	CO ₂ +H ₂ , feucht	1	30	20-35 E-4	230-402	-	40
46.3	H ₂ , feucht	1	30	15,8 E-4	181,7	-	40

Tabelle 28: Ergebnisse von Permeationsmessungen Membran C1.

Bemerkungen: Nr 38.1-38.3 ohne Feedüberströmung, Nr 41.2-41.3-Sättiger 50 °C, Nr 45.4-46.2 CO₂/H₂ 1:1 Volumen, Nr 47 Sättiger 30 °C.

10.6.4 Permeationsmessungen Membran H3

Probe	c(CO ₂)/	c(H ₂)/	Prüf- summe alle Gase/	Prüfsumme CO ₂ +H ₂ /	Feeddruck/	Permeatdruck bei Probenahme/	Trenn- faktor
Nr	%	%	%	%	bar	bar	α
AK29F	42,76	57,24	95,54	89,65	1	-0,7	
AK30P	80,59	19,41	93,37	8,33	"	"	5,56
AK31F	30,13	69,87	95,00	78,96	1	-0,4	
AK32P	80,17	19,83	93,95	15,15	"	"	9,37
AK33P	80,56	19,44	98,14	90,02	2,8	0,5	8,29
AK34P	60,52	39,48	99,00	98,47	14,2	9,1	
AK35F	51,67	48,33	99,48	93,75	"	"	1,43
AK36P	74,72	25,28	99,28	98,01	5,8	1,8	3,50
AK37F	45,79	54,21	98,01	91,53	"	"	
AK38P	69,59	30,41	97,88	96,40	10	2,4	2,31
AK39F	49,72	50,28	98,70	97,34	"	"	
AK40P	77,32	22,68	96,72	95,37	15,2	0,8	2,55
AK41F	57,19	42,81	98,36	97,02	"	"	
AK42P	62,44	37,56	98,00	96,96	20	7,3	2,31
AK43F	41,82	58,18	97,45	96,54	"	"	
AK44P	65,27	34,73	96,27	90,20	16,7	1,0	2,61
AK45P	61,74	38,26	96,31	95,43	18,5	2,3	2,25

Tabelle 29: Permeationsmessungen mit Gasgemischen Membran H3, Messung 34/35 fällt aus der Reihe, da nach mehrtägigem Stehenlassen ohne Überströmung ermittelt.

Nr	Gas	p(Feed)/ ca. bar	T/ °C	P/ Nm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	P/ barrer	Betriebszeit/ Tage
48.1	CO ₂ , feucht	1	30	7,5-12 E-4	313-501	21
48.2	CO ₂ , feucht	1	30	12-18 E-4	501-752	21
48.3	CO ₂ , feucht	1	30	20,4 E-4	853	21
49.1	CO ₂ , feucht	0,7	30	7,70 E-4	322	29
49.2	CO ₂ , feucht	0,7	30	17,2 E-4	719	29
49.3	H ₂ , feucht	1,2	30	3,16 E-4	132	29
49.4	H ₂ , feucht	1,2	30	3,20 E-4	134	29

Tabelle 30: Permeationsmessungen mit Druckanstiegsmethode Membran H3, Einzelgase, Permeatdruck bei Meßstart 49.1: 0,35 bar, ansonsten -1,0 bar.

10.6.5 Permeationsmessungen Membran C4

Nr	Permeat(P)/Retentat(R) %			Flüsse/ Nml·min ⁻¹		Druck/ bar		Permeabilität/ barrer		α (CO ₂ /H ₂)	T/ °C
	CO ₂	H ₂	Ar	Feed	Permeat	Feed	Permeat	CO ₂	H ₂		
R71	49,50	50,15	0,35	6,12	49,96	30	29	-	-	2,9	30
P72	10,67	4,04	85,29	6,12	49,96	30	29	64	22	-	30
R73	49,39	50,21	0,40	6,12	49,96	30	29	-	-	3,3	30
P74	10,63	3,54	85,82	6,12	49,96	30	29	63	19	-	30
R75	56,13	43,43	0,44	6,12	49,96	30	29	-	-	2,4	30
P76	10,56	3,62	85,81	6,12	49,96	30	29	55	23	-	30
R77	48,62	50,63	0,75	6,12	49,96	30	29	-	-	3,1	30
P78	10,17	3,71	86,12	6,12	49,96	30	29	61	20	-	30
R79	47,13	52,57	0,30	6,12	49,96	30	29	-	-	3,1	30
P80	9,78	3,77	86,45	6,12	49,96	30	29	61	20	-	30
R81	48,37	51,28	0,35	6,12	49,96	30	29	-	-	2,7	30
P82	9,79	4,14	86,08	6,12	49,96	30	29	59	22	-	30
R83	49,91	49,70	0,40	6,12	49,96	30	29	-	-	2,7	30
P84	9,64	3,80	86,57	6,12	49,96	30	29	56	21	-	30
R85	47,75	51,63	0,62	6,12	49,96	30	29	-	-	2,9	30
P86	9,64	3,87	86,49	6,12	49,96	30	29	59	21	-	30
R87	47,42	51,41	1,16	6,12	49,96	30	29	-	-	2,9	30
P88	9,73	3,93	86,34	6,12	49,96	30	29	60	21	-	30
R89	47,23	52,39	0,38	6,12	49,96	30	29	-	-	3,0	30
P90	9,93	3,91	86,16	6,12	49,96	30	29	62	20	-	30
R91	46,70	52,95	0,35	6,12	49,96	30	29	-	-	3,2	30
P92	9,80	3,77	86,43	6,12	49,96	30	29	62	19	-	30
R93	46,84	52,56	0,59	6,12	49,96	30	29	-	-	2,9	30
P94	9,75	4,09	86,17	6,12	49,96	30	29	61	21	-	30
R95	45,83	53,40	0,77	6,12	49,96	30	29	-	-	3,3	30
P96	9,60	3,70	86,70	6,12	49,96	30	29	62	19	-	30
R97	47,71	51,9543	0,34	6,12	49,96	30	29	-	-	3,4	23,9
P98	9,78	3,32737	86,90	6,12	49,96	30	29	60	17	-	23,9
R99	48,59	50,7252	0,68	6,12	49,96	30	29	-	-	3,8	59,2
P100	10,38	3,10902	86,51	6,12	49,96	30	29	63	17	-	59,2
R101	47,38	51,8274	0,79	6,12	49,96	30	29	-	-	2,5	59,2
P102	9,67	4,4161	85,91	6,12	49,96	30	29	60	23	2,3	59,2
P103	10,90	5,29269	83,80	6,12	49,96	30	29	67	29	-	59,2
R104	48,16	51,2885	0,55	6,12	49,96	30	29	-	-	2,3	59,2
P105	11,43	5,65926	82,91	6,12	49,96	30	29	71	31	-	59,2

Tabelle 31: Ausschnitt Ergebnisse von Permeationsmessungen mit Gasgemischen Membran C4.

10.6.6 Permeationsmessungen PDMS-Laminat

Nr	T/ °C			Mittelwert Meßwerte Permeabilität/ Standardabweichung (SD)/ barrer					
	Zelle	Feed-Sättiger	Ar-Sättiger	CO ₂	SD	H ₂	SD	Ar	SD
1-H2	9,8	13	25	2139	20	534	94	282	6
2-H2	30	30	25	2226	115	674	6	302	14
3-H2	50	50	25	2379	0	976	0	446	0
4-H2	70	70	25	2930	117	1594	138	583	32

Tabelle 32: Ergebnisse von Permeationsmessungen Laminat PDMS+ Typ H2, CO₂:H₂ 1:1 bezüglich Volumen, Feeddruck 5 bar, 1 bar Druckdifferenz, Membrandicke 70 µm IT, 450 µm PDMS auf PAN-Sublayer.

Nr	T/ °C			Mittelwert Meßwerte Permeabilität/ Standardabweichung/ barrer					
	Zelle	Feed-Sättiger	Ar-Sättiger	CO ₂	SD	H ₂	SD	Ar	SD
1-PDMS	30	30	25	2695	38	874	38	401	18
2-PDMS	13	10	25	2668	38	668	61	303	5
3-PDMS	10	30	25	2624	48	663	56	300	33
4-PDMS	10	50	25	2721	89	742	167	397	38
5-PDMS	10	70	25	2871	25	641	20	349	17
6-PDMS	10	50	25	2964	102	761	11	424	2
7-PDMS	10	50	25	2509	0	619	0	398	0
8-PDMS	10	50	50	2390	22	608	29	368	39
9-PDMS	50	50	50	2671	42	1255	72	444	19
10-PDMS	40	40	25	2680	105	1118	47	452	73

Tabelle 33: Permeationsmessung PDMS, CO₂:H₂ 1:1 (Messung 10-PDMS: 8:2) bezüglich Volumen, Feeddruck 5 bar, 1 bar Druckdifferenz, Membrandicke 450 µm PDMS auf PAN-Sublayer.

Nr	T/ °C			Mittelwert Meßwerte Permeabilität/ Standardabweichung/ barrer					
	Zelle	Feed-Sättiger	Ar-Sättiger	CO ₂	SD	H ₂	SD	Ar	SD
11-PDMS	10	12	25	1374	130	488	90	134	1
12-PDMS	40	40	25	1466	311	747	161	179	3
13-PDMS	50	50	25	1393	18	727	63	211	6
14-PDMS	10	12	25	1363	0	390	0	127	0

Tabelle 34: Permeationsmessung PDMS, CO₂:H₂ 8:2 bezüglich Volumen, Feeddruck 30 bar, 1 bar Druckdifferenz, Membrandicke 450 µm PDMS auf PAN-Sublayer.

10.6.7 Widerstandsmessungen

Gegenion/ Elektrolyt	Membran	H1	C1	H2	C2	C3	C4
	Dicke/ μm	74,8	44	78,8	53	47,4	33,6
	IEC/meq·g ⁻¹	0,55	0,43	2,26	1,45	0,34	0,6
	wc/%	84	30	289	210	42	36
	c/mol·l ⁻¹	0,30	0,33	0,58	0,47	0,24	0,44
Cl ⁻ /H ₂ Odest.	R/kOhm	13,1	15	4,01	5,69	36	23,6
Cl ⁻ /0,1 m KCl		11,6	10,58	5,33	7,41	35,8	22,8
Cl ⁻ /0,1 m HCl		7,97	1,96	0,243	0,673	8,69	7,59
CO ₃ ²⁻ /0,1 m K ₂ CO ₃		14	22	5,22	10,94	27,63	35,3
HCO ₃ ⁻ /0,1 m NaHCO ₃		12	12,9	4,03	7,81	34,2	23,8
CH ₃ COO ⁻ /0,1m NaCH ₃ COO ⁻		10,29	15,28	4,93	7,4	22	25,4

Tabelle 35: Ergebnisse der Widerstandsmessung von Membranproben.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbereich Luft: S. 17, Frankfurt, Fonds der Chem. Industrie, 1987.
- [2] R. Rautenbach, A. Struck: Entwicklungspotential der Gaspermeation für die Abtrennung von CO₂ aus Abluft, Aachener Membran Kolloquium, 1995.
- [3] RITE(Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Kyoto, Japan): Institutsbroschüre, persönliche Mitteilung Herr Shingo Kazama.
- [4] B.D. Bhide, S.A. Stern: Membrane Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas, Journal of Membrane Science, 81 (1993), S. 239-252.
- [5] Solarer Wasserstoff: ein möglicher Energieträger der Zukunft, Broschüre zur Ausstellung der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) und des Wirtschaftsministeriums des Landes Baden-Württemberg, 5. Auflage.
- [6] J. Friedrich, R. Berretta: Brennstoffzellen Elektro-Fahrzeuge in Erprobung, Tagungsband II, S. 161, DECHEMA Jahrestagung 27 - 29. April 1999, Fachtreffen Brennstoffzellen, Wiesbaden.
- [7] K. Lasch, J. Scherer, V. Gogel, L. Jörisen, J. Garche: Materialaspekte der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, Tagungsband II, S. 182, Dechema Jahrestagung 27-29. April 1999, Fachtreffen Brennstoffzellen, Wiesbaden.
- [8] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 12, S. 128, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 4. Auflage.
- [9] P.H.M. Feron, A.E. Jansen, R. Klaassen: Membrane Technology in Carbon Dioxide Removal, Energy Convers. Mgmt. , 33 (1992), No. 5-8, S. 421-428.
- [10] J.P. Daum: Determining the Costs of Hydrogen, Inform, 4(1993), No .12, S. 1394-1399.
- [11] Persönliche Mitteilung, Klaus Giessler, Leiter Gastrennung, Firma Carbo Tech.
- [12] UBE CO₂ Separation Membrane, Firmenprospekt UBE Industries, LTD, Tokyo, Japan, 1995.
- [13] J.M.S. Henis, M.K. Tripodi: Multicomponent Membranes for Gas Separation, U.S. Patent 4,230,463, (1980).
- [14] J.M.S. Henis, K. Tripodi: Composite Hollow Fibre Membranes for Gas Separation: the Resistance Model Approach, Journal of Membrane Science, 8 (1981), S. 233-246.

-
- [15] E. Piskin: Synthetic Polymeric Membranes: Separation via Membranes, NATO ASI Ser., Ser. E (Polym. Biomater.), 106 (1986), S. 110-35.
- [16] H.K. Lonsdale: The Growth of Membrane Technology, Journal of Membrane Science, 10 (1982), S. 107.
- [17] D. Paul: Polymermembranen für die Stofftrennung, Chemie in unserer Zeit, 32 (1998), Nr. 4, S. 197-205.
- [18] G.v. Sengbusch: Future of Membranes, Technological and Economical Aspects, Vortrag: Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen Sept. 1994.
- [19] R. Rautenbach, A. Struck: Comparison of different Membrane Gas Separation Processes, Proceedings of ICOM '96, Yokohama, Japan, 1996, S-4-2-3, S. 292.
- [20] V.T. Stannett, W.J. Koros, D.R. Paul, H.K. Lonsdale, R.W. Baker: Recent Advances in Membrane Science and Technology, S. 69-121.
- [21] S.A. Stern: Polymers for Gas Separation: the next Decade, Journal of Membrane Science 94 (1994), S. 1-65.
- [22] P. H. Pfromm, I. Pinnau, W.J. Koros: Gas Transport through Integral-Asymmetric Membranes: a Comparison to isotropic Film Transport Properties, Journal of applied polymer science, 48 (1993), S. 2161-2171.
- [23] E. Staube: Membranen und Membranprozesse, Kap. 9 , Gasseparation, S. 269-311, VCH, Weinheim, 1992. A: S.296; B: S.283; C: S.295
- [24] S. Egli, A. Ruf, A. Buck: Gastrennung mittels Membranen, Swiss Chem, 6, (1984), Nr. 9, S. 89-126.
- [25] M. Mulder: Energy Requirements in Membrane Separation Processes, Membrane Processes in Separation and Purification, S. 445-475, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [26] H. Matsumoto et al.: Fundamental Study on CO₂ Removal from the Flue Gas of Thermal Power Plant by Hollow Fibre Gas-Liquid Contactor, Carbene dioxide chemistry, Env. Issues, The Royal Soc. of Chem., Stockholm (1994), S. 270-281.
- [27] M. Suzuki: Fundamental Studies for Development of Energy efficient and high Capacity Adsorptive Separation Processes for CO₂ Recovery from Stack Gas, <http://www.rite.or.jp>.
- [28] K. Takada, H. Matsuaya, T. Masuda, T. Higashimura: Gas Permeability of Polyacetylenes carrying Substituents, Journal of Applied Polymer Science, 30 (1985), S. 1605-1616.

-
- [29] Proceedings of the ICOM ' 93 Post-Conference Workshop, 1st GKSS Workshop on Membrane Formation, September 6-7, 1993.
- [30] Y. Ichiraku; S.A. Stern, T. Nakagawa: An Investigation of the high Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of Membrane Science*, 34 (1987), S. 5-18.
- [31] N.N. Dutta, S. Baruah, G.S. Patil: Gas separation using Liquid Membrane: Technological Perspectives, *Chemical engineering world*, 27 (1992), 5 , S. 73-81.
- [32] S. Saha, A. Chakma: Selective Separation from CO₂/C₂H₆ Mixtures by immobilized Diethanolamine/PEG membranes, *Journal of Membrane Science*, 98 (1995), S. 157-171.
- [33] R. Quinn, D.V. Laciak: Polyelectrolyte Membranes for acid Gas Separations, *Journal of Membrane Science*, 131 (1997), S. 49-60
- [34] O.H. LeBlanc, Jr., W.J. Ward, S.L. Matson, S.G. Kimura: Facilitated Transport in Ion Exchange Membranes, *Journal of Membrane Science*, 6 (1980), S. 339-343.
- [35] J.D. Way, R.D. Noble, D.L. Reed, G.M. Ginley: Facilitated Transport of CO₂ in Ion Exchange Membranes, *AIChE Journal*, 33 (1987) , No. 3, S. 480-487.
- [36] J.D. Way: Facilitated Transport of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide in Ion Exchange Membranes, *Dissertation Abstracts International*, Vol 47, No. 9, March (1987), 3878 B Order DA 8700398.
- [37] T. Yamaguchi, L.M. Boetje, C.A. Koval, R.D. Noble, C. N. Bowman: Transport Properties of Carbon Dioxide through Amine functionalized Carrier Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995), S. 4071-4077.
- [38] D. Langevin, M. Pinoche, E. Selegny, M. Metayer, R. Roux: CO₂ facilitated Transport through functionalized Cation Exchange Membranes, *Journal of Membrane Science*, 82 (1993), S. 51-63.
- [39] H. Matsuyama, M. Teramoto, K. Iwai: Development of a new functional Cation Exchange Membrane and its Application to facilitated Transport of CO₂, *Journal of Membrane Science*, 93 (1994), S. 237-244.
- [40] H. Matsuyama, M. Teramoto, H. Skakura, K. Iwai: Facilitated Transport of CO₂ through various Ion Exchange Membranes prepared by Plasma Graft Polymerization, *Journal of Membrane Science*, 117 (1996), S. 251-260.

-
- [41] M. Yoshikawa, T. Ezaki, K. Sanui, N. Ogata: Selective Permeation of Carbon Dioxide through synthetic Polymer Membranes having Pyridine Moiety as a fixed Carrier, *Journal of applied Polymer Science*, 35 (1988), S. 145-154.
- [42] H. Matsuyama, M. Teramoto, H. Sakakura: Selective Permeation of CO₂ through Poly(2-(N,N-dimethyl)aminoethylmethacrylate) Membrane prepared by Plasma-graft Polymerisation Technique, *Journal of Membrane Science*, 114 (1996), S. 193-200.
- [43] H. Matsuyama, K. Hirai, M. Teramoto: Selective Permeation of Carbon Dioxide through Plasma polymerised Membrane from Diisopropylamine, *Journal of Membrane Science*, 92 (1994), S. 257-265.
- [44] K. Okamoto, N. Yasugi, T. Kawabata, K. Tanaka, H. Kita: Amine-modified Polyimide Membranes for CO₂/N₂ Gas Separation, *Proceedings of ICOM 1996*, August 1996, Yokohama Japan, S-4-3-1, S. 302-303.
- [45] M. Yoshikawa, K. Fujimoto, H. Kinugawa, T. Kitao, N. Ogata, *Chem.Let.*, (1994), S. 243-246.
- [46] M. Yoshikawa, K. Fujimoto, H. Kinugawa, T. Kitao, Y. Kamiya, N. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58 (1995), S. 1771-1778.
- [47] M. Ballhorn, K. Jakoby, K.-V. Peinemann, H. Höcker: Investigation on fixed site Carrier Membranes for Carbon Dioxide Separation from Gas Streams, *Proceedings of Euromembrane 1999*, Leuven, Belgium PJ-08, S. 420.
- [48] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Polyelectrolytes, Vol. 18, S. 495, (1982).
- [49] US 5336298: Polyelectrolyte Membranes for the Separation of acid Gases.
- [50] EP 94305935.2: Membrane for the Separation of Carbon Dioxide.
- [51] Chemical approach for CO₂-Fixation and Utilization, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Tokyo, Japan, 1999.
- [52] Y. Hirayama, N. Tanihara, Y. Kuski, H. Mano, K. Haraya, M. Sato: Plasma polymerised Membranes for Carbon Dioxide Separation, *Proceedings of ICOM 1996*, P-4-1-5, S. 322-23.
- [53] K. Okamoto et al., *Macromol.*, 28 (1995), S. 6950.

-
- [54] Y. Kase, N. Tanihara, Y. Hirayama, Y. Kusuki, K. Haraya, C. Kamizawa: Permeation Properties of CO₂ and N₂ through ultrathin crosslinked Films containing Poly(ethylene oxide), Proceedings of Euromembrane 1999, Leuven, Belgium PL-03, S. 475.
- [55] W.J. Koros, G.K. Fleming: Membrane based Gas Separation, Journal of Membrane Science, 83 (1993), S. 1-80.
- [56] UBE Gas Separation System by Polyimide Membrane, Firmenprospekt UBE Industries, LTD, Tokyo, Japan 1994.
- [57] G. Härtl, F. Rompf, T. Püschel: Separation of CO₂/H₂ Gas Mixture under High Pressure with Polyethylene Terephthalate Membranes, Journal of Membrane Science, 113 (1996), S. 115-120.
- [58] G. Härtl, F. Rompf: Trennung eines Kohlendioxid/Wasserstoff-Gasgemisches unter hohen Drücken mit polymeren Membranmaterialien, Chemie Ingenieur Technik, 69 (1997), 4, S. 506-510.
- [59] L. Sartorelli, W. Kulcke, G. Brunner: Basic Investigation of the Capacities for organic and composite Membranes for Separations in supercritical Carbon Dioxide, Proceedings of Euromembrane 1999, Leuven, Belgium, Lectures B-10.
- [60] Research and development of high temperature CO₂-Separation and Utilization technology, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Tokyo, Japan, 1996.
- [61] Y. Sasuda, Y. Izaki, M. Moritsuka: Preparation and Evaluation of H₂-Permselective Ceramic Membrane for High Temperature Gas Separation, Proceedings of Euromembrane 1997, Twente, Netherlands, S. 79.
- [62] J.D. Way, R.D. Noble, L.A. Powers: Gas Separation using Ion Exchange Membranes, Final Report DOE/MC/21271-2341, Unites States Department of Energy, Mai 1986.
- [63] Firmenprospekt Carbon Membranes Ltd., 1998, D.N. Arava, Israel.
- [64] T. Graham, Trans. R. Soc. (London), 153 (1863), S. 385.
- [65] M.B. Rao, S. Sircar: Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by selective Surface Flow, Journal of Membrane Science, 85 (1993), S. 253-264.
- [66] F.M. Plathe: Permeation of Polymers - a computational Approach, Acta Polymer, 45 (1994), S. 259-293.

-
- [67] E. Staube: Membranen und Membranprozesse, Kap. 9 , Gasseparation, S. 269-311, VCH, Weinheim, 1992.
- [68] L.M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C; F. Tien: High Performance Polymers for Membrane Separation, Polymer, 35 (1994), 23, S. 4970-8.
- [69] B. Alberts: Molekularbiologie der Zelle, S.571, 1. Aufl. , Weinheim, VCH, 1986.
- [70] T. Enns: Facilitation by Carbonic Anhydrase of Carbon Dioxide Transport, Science, 155 (1967), S. 44-47.
- [71] J. E. Huheey: Anorganische Chemie, S.973, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988.
- [72] J.H. Meldon, K.A. Smith, C.K. Colton: The Effect of weak Acids upon the Transport of Carbon Dioxide in alkaline Solutions, Chemical Engineering Science, 32(1977), S. 939-950.
- [73] W.J. Ward, W.L.Robb: Science, 156 (1967),S. 1481.
- [74] N.C. Otto, J.A. Quinn: The facilitated Transport of Carbon Dioxide through Bicarbonate Solutions, Chemical Engineering Science, 26 (1971), S. 949-961.
- [75] S.R. Suchdeo, J.S. Schultz: The Permeability of Gases through reacting Solutions: the Carbon Dioxide - Bicarbonate Membrane System, Chemical Engineering Science, 29 (1974), S. 13-23.
- [76] T.L. Donaldson, Y.N. Nguyen: Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in aqueous Amine Membranes, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19 (1980), S. 260-266.
- [77] T. Yamaguchi, C.A. Koval, R.D. Noble, C.N. Bowman: Transport Mechanism of Carbon Dioxide through perfluorosulfonate Ionomer Membranes containing an Amine Carrier, Chemical Engineering Science, 51 (1996), 21, S. 4781-4789.
- [78] M. Ballhorn: Entwicklung von Carriermembranen zur selektiven Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen, Diskussionsbeitrag zum 1. Treffen Network Young Membrains, 15-16.Juli 1999, IVT, Aachen.
- [79] M. Métayer, D. Langevin, B. El Mahi, M. Pinoche: Facilitated Extraction and facilitated Transport of nonionic Permeants through Ion Exchange Membranes: Influence of the Stability of the Permeant/Carrier Complexes, Journal of Membrane Science, 61 (1991), S. 191-213.
- [80] R.D. Noble: Generalized microscopic Mechanism of Facilitated Transport in fixed site Carrier Membranes, Journal of Membrane Science, 75 (1992), S. 121-129.

-
- [81] J.B. Garcia, G. Ruiz-Ibanez, A. Bidarian, O.C. Sandall: Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Triethylamin in aqueous Solutions, *Chemical Engineering Science*, 45 (1990), 12, S. 3407-3415.
- [82] E.B. Rinker, S.S. Ashour, O.C. Sandall: Kinetics and Modelling of Carbon Dioxide Absorption into aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamin, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995) 5, S. 755-768.
- [83] D.M. Himmelblau: Diffusion of dissolved Gases in Liquids, *Chem. Rev.*, 64 (1964), S. 527-550.
- [84] P. Altmeier, A. Konrad: New Anion Exchange Membranes for the Electrodialysis of Acids, *Proceedings of the International Congress of Membranes*, Yokohama, 1996.
- [85] A. Schumpe: The Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993), S. 153-158.
- [86] P. Meares: Coupling of Ion and Water Fluxes in Synthetic Membranes, *Journal of Membrane Science*, 8 (1981), S. 295-307.
- [87] F. Helfferich: Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
- [88] P. Altmeier: Untersuchungen zum Protonentransport in Anionenaustauschermembranen, Diplomarbeit FB Physikalische Chemie, Universität Saarbrücken, Januar 1995.
- [89] P. Pinacci, P. Barbieri, S. Rondinini und G. Cirillo: *Proceedings of the 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry*, Tübingen, 1994, S. 423-425.
- [90] G. Pourcelly, M. Boudet-Dumy, A. Lindheimer und C. Gavach, *Desalination*, 80 (1991), S. 193-209.
- [91] H. Willersinn: *Angewandte makromolekulare Chemie*, Vorlesung Universität Kaiserslautern, 1992.
- [92] N. Katsumori: Preparation of charged Ultrafiltration Membrane using Polyetherketones as membrane materials, *Membrane*, 17 (1992), 2, S. 85-90.
- [93] A. Echte: *Handbuch der technischen Polymerchemie*, S. 472, Weinheim, VCH, 1993.
- [94] *Polymer Handbook*, VII/384, John Wiley & Sons, 3rd edition, 1989.
- [95] Sulzer Chemtech (ehemals GFT), D-66540 Neunkirchen, Prospektmaterial.

-
- [96] Porous anion-exchange resin, Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5811,046[8311,046], CA 98:199187t.
- [97] H. Staudinger: Zur Konstitutionsaufklärung makromolekularer Kunststoffe, *Angewandte Chemie*, 64 (1952), 6, S. 149-176.
- [98] P. J. Flory: Intramolecular Reaction between Neighboring Substituents of Vinyl Polymers, *JACS*, Vol. 61 (1939), S. 1518-1521.
- [99] P. Altmeier: Stark basische Anionenaustauschermembran und Verfahren zu deren Herstellung, PCT WO 95/06083.
- [100] P. Altmeier: Struktur und Eigenschaften von Anionenaustauschermembranen basierend auf aliphatischen Polyethern, Dissertation Universität Saarbrücken, Dezember 1999.
- [101] M. Schossig Tiedemann, K.V. Peinemann: Permeability Determination of binary Gas Mixtures by Pressure Increase Measurements, Poster presentation, ICOM '93, 30.8-3.9.1993, Heidelberg.
- [102] R. Ash, R.M. Barrer: Apparatus and Method for measuring Sorption and Desorption Time Lags in Transport through Membranes, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, 11 (1978), S. 262-264.
- [103] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, S. 51, Clarendon Press, Oxford, Second Edition.
- [104] N. Brink: Untersuchungen zur Gastrennung mit porösen Membranen, *Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik*, Nr. 209, Düsseldorf, 1990.
- [105] P. Meares: *Ion Exchange Membranes*, Ch. 1, S. 16, Flett, Douglas, S. Harwood, Chichester, UK, 1983.
- [106] F. Helfferich: *Ionenaustauscher*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
- [107] T. Yamaguchi, H. Kurtia, S. Nakao: Transport Mechanism of aromatic Vapor through Silver Salt Carrier/Polymer blend Membrane and its humidity Effect, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999), S. 1831-1835.
- [108] J.J. Pelligrino, R. Nassimbene, M. Ko, R.D. Noble: Gas Separation using Ion Exchange Membranes for producing Hydrogen from Synthesis Gas, *Proceedings of the 9th Gasification and Gas Stream cleanup Systems Contractors Review Meeting*, 27.-29.6.1989, Morgantown, W. Va., S. 211-220.
- [109] S.A. Stern: Polymers for Gas Separation: the next Decade, *Journal of Membrane Science* 94 (1994), S. 1-65.

-
- [110] K. H. Homann: Grundzüge der physikalischen Chemie, Band IV, Reaktionskinetik, S. 14-20, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1975.
- [111] U. Hornung: Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 485. Düsseldorf, VDI Verlag, 1997.
- [112] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda: The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoisopropanolamine, Diglycolamine and Ethylendiamine by a rapid mixing Method, The Chemical Engineering Journal, 14 (1977), S. 27-30.
- [113] J. Benitez-Garcia, G. Ruiz-Ibanez, A. Bidarian, O. C. Sandall: Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Triethylamine in aqueous Solutions, Chemical Engineering Science, 45 (1990), 12, S. 3407-3415.
- [114] E.B. Rinker, S.S. Ashour, O.R. Sandall: Kinetics and Modelling of Carbon Dioxide Absorption into aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamin, Chemical Engineering Science, 50 (1995), No. 5, S. 755-768.
- [115] R. Rautenbach, K. Welsch: Grundlagen der Modulauslegung für das Verfahren der Gaspermeation, Maschinenmarkt, 100 (1994) 31/32, S. 18-21.
- [116] C.R. Coan, A.D. King: Solubility of Water in compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxide and Ethane., J. Am. Chem. Soc., 93(1971), 8, S. 1857-1862.