

## Masterarbeit

# Gasseparation mittels Membrantechnologie

Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase und  
Betriebsbedingungen auf die Gaspermeabilitäten in SEPURAN®  
Membranen

erstellt für

**Evonik Industries AG / Evonik Fibres GmbH**

**Vorgelegt von:**  
Florian Winkler, BSc  
1135110

**Betreuer/Gutachter:**  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing Markus Lehner

Leoben, 28. Juni 2017

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Florian Winkler

## **DANKSAGUNG**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während des Studiums und der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt dem Unternehmen Evonik Fibres GmbH, im Besonderen der Abteilung Anwendungstechnik unter Dipl.-Ing. Markus Priske, welche mir dieses Masterarbeitsthema zur Verfügung gestellt hat und so diese Arbeit erst ermöglichte. In diesem Zusammenhang möchte ich meinem unternehmensinternen Betreuer Dr. Daniel Bergmair für seine beratende Unterstützung und Betreuung danken. Außerdem gilt ein großer Dank Herrn Andreas Josifek, BSc, welcher mir in der praktischen Durchführung der Experimente mit Rat und Tat zur Seite stand.

Des Weiteren möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Betreuer und Gutachter von Seiten der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner, für die konstruktive Kritik und Anregungen bei der Erstellung der Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund und Wohnungskollegen während der Studienzeit, Thomas Herbst. Ohne die gegenseitige Motivation, den unzähligen gemeinsamen Lernabenden und Diskussionen hätten wir beide das Studium wohl um einiges langsamer und weniger erfolgreich absolviert.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Lisa bedanken, die mir starken emotionalen Rückhalt über die Dauer meines gesamten Studiums gab und mich zu jedem Zeitpunkt unterstützte.

**Danke!**

# **Kurzfassung**

## **Gasseparation mittels Membrantechnologie**

### **Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase und Betriebsbedingungen auf die Gaspermeabilitäten in SEPURAN® Membranen**

Die Membrantechnologie ist heute eine gut etablierte Grundoperation zur Gasseparation in verschiedensten Anwendungsfeldern, wie etwa der Luftzerlegung oder der Rückgewinnung von gasförmigen Substanzen in der chemischen Industrie. Eine besondere Bedeutung spielt sie außerdem in der Erdgasindustrie und in der Aufbereitung von Gasen aus biologischen Prozessen (Biogas, Deponiegas etc.). Die Performance von Membranen zur Gasseparation hängt von einer Vielzahl von Einflussgrößen, etwa von den Prozessbedingungen, unter welchen der Separationsvorgang durchgeführt werden soll, ab. Je nach Anwendungsfall der Gasmembranen ergeben sich zum Beispiel unterschiedliche Prozessdrücke und Temperaturen.

Ziel der Masterarbeit war die Untersuchung und Beschreibung der Membran unter veränderlichen Prozessbedingungen und die Entwicklung eines mathematischen Modells, um diese zu beschreiben.

## **Abstract**

### **Gas Separation with Membrane Technology**

#### **Investigation of the Influence of different Gases and Operating Conditions on the Gas Permeabilities in SEPURAN® Membranes**

Today membrane technology is a well-established basic operation for gas separation in various fields of application, such as air separation or the recovery of gaseous substances in the chemical industry. Besides, it also plays an important role in the natural gas industry and the processing of gases from biological processes (biogas, landfill gas, etc.).

The performance of membranes for gas separation depends on a large number of influencing variables, for example on the process conditions under which the separation process is to be carried out. For instance, different applications of gas membranes lead to variable process pressures and temperatures.

The aim of the master thesis was the investigation and description of the membrane under variable process conditions and the development of a mathematical model to describe it.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>5</b>
2.1 Problemstellung .....	5
2.2 Zielsetzung .....	5
<b>3 GASSEPARATION MITTELS MEMBRANEN .....</b>	<b>6</b>
3.1 Überblick Gasseparation.....	6
3.1.1 Druckwechsel- Adsorption .....	6
3.1.2 Kryogene Destillation / Linde- Verfahren.....	7
3.1.3 Physikalische oder Chemische Absorption .....	7
3.1.4 Membranverfahren.....	8
3.2 Membrantechnologie .....	9
3.2.1 Zentrale Begriffe und Definitionen.....	9
3.2.2 Theorie zur Mischgas- Permeation in Gasseparationsmembranen .....	13
3.2.2.1 Trennmechanismen von Membranen .....	13
3.2.2.2 Lösungs- Diffusions- Modell (LDM) .....	15
3.2.2.3 Polymerkategorien dichter Membranen.....	18
3.2.3 Theorie zur Temperaturabhängigkeit der Permeation in Gasseparationsmembranen.....	20
3.2.4 Theorie zur Druckabhängigkeit der Permeation in Gasseparationsmembranen.....	22
3.2.4.1 Allgemein .....	22
3.2.4.2 Druckabhängigkeit von Hohlfasermembranen.....	22
3.3 Produktbeschreibung SEPURAN® .....	28
3.3.1 Aufbau Separationsmodule.....	28
3.3.2 Membranaufbau.....	28
3.3.3 Herstellungsprinzip .....	29
3.3.4 Membranpolymer und Eigenschaften.....	29
3.3.5 Anströmung Separationsmodule .....	31
3.3.6 Anwendungen SEPURAN® .....	32
3.3.7 Performancebestimmung SEPURAN® .....	33
<b>4 PRAKTISCHER TEIL.....</b>	<b>34</b>
4.1 Ziel des praktischen Teils .....	34

4.2	Zulässige Anströmrichtungen der Module.....	34
4.3	Allgemeines zu Reingasexperimenten.....	35
4.3.1	Versuchsaufbau.....	35
4.3.2	Verwendete Messgeräte .....	35
4.3.3	Verwendete Module .....	36
4.3.4	Verwendete Reingase.....	36
4.3.5	Durchführung.....	36
4.3.6	Auswertung.....	38
4.4	Bore- Side- Reingasexperimente .....	39
4.4.1	Ergebnis Bore- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 1.....	39
4.4.2	Ergebnis Bore- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 2.....	40
4.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Bore- side Reingasexperimente .....	41
4.5	Shell- Side- Reingasexperimente.....	42
4.5.1	Ergebnis Shell- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 1 .....	42
4.5.2	Ergebnis Shell- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 2 .....	43
4.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Shell- Side Reingasexperimente .....	44
4.6	Allgemeines zu Mischgasexperimenten.....	45
4.6.1	Versuchsaufbau.....	45
4.6.2	Verwendete Module .....	46
4.6.3	Verwendete Mischgase.....	46
4.6.4	Durchführung.....	46
4.6.5	Auswertung.....	47
	Temperaturkorrektur der Messdaten .....	47
4.7	Bore- Side- Mischgasexperimente .....	48
4.7.1	Ergebnis Bore- Siede- Mischgasexperiment 2-Zoll- Modul.....	48
4.7.2	Ergebnis Bore- Side- Mischgasexperiment 4-Zoll- Modul.....	49
4.7.3	Diskussion der Ergebnisse der Bore- Side- Mischgasexperimente .....	50
4.8	Shell- Side- Mischgasexperimente.....	50
4.8.1	Ergebnis Shell- Side- Mischgasexperimente Versuchsreihe 1 .....	51
4.8.2	Ergebnis Shell- Side- Mischgasexperimente Versuchsreihe 2 .....	52
4.8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Shell- Side- Mischgasexperimente .....	52
<b>5</b>	<b>MODELLENTWICKLUNG .....</b>	<b>53</b>
5.1	Grundlegende Überlegungen zur Modellentwicklung.....	54
5.2	Mögliche Effekte und deren Beschreibung .....	54
5.2.1	Druckabhängigkeit aufgrund geometrischer Effekte .....	54
5.2.2	Druckabhängigkeit aufgrund konvektiver Ströme durch Fehlstellen .....	59

---

5.3	Das überlagerte Elastizitätsmodell.....	60
5.3.1	Geometrieabhängiger Term .....	61
5.3.2	Leckageterm .....	62
5.3.3	Zusammenfassung Elastizitätsmodell .....	64
5.4	Vergleich der Ergebnisse des überlagerten Elastizitätsmodell mit den durchgeführten Versuchen.....	64
5.5	Diskussion der Schwächen und der Eignung des überlagerten Elastizitätsmodells .....	65
5.5.1	Schwächen .....	65
5.5.2	Eignung des überlagerten Elastizitätsmodells .....	66
5.6	Ausblick / Offene Forschungsfragen .....	67
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>72</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	74
7.2	Tabellen .....	75
7.3	Abbildungen .....	76
<b>ANHANG</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Die Bedeutung der Membrantechnologie zur Auftrennung von Gasgemischen hat in den letzten Jahren zugenommen. Seit etwa drei Jahrzehnten gilt sie als gut etablierte Grundoperation in verschiedensten Anwendungsfeldern, wie etwa der Luftzerlegung oder der Rückgewinnung von gasförmigen Substanzen in der chemischen Industrie. [1] S. 125

Dabei stehen die Hersteller von Membrananlagen vor der Herausforderung, dass die Prozessbedingungen in jedem Anwendungsfall voneinander stark abweichen können. Verschiedene Gasquellen, wie etwa Erdgas, Biogas oder auch Prozessgase aus der chemischen Industrie, liegen unter verschiedenen Temperaturen oder Drücken vor und weisen je nach Herkunft unterschiedlichste Konzentrationen an Haupt- und Nebenkomponenten auf.

Die Kenntnis der genauen Eigenschaften und des Verhaltens der Membranen ist von entscheidender Bedeutung, um Anlagen auslegen zu können und im Vergleich zu etablierten, klassischen Gastrennungsmethoden konkurrenzfähig zu sein.

*„Aus theoretischer Sicht ist der wesentliche Faktor für die Konkurrenzfähigkeit der Membrantechnologie zunächst die Selektivität der eingesetzten Membran, welche die Produktausbeute und damit den Energiebedarf des Verfahrens bestimmt.“ [2] S. 447*

Unter der beschriebenen Selektivität versteht man die Fähigkeit der Membran zwischen Komponenten einer Mischung zu unterscheiden und diese unterschiedlich stark durch die Membran permeieren zu lassen. vgl.[2] S. 5

Um Informationen über die Performance der Produkte, also Selektivität und Permeabilität, zu erhalten, betreiben Hersteller von Modulen zur Gasseparation Versuchsanlagen, in welchen sie das Verhalten des Produkts unter Laborbedingungen überprüfen und so Aufschlüsse über die Eignung für bestimmte Anwendungsfälle gewinnen können.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

Die Performance sämtlicher Gasseparationsmembranen hängt von den Prozessbedingungen, unter welchen der Separationsvorgang durchgeführt werden soll, wie etwa Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung ab. Durch die Einbettung von Membrananlagen zwischen weiteren Prozessschritten einer Produktionsanlage, ergeben sich, je nach Anwendungsfall, zwangsläufig unterschiedliche Prozessdrücke.

Hohe Drücke haben wiederum zur Folge, dass Hohlfasermembranen aus mechanischen Gründen von der Außenseite, der sogenannten Shell-Side, angeströmt werden müssen.

In den meisten bisherigen Anwendungsfällen wurden SEPURAN®-Hohlfasermembranen bei geringeren Drücken und somit bei innenseitiger Anströmung (Bore-Side) betrieben.

Um Aufschlüsse über eine eventuelle Änderung des Trennverhaltens der Membranen durch abgeänderte Prozessdrücke und der veränderten Anströmungsrichtung zu erhalten, besitzt die Evonik Fibres GmbH eine Technikumsanlage.

In diesen Testsetups wurden im Zuge der Erstellung der vorliegenden Masterarbeit Polyimid-Membranen der Marke SEPURAN® untersucht.

### 2.2 Zielsetzung

Diese Masterarbeit gliedert sich in einen Grundlagen- und einen experimentellen Teil.

Ziel des Grundlagenteils ist ein Überblick über die Gasseparation, insbesondere mittels Membrantechnologie sowie die Darstellung der Grundlagen, welche für das Verständnis der durchgeführten Versuche und der Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

Der Praxisteil der vorliegenden Masterarbeit soll Aufschlüsse über die Permeationseigenschaften von SEPURAN® Modulen unter verschiedenen Prozessparametern (z.B. Druckvariationen) geben. Insbesondere soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Anströmrichtung der Membranen bei hohen Prozessdrücken auf das Trennungsverhalten von Gasgemischen hat.

Mit den Ergebnissen dieser Messungen soll ein Modell entwickelt werden, mit dem zukünftige Prozessauslegungen verbessert werden können.

## 3 Gasseparation mittels Membranen

Im folgenden Abschnitt wird auf die Theorie der Gasseparation im Allgemeinen und insbesondere mittels Membrantechnologie eingegangen.

### 3.1 Überblick Gasseparation

Um einzelne Bestandteile aus Gasgemischen, wie etwa Sauerstoff aus Luft oder Methan aus Biogas gewinnen zu können, benötigt man geeignete Verfahren zur Separation des Gemisches.

Zur Auftrennung von Gasgemischen gibt es im Wesentlichen folgende vier Verfahrenstypen, welche heute, je nach Einsatzgebiet und Anforderungen an die Gasqualitäten, im industriellen Maßstab eingesetzt werden. [2] S. 447

#### 3.1.1 Druckwechsel- Adsorption

##### Prinzip [3] S. 68

Bei der Druckwechseladsorption (auch PSA für engl. Pressure Swing Adsorption) wird das Gasgemisch, beispielsweise Biogas, auf einen Druck von etwa 4 bis 10 bar komprimiert. Im Anschluss daran wird das komprimierte Gas durch eine mit Adsorptionsmittel gefüllte Kolonne geleitet. Dabei werden die Bestandteile des Gasgemisches je nach Adsorptionsmittel unterschiedlich adsorbiert. Im Falle der Aufbereitung von Biogas wird vor allem Kohlendioxid zurückgehalten. Die nicht adsorbierten Moleküle, wie Methan, werden aufkonzentriert und verlassen die Kolonne am oberen Ende. Nach einer bestimmten Zeit ist das Adsorptionsmittel mit CO<sub>2</sub> gesättigt und muss regeneriert werden. Dies geschieht durch eine Verringerung des Drucks (Vakuum).

Als Adsorptionsmittel, welche allesamt hohe spezifische Oberflächen besitzen, finden in erster Linie Kohlenstoff-Molekularsiebe, Aktivkohle, Zeolithe aber auch andere Stoffe wie Titanosilikate Anwendung.

##### Übliche Anlagengröße [3] S. 68

Die Baugrößen von PSA- Anlagen können stark variieren. Aktuell existieren beispielsweise Anlagen zur Biogasaufbereitung mit einer Kapazität von 10 bis 10.000 m<sup>3</sup>/h Biogas.

### 3.1.2 Kryogene Destillation / Linde- Verfahren

#### Prinzip

Bei Gasverflüssigungsverfahren, wie etwa beim Linde-Verfahren, nutzt man den Joule-Thomson-Effekt zur Verflüssigung von Gasen.

Ein unter hohem Druck stehendes Gas kann über eine Drossel expandieren. Besitzt das Gas unter den vorliegenden Prozessbedingungen einen positiven Joule- Thomson Koeffizient, so kühlt es bei der Expansion ab. Dies trifft bei Normalbedingungen für die Luftbestandteile Sauerstoff und Stickstoff, nicht aber für Wasserstoff oder Helium zu.

Das abkühlende Gas kann wiederum zur Kühlung des unter Druck stehenden Gases verwendet werden, indem es im Gegenstromprinzip über Wärmeaustauscher geleitet wird. An einem bestimmten Punkt kommt das Gas in ein Stadium, in dem es so weit abkühlt, dass es zu einer Flüssigkeit kondensiert. [4] S. 81–82

#### Übliche Anlagengrößen

Aktuell werden basierend auf diesem Grundprinzip, in Kombination mit einer Tieftemperatur-Rektifikation und etlichen technischen Optimierungen im Vergleich zu dem von Carl von Linde entwickelten Grundverfahren, in erster Linie Luftzerlegungsanlagen mit hohen Sauerstoff-Kapazitäten von 850 t/d (25.000 Nm<sup>3</sup>/h) bis 5.500 t/d (160.000 Nm<sup>3</sup>/h) gebaut. In diesen Anlagen können neben Sauerstoff Stickstoff und Argon, aber auch Edelgase wie Krypton, Xenon, Helium und Neon gewonnen werden. Anlagen dieser Kapazitäten werden hauptsächlich in der Stahlindustrie benötigt. [5]

### 3.1.3 Physikalische oder Chemische Absorption

#### Prinzip [3] S. 67

Bei Verfahren der physikalischen oder chemischen Absorption finden Absorptionstürme Anwendung, in welchen das flüssige Absorptionsmittel von oben eingedüst wird und so das im Gegenstrom geführte Gasgemisch auftrennt. Grundvoraussetzung ist, dass ein Gas des Gasgemisches eine höhere Löslichkeit (physikalische Absorption) besitzt oder im Gegensatz zu den übrigen Gasen mit dem Absorptionsmittel reagiert (chemische Absorption). Als Absorptionsmittel können je nach Anforderungen des Prozesses sowohl Wasser (Entfernung von Kohlendioxid aus einem Methan- Kohlendioxid- Strom) als auch selektive Chemikalien (z.B. stark CO<sub>2</sub>- absorbierende Stoffe wie Amine zum Erhalt besonders hoher Methan-Reinheit) eingesetzt werden. Sämtliche Absorptionsmittel werden in der Regel im Anschluss, etwa durch Temperaturerhöhung oder durch Druckerniedrigung, regeneriert.

## Übliche Anlagengrößen [3] S. 67

Aktuell sind, basierend auf dieser Technologie, zahlreiche Anlagen unterschiedlicher Größe insbesondere zur Aufbereitung von Biogas und Erdgas in Betrieb. So reichen etwa die Anlagenkapazitäten für die Aufbereitung von Biogas von 55 bis 13.000 m<sup>3</sup>/h.

### 3.1.4 Membranverfahren

#### Prinzip

Diese Verfahren nutzen zur Trennung von Gasgemischen die sogenannte kinetische Selektivität eines Stoffes, der Membran. Die Transportgeschwindigkeit der Gase ist dabei vom Membranwerkstoff, von der Gasart und den Prozessbedingungen auf beiden Seiten der Membran abhängig. In Folge der unterschiedlichen Transportraten kommt es zu einer selektiven Anreicherung bestimmter Gase. Im Vergleich zu den oben genannten Verfahren zeichnen sich die Membranverfahren durch einen geringeren Platz- und Energiebedarf sowie einen geringeren Anteil an Regelungstechnik aus. Außerdem liegen die Investitionskosten für Membrananlagen, welche teilweise auch mobil ausgeführt werden können, oftmals unter jenen der Alternativverfahren. Wichtige Grundvoraussetzung für die Konkurrenzfähigkeit der Membrananlagen im Vergleich zu den kryogenen Verfahren sind eine moderate Anforderung an die Reinheit und Menge der benötigten Gase. [2] S. 447

#### Übliche Anlagengrößen

Die Größe von Membrananlagen kann je nach Bedarf stark variieren. Die Bandbreite reicht von Anlagen mit einigen wenigen bis hin zu hunderten miteinander verschalteten Modulen. [2] S. 205

Aktuell liegen die Anlagenkapazitäten im europäischen Raum für Biogasanwendungen in der Größenordnung von durchschnittlich 2.000 bis 6.000 Nm<sup>3</sup>/h. In den USA sind zur Deponiegasaufbereitung Anlagen bis rund 10.000 Nm<sup>3</sup>/h Gasdurchsatz im Einsatz. Weitaus größere Anlagenkapazitäten werden im Erdgassektor benötigt. Hier existieren Anlagen mit Volumenströmen bis zu 300.000 Nm<sup>3</sup>/h. (unternehmensinterne Quelle Evonik)

Im Zuge dieser Arbeit wird im speziellen auf die Membrantechnologie zur Gasseparation eingegangen.

## 3.2 Membrantechnologie

### 3.2.1 Zentrale Begriffe und Definitionen

#### Membran [2] S. 1

Als Membranen bezeichnet man flächige, teildurchlässige Strukturen, welche für zumindest eine Komponente eines sie berührenden Fluides (Flüssigkeit oder Gas) permeabel, für andere aber undurchlässig sind.

#### Asymmetrische Membran [2] S. 22

Asymmetrische Membranen sind Membranen, welche eine sehr dünne aktive Trennschicht und einen porösen Träger zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität, der weder Trennverhalten noch Fluss beeinträchtigen soll, besitzen.

#### Modul [2] S. 1

Als Modul bezeichnet man eine geschlossene Einheit, in welcher die Membranen angeordnet sind.

#### Feed, Permeat und Retentat

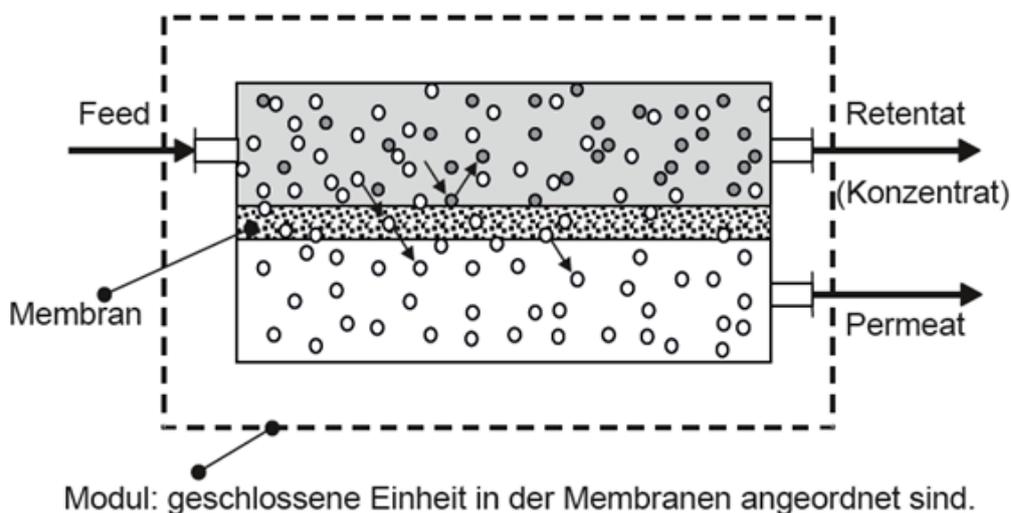


Abbildung 1: Darstellung Trennverhalten von Membranverfahren [2] S. 1

Wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, wird der in eine Membraneinheit eintretende Strom als Feed, der durch die Membran permeierende Anteil als Permeat und der nicht permeierende Anteil als Retentat bezeichnet. Eine Produktdefinition ist hier nicht sinnvoll, da das Produkt je nach Anwendungsfall permeat- oder retentatseitig anfallen kann.

**Stage Cut [1] S. 139**

Die Performance eines Modules ist stark von den Betriebsbedingungen abhängig. Einen wesentlichen Einfluss stellt der sogenannte Stage Cut dar. Der Stage Cut ist definiert als Verhältnis von Permeatstrom zu Feedstrom.

$$\text{Stage Cut} = \theta = \frac{\dot{P}}{\dot{F}} \quad 3-1$$

Der Stage Cut beeinflusst maßgeblich die Reinheit des Produktstromes. Bei niedrigem Stage Cut (Extremfall Stage Cut  $\rightarrow 0$ , d.h. Feedstrom  $\gg$  als Permeatstrom) erhält man die höchste Reinheit im Permeatstrom. Umgekehrt führt ein hoher Stage Cut zu hohen Reinheiten im Retentatstrom.

**Druckverhältnis [1] S. 139**

Das Druckverhältnis  $\phi$  stellt einen weiteren wichtigen Betriebsparameter neben dem Stage Cut dar. Das Druckverhältnis ist definiert als das Verhältnis von Feed- Druck zu Permeat-Druck und stellt die treibende Kraft der Permeation dar.

$$\text{Druckverhältnis} = \phi = \frac{p_{\text{Feed}}}{p_{\text{Permeat}}} \quad 3-2$$

**Intrinsische Permeabilität / Barrer**

Die intrinsische Permeabilität  $P_{\text{intr}}$  von Gasen durch Membranen wird üblicherweise in Barrer, einer Einheit, welche nach einem Pionier der Gasdurchlässigkeitsmessungen namens Richard M. Barrer benannt wurde, angegeben. [6] S. 304

Definition: [2] S. 457

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad 3-3$$

Die intrinsische Permeabilität errechnet sich aus dem Produkt von Löslichkeit und Diffusionskoeffizient, wodurch sie eine reine materialspezifische Eigenschaft darstellt. [2] S. 451

**Permeabilität [2] S. 451**

Zur Charakterisierung von konkreten, technisch einsetzbaren Membranen verwendet man eine auf die aktive Membrandicke bezogene Permeabilität, welche hier schlicht als Permeabilität  $Q_k$  bezeichnet wird. Die Permeabilität ist somit eine stoff- und membranspezifische Größe, welche experimentell ermittelt werden muss. Sie ist proportional zur Löslichkeit  $S_k$  und der Diffusivität  $D_k$  einer Komponente  $k$  in der Membran und invers proportional zu Membrandicke  $\delta$ .

Damit erfolgt folgender Zusammenhang: [2] S. 451

$$Q_k \sim \frac{D_k \cdot S_k}{\delta} \quad 3-4$$

**GPU – Gas Permeation Unit [2] S. 451**

Zum einfacheren Vergleich verschiedener Permeabilitäten wird  $Q_k$  meist in der Einheit GPU (Gas Permeation Unit) angegeben.

Ein GPU ist definiert als: [2] S. 451

$$1 \text{ GPU} = 1 * 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad 3-5$$

Durch Umrechnung der Einheiten und Ersetzen der Druckangabe in Quecksilbersäule durch Pascal (1 mmHg entspricht 133.322 Pa [4] S. 20; daraus resultierend 1 cmHg = 0,0133 bar) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$1 \text{ GPU} = 1 * 10^{-6} \frac{10^{-6} \text{ Nm}^3}{10^{-4} \text{ m}^2 \frac{1}{3600} \text{ h} 0,0133 \text{ bar}} = 0,0027 \frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \quad 3-6$$

bzw.

$$1 \frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} = 370,3 \text{ GPU} \quad 3-7$$

### Selektivität [7] S. 375

Ein grundlegender Parameter, welcher die Trennleistung einer Membran zur Auftrennung eines aus zwei Gasen (A, B) bestehenden Gasgemischs angibt, ist neben der Permeabilität  $Q_k$  (siehe oben) die Selektivität  $\alpha$ . Die Selektivität ist dabei das Verhältnis der Permeabilitäten beider Gase:

$$\alpha_{A/B} = \frac{Q_A}{Q_B} \quad 3-8 [7] \text{ S. 375}$$

$Q_A$  ist die Permeabilität des höher permeablen Gases A,  $Q_B$  jene des weniger permeablen Gases B der binären Mischung.

Membranwerkstoffe, welche sowohl hohen Permeabilitäten als auch hohe Selektivitäten für den jeweiligen Anwendungsfall besitzen, sind wünschenswert.

### Dead End- Betrieb

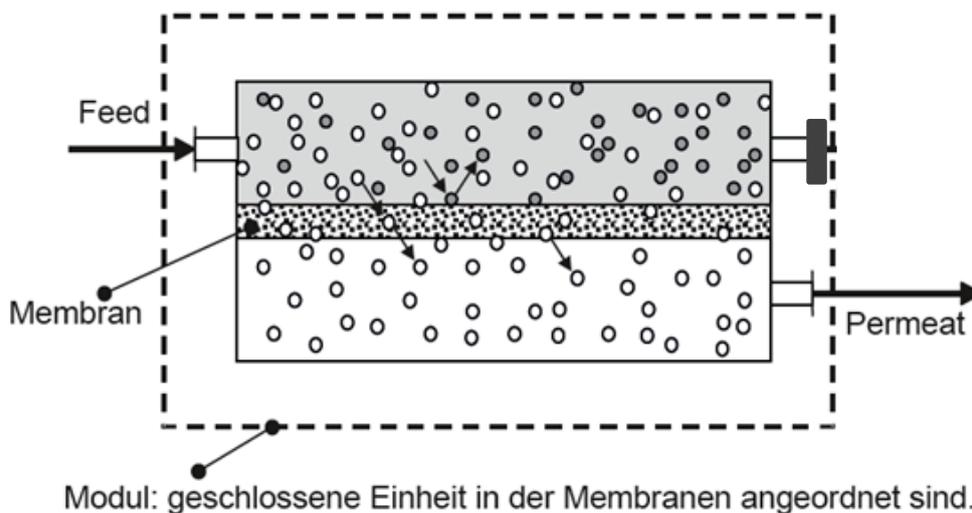


Abbildung 2: Prinzipskizze Dead- end- Betrieb in Anlehnung an [2] S. 1

Unter „dead- end- Modus“ oder „dead- end- Betrieb“ versteht man, dass der Retentat-Anschluss mit einer Blindverschraubung verschlossen wird und sämtliches Feedseitig-eintretendes Gas nur durch permeieren durch die Membran das Modul über den Permeatausgang verlassen kann.

Diese Betriebsweise wird in manchen Fällen für Versuchs- oder Konditionierungszwecke verwendet. (siehe Praktischer Teil)

## 3.2.2 Theorie zur Mischgas- Permeation in Gasseparationsmembranen

### 3.2.2.1 Trennmechanismen von Membranen

Wie in Abbildung 3 dargestellt, unterscheidet man in Bezug auf die Trennmechanismen verschiedene Typen von Membranen.

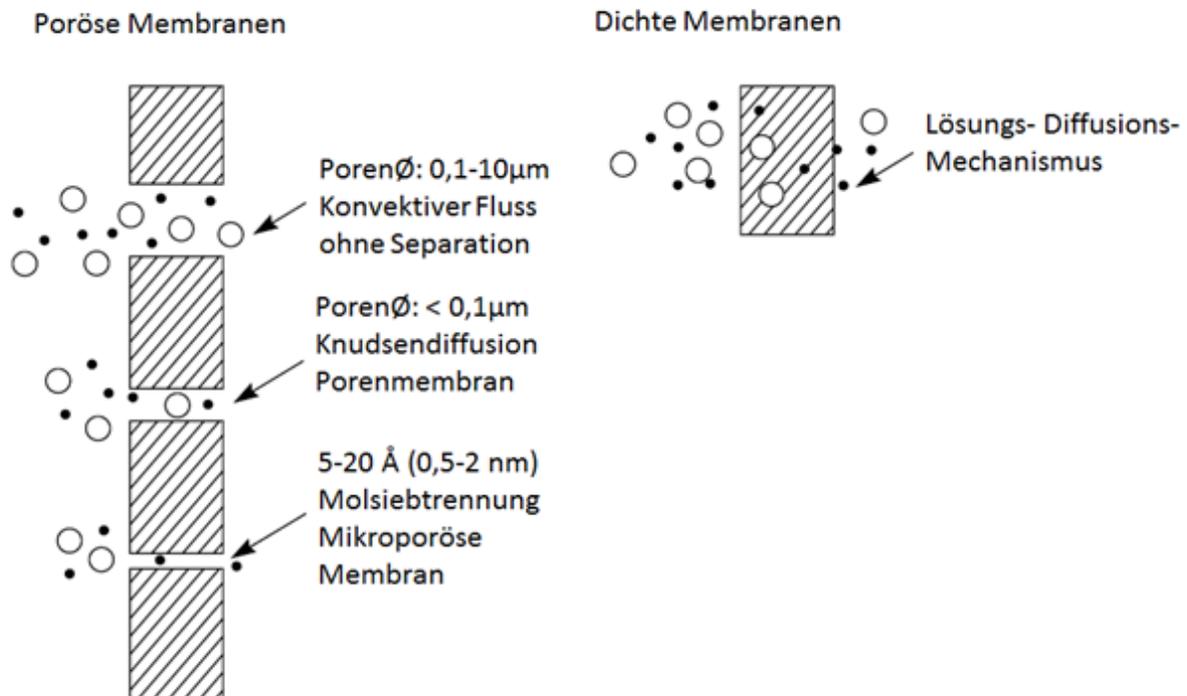


Abbildung 3: Trennmechanismen [6] S. 303

### Poröse Membranen und deren Trennmechanismen

Porendurchmesser 0,1-10 µm

Besitzt eine Pore einen Durchmesser im Bereich von größer als 0,1 µm, so entsteht ein konvektiver Fluss durch die Pore, wobei es zu keiner Auftrennung der Moleküle unterschiedlicher Größe kommt. [6] S. 303

Auch wenn dieser viskose Fluss zu keiner Trennung auf molekularer Ebene führt, ist er ein wichtiges Phänomen, welches vor allem für Strömungen durch Fehlstellen der aktiven Schicht dichter Membranen, sogenannten *pinholes*, berücksichtigt werden muss. Außerdem tritt viskoser Fluss auch bei der Strömung durch poröse Stützsichten auf. [2] S. 100

Porendurchmesser  $<0,1 \mu\text{m}$

Bei kleineren Porendurchmessern unter  $0,1 \mu\text{m}$  (ab dieser Größenordnung unterschreitet die Porengröße die mittlere freie Weglänge der meisten Gasteilchen bei atmosphärischem Druck) kommt es zur sogenannten Knudsendiffusion. Bei der Knudsendiffusion treten zwischen den diffundierenden Teilchen und der Porenbegrenzung mehr Zusammenstöße als zwischen den Gasmolekülen untereinander auf. Bei jeder dieser Kollisionen zwischen Wand und Gasmolekül wird das Molekül an der Oberfläche kurzzeitig adsorbiert und verlässt sie wieder in zufälliger Richtung. [6] S. 75

Der Trennmechanismus kommt dadurch zustande, dass sich, aufgrund der seltenen Zusammenstöße untereinander, jedes einzelne Gasmolekül der Mischung voneinander unabhängig bewegt und jedes Element unterschiedliche mittlere freie Weglängen besitzt. [2] S. 99

Bei Knudsendiffusion ist die Transportgeschwindigkeit jedes Gases umgekehrt proportional zur Quadratwurzel seines Molekulargewichts. Dieser Zusammenhang ist als Graham'sches Diffusionsgesetz bekannt. [6] S. 303

Außerdem ist die Permeabilität von Knudsen- Membranen unabhängig vom Druck, sinkt aber bei steigender Temperatur. [2] S. 449

Nach dem Prinzip der Knudsendiffusion- arbeitende Membranen sind allerdings nur schwach molmassenselektiv, wodurch aufgrund der geringen Anreicherungsfaktoren Kaskadenschaltungen mit sehr vielen Trennstufen benötigt werden. Einer der wenigen Anwendungsfälle basierend auf dieser Technologie war die Urananreicherung im Zuge des Manhattan- Projekts mit über 1400 Trennstufen. [2] S. 48

Obwohl technisch meist unbedeutend, spielt der Effekt der Knudsendiffusion eine große Rolle beim Verständnis von Verschlechterungen des Trennergebnisses durch Fehlstellen dichter Membranen. [2] S. 450

*Porendurchmesser 0,5-2 nm* [2] S. 448–450

Mikroporöse Membranen bestehen ausschließlich aus anorganischen Materialien. Einerseits existieren sowohl amorphe (z.B.  $\text{SiO}_2$ ), andererseits auch kristalline (Zeolithe) mikroporöse Schichten. Der Trennmechanismus von mikroporösen Membranen liegt hauptsächlich im Molsiebeffekt. Diese Molsiebtrennung beruht wiederum auf der unterschiedlichen, von der Molekülgröße abhängigen Diffusion verschiedener Verbindungen.

Außerdem kann der Stofftransportmechanismus durch zusätzliche Effekte, wie mehrschichtiger Oberflächensorption und -diffusion und Kapillarkondensation, überlagert werden. Aufgrund der komplexen Transportmechanismen in mikroporösen Membranen ist eine Beschreibung durch Modell-Gleichungen nur sehr eingeschränkt möglich.

## Dichte Membranen und deren Trennmechanismus

Als „Dichte Membranen“ bezeichnet man Membranen, welche keine durchgängigen Poren besitzen. Diese Membranen, welche hauptsächlich aus Polymeren hergestellt werden, verfügen lediglich über kleinste Hohlräume mit einer Ausdehnung unter 1nm, den sogenannten Mikrohohlräumen des Polymers. [8] S. 3 ff

Der Trennmechanismus von dichten Membranen kann über das, ursprünglich von Thomas Graham im Jahr 1866 für Kautschukfilme entwickeltem, Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden. [9] S. 401

### 3.2.2.2 Lösungs- Diffusions- Modell (LDM)

#### Modellvorstellung [8]

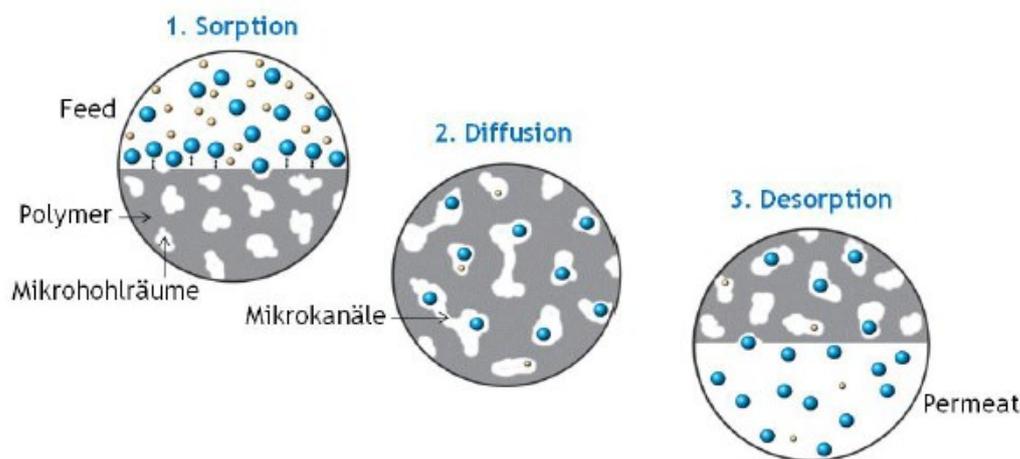


Abbildung 4: Modellvorstellung Lösungs-Diffusions-Modell [8] S. 79

Abbildung 4 zeigt die Modellvorstellung des Lösungs-Diffusionsmodell. Das Modell beschreibt die Durchdringung der Gasmoleküle durch die Membran in drei Schritten.

Im ersten Schritt erfolgt die Sorption der Gasmoleküle aus dem Feed an der Oberfläche der Membran. Die Wechselwirkung zwischen den aufzutrennenden Molekülen und dem Polymer entscheiden darüber, welche Stoffe bevorzugt sorbiert werden. Dies kann durch Modifikationen und funktionellen Gruppen im Polymer beeinflusst werden. Jene Stoffe, welche die stärker sorbieren, gelangen bevorzugt in Mikrohohlräume, dem sogenannten freien Volumen des Polymers. Als freies Volumen bezeichnet man jene Räume in der Größenordnung von weitaus weniger als 1 nm, welche nicht durch die Atome der Polymerketten der Membran eingenommen werden.

Im zweiten Schritt diffundieren die Moleküle durch aneinander folgende Mikrohohlräume, welche durch thermische Bewegungen der Polymerketten entstehen. Der Transport erfolgt dabei in Richtung des treibenden Gefälles von der Feed- auf die Permeatseite. Die Triebkraft

stellt dabei die Differenz des chemischen Potentials dar, welche im Falle der Gasmembranen durch Druckgradienten realisiert werden kann.

Im letzten Schritt desorbieren die Komponenten von der Membran und gelangen so in den Permeatraum.

### Löslichkeitskoeffizient [10]

Der Löslichkeitskoeffizient gibt an, wie gut ein Gas im Membranmaterial gelöst, also sorbiert, werden kann. Er ist abhängig von der Wechselwirkung des permeierenden Gases mit dem Membranmaterial, von der Kondensierbarkeit des Gases und dem freien Volumen des Polymers.

### Diffusionskoeffizient [10]

Durch den Diffusionskoeffizienten wird die Beweglichkeit der Gase in der Membran beschrieben. Aus diesem Grund ist der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Molekülgröße sowie der Molekülform des permeierenden Stoffes. Außerdem hängt er vom freien Volumen in der Membran und der Kettenbeweglichkeit des Polymers ab (siehe 3.2.2.3 Polymerkategorien dichter Membranen)

### Modellannahmen und mathematische Formulierung des Lösungs- Diffusionsmodell [2] S. 78ff, 451ff

Das Lösungs- Diffusions- Modell, welches im Besonderen für porenfreie Polymermembranen geeignet ist, liefert in vielen Fällen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Versuchen. Dabei wird die trennaktive Schicht der Membran als reale Flüssigkeit aufgefasst, in welcher sich die permeierenden Moleküle lösen. In weiterer Folge diffundieren die Permeanden in die Richtung der treibenden Kraft.

#### Annahmen des LDM für Gaspermeation

- Die Membran stellt ein Kontinuum dar
- Chemisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen, also zwischen Gasphase und Membranoberfläche sowohl auf Permeat- als auch auf Feedseite
- Vernachlässigung der Kopplung zwischen den Partialflüssen der Permeanden
- Gültigkeit des Henry'schen Gesetz für Sorption und Desorption

Allgemeine Transportgleichung nach dem LDM [2] S. 79

$$\text{Fluss} = \text{Konzentration}_{k,Mem} \cdot \text{Beweglichkeit}_{k,Mem} \cdot \text{Triebkraft}_{k,Mem} \quad 3-9$$

Der Fluss der Komponente  $k$  ist also das Produkt aus deren Konzentration, Beweglichkeit und Triebkraft in der Polymerphase, der Membran  $Mem$ . Dabei ist die Mobilität, als Maß für die Beweglichkeit eines Moleküls in der Membran, abhängig von den Membraneigenschaften. Die Konzentration hängt vom Verteilungsgleichgewicht und den Fugazitäten in Feed und Permeat ab. Die Triebkraft hängt von den thermodynamischen Größen Druck, Temperatur und Konzentration der beiden Gasphasen ab und ist somit eine reine Prozessvariable.

Mathematisch formuliert ergibt sich für die allgemeine Transportgleichung folgender Zusammenhang: [2] S. 79

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot b_{kM} \cdot \frac{\delta\mu_{kM}}{\delta z} \quad 3-10$$

$\dot{n}_k''$ : flächenspezifischer Stoffmengenstrom der Komponente  $k$  [mol/m<sup>2</sup>s]  
 $c_{k,M}$ : Konzentration der Komponente  $k$  in der Membran [mol/m<sup>3</sup>]  
 $b_{kM}$ : Beweglichkeit der Komponente  $k$  in der Membran [mol s/kg]  
 $z$ : Ortskoordinate, Lauflänge [m]  
 $\mu$ : chemisches Potential [kJ/kmol]

In Kombination mit der Nernst-Einstein- Gleichung, welche einen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und thermodynamischen Diffusionskoeffizienten  $D_{k0}$  liefert, ergibt sich die „Erweiterte Diffusionsgleichung“.

Nernst- Einstein- Gleichung: [2] S. 80

$$D_{k0} = R \cdot T \cdot b_k \quad 3-11$$

Erweiterte Diffusionsgleichung: [2] S. 80

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{kM,0}}{RT} \cdot \frac{\delta\mu_{kM}}{\delta z} \quad 3-12$$

Alternativ zur erweiterten Diffusionsgleichung könnte auch das 1. Fick'sche Gesetz herangezogen werden, welches zunächst aufgrund der einfacheren mathematischen Formulierung anwendungsfreundlicher erscheint:

1.Fick'sches Gesetz: [2] S. 81

$$\dot{n}_k'' = -c_{ges,M} \cdot D_{kM} \cdot \frac{\delta x_{kM}}{\delta z} \quad 3-13$$

Im Vergleich zur erweiterten Diffusionsgleichung, in welcher der thermodynamische Diffusionskoeffizient  $D_{kM,0}$  Verwendung findet, wird im Fick'schen Ansatz allerdings der Fick'sche Diffusionskoeffizient  $D_{kM}$  verwendet. Während der thermodynamische

Diffusionskoeffizient  $D_{KM,0}$  selbst für stark nicht-ideale Systeme meist relativ geringe und oft vernachlässigbare Konzentrationsabhängigkeiten aufweist, ist der Fick'sche Diffusionskoeffizient  $D_{KM}$  in sehr komplizierter Form von der Konzentration abhängig. Selbiges gilt auch für die Sorptionskoeffizienten.

Aus diesem Grund wird zur Beschreibung des Stofftransportes in Lösungs- Diffusions-Membranen die erweiterte Diffusionsgleichung verwendet.

Aus Gleichung 3-12 lässt sich unter Zuhilfenahme der genannten Vereinfachungen eine lineare Stofftransportgleichung ableiten: [2] S. 451

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (x_k \cdot p_F - y_k \cdot p_P) \quad 3-14$$

- $y_k$ : Molanteil der Komponente k im Permeat
- $x_k$ : Molanteil der Komponente k im Feed/ Retentat
- $p_F$ : Feedseitiger Druck
- $p_P$ : Permeatseitiger Druck
- $Q_k$ : Permeabilität [kmol/m<sup>2</sup>hbar]

Wie Gleichung 3-14 veranschaulicht, ist der Fluss eines Gases durch die Membran proportional zur Partialdruckdifferenz zwischen beiden Membranseiten. Außerdem hängt er von der membran- und stoffspezifischen Permeabilität  $Q_k$  ab (siehe 3.2.1).

### 3.2.2.3 Polymerkategorien dichter Membranen

Die Polymere, aus welchen dichte Membranen hergestellt werden, können in zwei Kategorien, glasartig und gummiartig, eingeteilt werden. [6] S. 53

Werkstoffe beider Kategorien unterscheiden sich kaum hinsichtlich der Löslichkeitskoeffizienten für eine bestimmte Komponente, die in gummi- und glasartigen Polymeren nahezu gleich groß sind. Die Löslichkeitskoeffizienten hängen in erster Linie nur von der Molekülgröße des sorbierenden Gases ab. Größere Moleküle weisen dabei eine höhere Löslichkeit auf. Ein erheblicher Unterschied ist allerdings in Bezug auf das Niveau der Diffusionskoeffizienten festzustellen. [2] S. 452–454

- **Glasartige Polymere**

In glasartigen Polymeren sind die einzelnen Polymersegmente starr miteinander verbunden. Eine Drehung der Segmente um ihre Achse ist aus geometrischen Gründen (sogenannte sterische Hinderung) nicht möglich. Das Resultat ist ein starres und hartes Polymer. Die thermische Bewegung dieser glasartigen Polymere ist begrenzt, wodurch auch die Diffusionskoeffizienten dieser Gruppe niedrig sind. [6] S. 53

Dies führt in weiterer Folge dazu, dass in glasartigen Polymeren der Einfluss der Diffusion gegenüber der Sorption überwiegt und dadurch kleinere Moleküle aufgrund der besseren Diffusion, trotz geringerer Löslichkeit, bevorzugt permeieren. [2] S. 453

Als Maß für die wirksame Größe unterschiedlicher Gase kann der sogenannte kinetische Durchmesser herangezogen werden. Aufgrund dieser Größe kann eine grobe Abschätzung der Permeationsgeschwindigkeit verschiedener Gase erfolgen. Der kinetische Durchmesser liegt beispielsweise beim „langsamen“ Gas Methan bei etwa 3,8 Å, während er beim „schnellen“ Gas Helium bei nur 2,6 Å liegt. [11] S. 6

Die wichtigsten glasartigen Werkstoffe sind [2] S. 454:

- Polysulfon
- Polyimid
- Polyaramid
- Polycarbonat
- Celluloseacetat
- Polyphenylenoxid

Hohlfasermembranen der Marke SEPURAN® werden mit Polymeren auf Polyimidbasis hergestellt, wodurch diese Membranen zur Gruppe der glasartigen gehören.

- **Gummiartige Polymere**

In gummiartigen Polymeren können sich die Polymersegmente frei um ihre Achse drehen. Dies führt zu einem weichen und elastischen Polymer. Die thermische Bewegung der Polymersegmente führt zu großen Diffusionskoeffizienten. [6] S. 53

Im Gegensatz zu den glasartigen Polymeren, bestimmt die Löslichkeit eines Moleküls das Permeationsverhalten in gummiartigen Membranen. Größere, besser lösliche Moleküle werden bevorzugt transportiert, obwohl deren Diffusionskoeffizient einen geringeren Wert annimmt. Aufgrund der deutlich höheren Diffusionskoeffizienten gummiartiger Membranen, übersteigt das Gesamtniveau der Permeation das der glasartigen Membranen. [2] S. 453

Die aktuell einzigen bedeutenden gummiartigen Werkstoffe sind Silikone wie [2] S. 454:

- Polydimethylsiloxan
- Polyoctylmethylsiloxan

### 3.2.3 Theorie zur Temperaturabhängigkeit der Permeation in Gasseparationsmembranen

#### Mathematische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit

Die Permeation von Gasmolekülen durch Polymermembranen ist temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit kann im Allgemeinen durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden. Dies gilt sowohl für die Löslichkeit  $S_k$ , als auch für den Diffusionskoeffizienten bzw. die Diffusivität  $D_k$  einer Spezies ([12] S. 149, [13]):

Berechnung des Diffusionskoeffizienten [2] S. 454

$$D_k(T) = D_{k0} \cdot e^{-\frac{E_d}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad 3-15$$

Berechnung des Löslichkeitskoeffizienten [2] S. 454

$$S_k(T) = S_{k0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_L}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad 3-16$$

Da sowohl Diffusionskoeffizient als auch Löslichkeit in Polymermembranen in gleicher Weise von der Temperatur abhängig sind, trifft dies auch auf die Permeabilität  $Q_k$ , welche direkt proportional zu diesen Größen steht, zu.

Berechnung der Permeabilität [2] S. 451

$$Q_k \sim \frac{D_k S_k}{\delta} \quad 3-17$$

Mit einer von der Temperatur unabhängigen aktiven Schichtdicke  $\delta$  und der obigen Formel folgt:

$$Q_k(T) \sim \frac{D_k(T) \cdot S_k(T)}{\delta} = \frac{D_{k0} \cdot e^{-\frac{E_d}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \cdot S_{k0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_L}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}}{\delta}$$

und somit [2] S. 455

$$Q_k(T) = Q_{k0} \cdot e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \text{ mit } E = E_a + \Delta H_L \quad 3-18$$

Gleichung 3-18 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität. Dabei stellt E eine Art Aktivierungsenergie für die Permeation eines Gases durch die Membran dar. Diese setzt sich wiederum aus der Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_A$  und der Lösungswärme  $\Delta H_L$  zusammen. Die Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_A$  nimmt unabhängig vom vorliegenden Gas stets positive Werte an. Im Gegensatz dazu kann die Lösungswärme abhängig vom betrachteten Gas sowohl positiv als auch negativ sein. [2] S. 455

### Auswirkung der Temperatur auf verschiedene Gastypen [2] S. 455

Die Auswirkung der Temperatur auf die Permeabilität  $Q_k$  eines Gases durch die Membran hängt vom Gas ab, wobei zwischen zwei verschiedenen Gastypen unterschieden wird:

- Permanente Gase (z.B.  $O_2$ ,  $N_2$ ) besitzen eine äußerst kleine, meist vernachlässigbare Lösungswärme, wodurch die Aktivitätsenergie der Permeation E stets positiv ist und ein Anstieg der Permeabilität mit steigender Temperatur beobachtet werden kann.
- Kondensierbare Gase (z.B. Propan, i-Butan) können zum Teil hohe negative Lösungswärmen besitzen, wodurch E negativ werden kann und die Permeabilität folglich mit ansteigender Temperatur abnimmt.

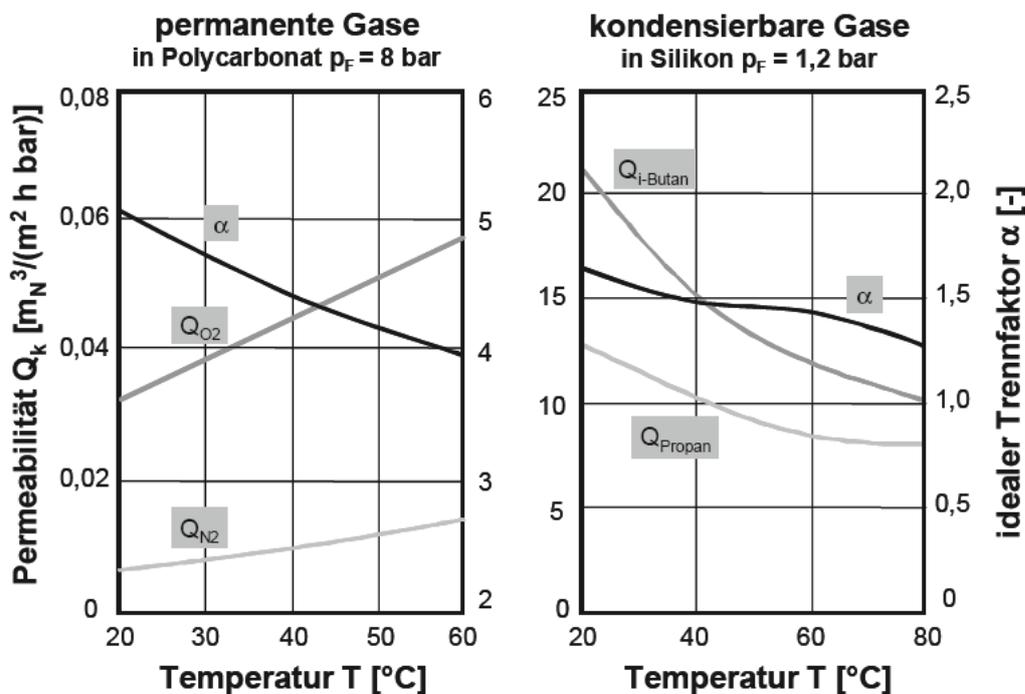


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeiten der Permeabilität [2] S. 455

Die in Abbildung 5 dargestellten Diagramme zeigen das unterschiedliche Verhalten der Permeabilitäten beider Gastypen. Für beide Fälle sinkt die Selektivität  $\alpha$  mit ansteigender Temperatur, unabhängig ob es sich bei der untersuchten Membran um ein glas- oder gummiartiges Material handelt.

Abbildung 5 zeigt, dass die Temperatur zu einem bestimmten Grad als Regelparameter für das Arbeitsverhalten der Membran herangezogen werden kann.

### 3.2.4 Theorie zur Druckabhängigkeit der Permeation in Gasseparationsmembranen

#### 3.2.4.1 Allgemein

Zur Beschreibung der Druckabhängigkeit von Gasseparationsmembranen konnte bis dato kein allgemeines Erklärungsmodell gefunden werden, wodurch man auf empirische Methoden zurückgreift und das Verhalten je nach Membrantyp im Versuch ermittelt.

Laut dem einfachen Lösungs- Diffusionsmodell ist die Reinstoffpermeabilität, also der Fluss pro Triebkraft (angegeben z.B. in  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{hbar}$  oder GPU), druckunabhängig. In Untersuchungen unterschiedlicher Autoren konnte dies sowohl in glasartigen, als auch in gummiartigen Membranen oftmals festgestellt werden. Allerdings gibt es in bestimmten Fällen auch Abweichungen, vor allem im Falle von Gasen mit ausgeprägtem Realgasverhalten. Das Lösungsverhalten des Polymers weicht in diesem Fall vom linearen Henry- Verhalten ab und die Adsorptionisotherme ist nicht mehr linear. [2] S. 456

#### 3.2.4.2 Druckabhängigkeit von Hohlfasermembranen

Die Abhängigkeit der Permeation und der Trennleistung einer Membran vom Druck ist von entscheidender Bedeutung für die Auslegung von Membrananlagen. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, wobei Rautenbach et al. [14] asymmetrische, glasartige Hohlfasermembranen zur Gasseparation untersuchte.

Da im Zuge des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit ebenfalls asymmetrische, glasartige Membranen verwendet werden, beschränkt sich dieser Abschnitt auf diesen Membrantyp.

Rautenbach et al. [14] untersuchte das Verhalten von asymmetrischen, glasartigen Polysulfon – und Polyphenylenoxidmembranen. Dabei wurde die Druckabhängigkeit der Permeabilität unterschiedlicher Reingase und Anströmrichtungen (Bore- und Shell-Side siehe 3.3.5) der Membran im Druckbereich 2,8 bis 12,8 bar<sub>a</sub> analysiert. Sämtliche Experimente wurden im

Dead End- Modus unter Verwendung der Reingase Helium, Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt (siehe Abbildung 6):

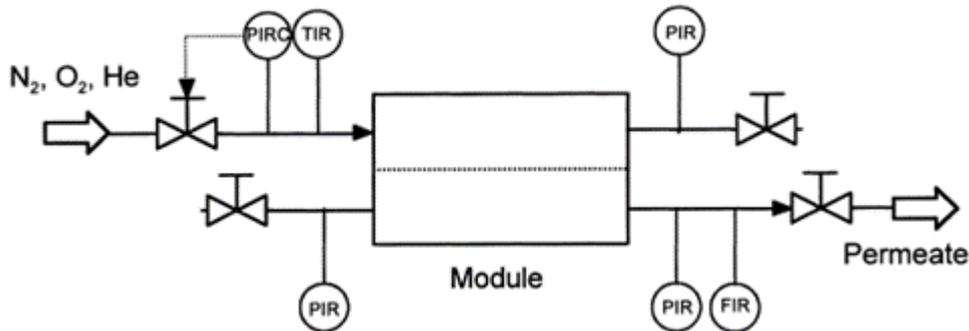


Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Druckabhängigkeit [14] S. 218

Aus früheren Untersuchungen von Haraya et al. ([15], [16]), in welchen asymmetrische Polyimid- Hohlfasermembrane untersucht wurden, ist bekannt, dass die materialspezifische intrinsische Permeabilität von permanenten Gasen, wie Sauerstoff oder Stickstoff, vom Druck unabhängig ist oder allenfalls in geringem Maße mit steigendem Druck abnimmt.

Trotz druckunabhängiger intrinsischer Permeabilität, wurde bei der Untersuchung von handelsüblichen glasartigen Hohlfasermembranen durch Rautenbach et al. festgestellt, dass die membranspezifische Permeabilität leicht vom Betriebsdruck abhängig ist. Des Weiteren wurde, wie Abbildung 7 anschaulich zeigt, ein signifikant unterschiedliches Verhalten von Bore- und Shell- seitiger Anströmung beobachtet. [14] S. 218

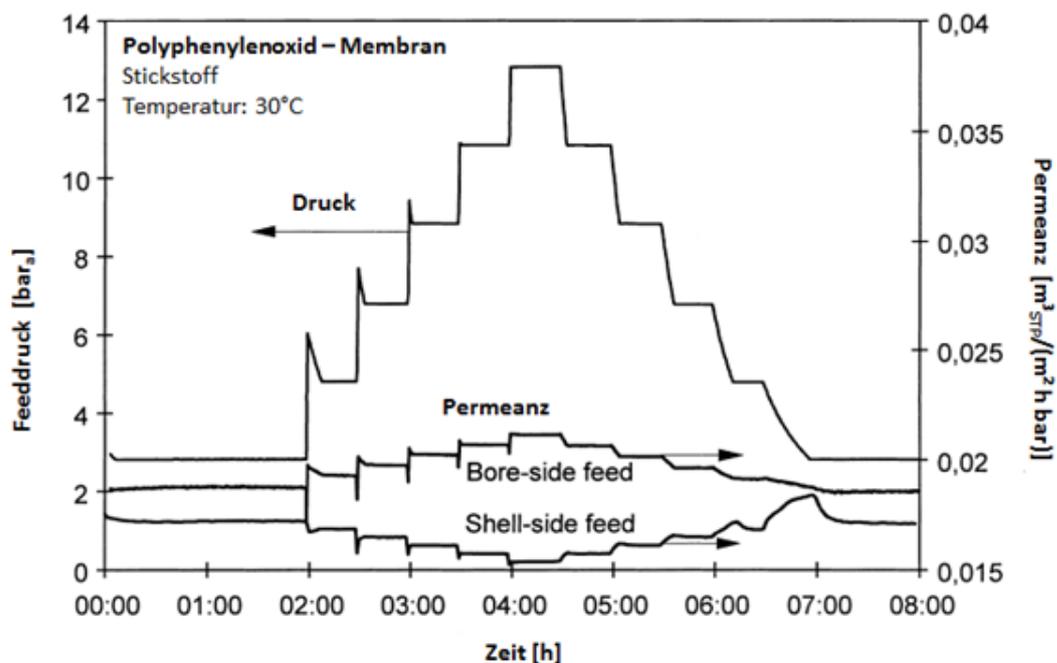


Abbildung 7: Messverlauf der Druckabhängigkeit einer Polyphenylenoxid- Membran [14] S. 219

Wie in der obigen Abbildung dargestellt, ergaben die Untersuchungen der Polyphenylenoxid-Membran von Rautenbach et al. [14], Shell- seitige Permeabilitäten, welche stets unter jener des Bore- side- Feeds lagen. Mit zunehmendem Druck wurde der Unterschied immer ausgeprägter.

Diese Charakteristik zeigte sich auch bei der Untersuchung der Polysulfon- Membran, obwohl sich diese hinsichtlich verwendetem Polymer, Morphologie und Geometrie stark unterscheiden.

Im Druckbereich von 2,8 bis 12,8 bar<sub>a</sub> wurde Bore- seitig bei beiden Membrantypen unabhängig vom betrachteten Gas (He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) ein Permeabilitätsanstieg um 6 bis 12% des Ausgangswertes verzeichnet. Shell- seitig konnte für Sauerstoff und Stickstoff eine Permeabilitätsabnahme um etwa 4 bis 8% des Ausgangswertes festgestellt werden. Helium zeigt hier keine signifikante Veränderung (siehe Abbildung 8).

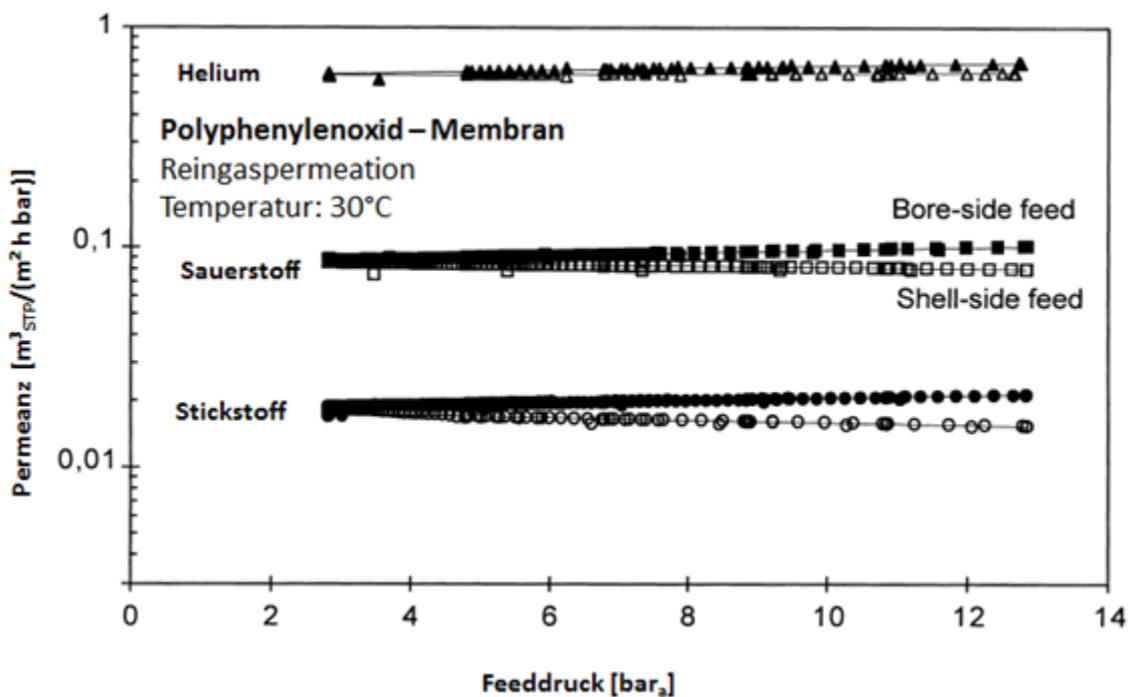


Abbildung 8: Druckabhängigkeit der Permeabilität einer Polyphenylenoxid- Membran mit Bore- und Shell-side Feed [14] S. 220

Da die Effekte für alle Gase in relativen Zahlen ähnlich waren, wurde keine signifikante Veränderung der Reingasselektivitäten festgestellt. [14] S. 219

Im Zuge der dargestellten Experimente wurde des Weiteren festgestellt, dass die asymmetrischen Permeationseigenschaften der untersuchten Membranen vom Differenzdruck zwischen Feed- und Permeatraum und nicht vom absoluten Betriebsdruck abhängig sind. Bei Erhöhung des Permeatdruckes und gleichzeitiger Beibehaltung der Druckdifferenz werden dieselben Charakteristika erhalten. [14] S. 221

### Hypothesen zur Erklärung der Druckabhängigkeit des dargestellten Versuches [14] S. 221

Zur Erklärung der Druckabhängigkeiten der Permeabilitäten in Hohlfasermembranen existieren in der Literatur folgende Überlegungen:

- **Ansatz 1: Druckabhängigkeit der intrinsischen Permeabilität**

#### **Erklärung:**

Wäre die intrinsische Permeabilität des Polymers entgegen bisheriger Erkenntnisse druckabhängig, so müsste diese Druckabhängigkeit symmetrisch, also unabhängig von der Durchströmungsrichtung, sein. Eine Druckabhängigkeit der intrinsischen Permeabilität kann somit Unterschiede zwischen Bore- und Shell- seitiger Anströmung nicht erklären.

- **Ansatz 2: Unterschiedlicher Einfluss/ Widerstand der Stützschrift**

#### **Erklärung:**

Asymmetrische Membranen bestehen wie beschrieben aus einer dichten Deck- und einer porösen Trägerschicht (Stützschrift). Der Fluss durch die Membran kann nach dem sogenannten Widerstandsmodell ([17]) berechnet werden:

$$\frac{1}{Q_{i,total}} = \frac{1}{Q_{i,Deckschicht}} + \frac{1}{Q_{i,Trägerschicht}} \quad 3-19$$

Der Fluss eines Reingases in der Stützschrift kommt je nach Porengröße durch Knudsendiffusion oder viskosem Fluss zustande. Im Falle eines großen Beitrags des viskosen Flusses hängt die Permeabilität in der porösen Schicht linear vom mittleren Druck  $p_m$  in dieser ab:

$$Q_{i,Stützschrift} = a + b \cdot p_m \quad 3-20$$

Da der mittlere Druck in der Stützschrift bei Bore- und Shell-Side-Feed unterschiedlich ist, könnten so Unterschiede der Permeabilitäten beider Anströmrichtungen erklärt werden. Allerdings ergeben sich in den Ergebnissen, der von Rautenbach et. al durchgeführten Versuche, Widersprüche:

- Der Widerstand in der Trägerschicht sollte große Auswirkungen auf hochpermeable und nur geringe auf niederpermeable Gase haben. Das Experiment zeigt jedoch ähnliche relative Verläufe für alle Gase.
- Da die Permeabilität durch die Trägerschicht vom mittleren Druck abhängt, müsste diese bei einem höheren Druckniveau einen geringeren Anteil an der Gesamtpermeabilität einnehmen. Die Experimente zeigten keinen Einfluss des absoluten Druckniveaus.

- **Ansatz 3: Fehlstellen in aktiver Trennschicht**

**Erklärung:**

Im Falle einer nicht vollständig-dichten aktiven Trennschicht, kommt es zu einem Stoffstrom durch die Fehlstellen, den sogenannten Pinholes. Dieser Stofftransport kann je nach Fehlstellen- Dimension für kleine Durchmesser vom Druck unabhängig (Knudsendiffusion siehe 3.2.2.1) oder bei größeren Durchmessern vom Druck abhängig sein (konvektiver Fluss).

Dies führt zu einem Gesamtpermeatstrom, welcher sich aus einem Fluss durch die aktive Trennschicht (Diffusion) und einen Fehlstellenstrom durch die Pinholes zusammensetzt: [14] S. 222

$$Q_{i,total} = Q_{i,skin} + Q_{i,pinhole} \quad 3-21$$

Die resultierende Permeabilität ist im Fall eines beträchtlichen Beitrags des konvektiven Flusses somit linear vom mittleren Druck in der Fehlstelle abhängig.

**Mathematische Beschreibung des viskosen Flusses durch pinholes [2] S. 100**

Laminare Strömungen eines kompressiblen Fluids durch zylindrische Poren können mittels des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes mit druckabhängiger Dichte berechnet werden. Die mathematische Beziehung für den flächenspezifischen Stoffmengenstrom einer Komponente  $k$  in mol/m<sup>2</sup>s lautet dabei: [2] S. 100

$$\dot{n}_k'' = \frac{\varepsilon}{32 \eta \tau} \cdot \frac{d_{pore}^2 p_m}{R T} \cdot \frac{\Delta p_k}{\delta} \quad 3-22$$

Die Beziehung enthält neben der Porosität  $\varepsilon$ , die Dicke  $\delta$  sowie einen Tortuosität genannten Umwegfaktor  $\tau$ .

Der Umwegfaktor muss über Versuche bestimmt werden und nimmt in den meisten Fällen Werte zwischen 2 und 2,5 an. [2] S. 77

Das Hagen-Poiseuillesche Gesetz mit druckabhängiger Dichte zeigt, dass der Druck bei einer viskosen Strömung eines kompressiblen Fluids quadratisch in die Berechnung des flächenspezifischen Stoffstromes eingeht. Das bedeutet auch, dass die Permeabilität, also der auf die Triebkraft (den Druck) bezogene Fluss, einer viskosen Strömung druckabhängig ist.

- **Ansatz 4:** mechanische Deformationen

**Erklärung:**

Bei Untersuchungen gummiartiger Hohlfasermembranen ([18], [19]) wurde in der Vergangenheit festgestellt, dass es zu einer elastischen mechanischen Verformung kam, aufgrund welcher in weiterer Folge Veränderungen der Permeabilität resultierten.

Für den Fall, dass sich aufgrund einer Änderung der Druckdifferenz der Faserdurchmesser ändert, ändert sich die Permeabilität in gleicher Weise:

- Bei Bore-Side-Feed kommt es zu einer Vergrößerung des Durchmessers und zu einer Vergrößerung der Permeabilität
- Bei Shell-Side-Feed kommt es zu einer Verkleinerung des Durchmessers durch Kompression des Materials und dadurch zu einer Verringerung der Permeabilität.

Prinzipiell könnten alle Versuchsergebnisse mit glasartigen Hohlfasermembranen von Rautenbach et. al auf diese Weise erklärt werden. Zur Verifizierung wurden die Hohlfasermembranen unter einem Mikroskop mit Druck beaufschlagt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Bildanalysesystems eine Veränderung des Durchmessers geprüft. Es konnte in diesem Fall allerdings keine wesentliche Änderung des Durchmessers festgestellt werden!

Dennoch kommt Rautenbach et. al zum Ergebnis, dass vermutlich mechanische Spannungen für die beobachteten Messverläufe verantwortlich sind und den Einfluss der anderen Ansätze (1 bis 3) übersteigen, wobei diese Erklärung aufgrund der nicht-festgestellten Verformungen nur als Arbeitshypothese bezeichnet wird.

### 3.3 Produktbeschreibung SEPURAN®

#### 3.3.1 Aufbau Separationsmodule

Die im Zuge dieser Masterarbeit untersuchten Membranen zur Gasseparation gehören zur Produktfamilie SEPURAN® von Evonik Industries. Je nach Anwendungsgebiet unterscheiden sich die SEPURAN®- Produkte hinsichtlich Faseranzahl, Membrantyp, Modulgröße sowie Betriebsweise. Jedes Membranmodul besteht aus mehreren tausend Hohlfasern aus Polyimid mit einem Innendurchmesser von ca. 100 Mikrometer. Diese Hohlfasern, deren Enden in Kunstharz eingebettet sind, werden in Kartuschen zusammengefasst. Diese Kartuschen werden im Anschluss in ein Edelstahlgehäuse eingesetzt, welche je nach Bedarf verschalten werden können. [20]

#### 3.3.2 Membranaufbau

Die eingesetzten SEPURAN®- Hohlfasern sind aromatische Polyimid- Membranen, welche zur Gruppe der glasartigen Polymere gehören. [2] S. 456

Dabei handelt es sich um anisotrope Membranen, welche neben einer sehr dünnen, dichten aktiven Membranschicht über eine poröse Stützschrift verfügen. Diese Stützschrift fungiert als mechanische Unterstützung. Da der Stofftransport durch die Membran umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist, besitzen anisotrope Membranen mit ihren dünnen aktiven Schichten einen entscheidenden wirtschaftlichen Vorteil im Vergleich zu anderen Membrantypen. [6] S. 5 ff

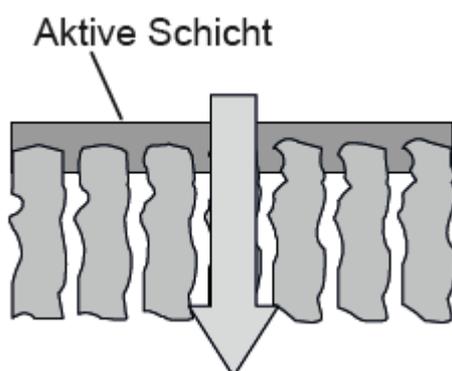


Abbildung 9: Aufbau einer asymmetrischen Membran [2] S. 74

Wie Abbildung 9 veranschaulicht, muss eine asymmetrische Membran gedanklich als Reihenschaltung einer dichten und einer porösen Membran aufgefasst werden. Dabei erfolgt der Transport der permeierenden Spezies durch die aktive Schicht durch Diffusion. Der Stofftransport durch die poröse Stützschrift kann durch Konvektion oder Diffusion erfolgen. [2] S. 74

Aus Herstellungsgründen kann es vereinzelt zur Bildung von Fehlstellen, sogenannten pinholes, in der aktiven Schicht kommen, wodurch es zu einem überlagerten, druckabhängigen konvektiven Stofffluss durch die aktive Schicht kommen kann (Nähere Informationen dazu 3.2.4).

### 3.3.3 Herstellungsprinzip

Bei SEPURAN® - Membranen handelt es sich um sogenannte integral-asymmetrische Phaseninversionsmembranen, welche nur aus einem einzigen Polymer hergestellt werden. Dabei wird eine Fällung des Polymers aus einer homogenen Lösung durchgeführt. In Kombination mit weiteren Verfahrensschritten entstehen die aktive Schicht und deren Unterstruktur, welche sich nur durch Porengröße und Porosität unterscheiden. Der Übergang zwischen aktiver Schicht und Stützschiicht ist dabei kontinuierlich (interne Kommunikation, [2] S. 21).

Im Anschluss an die Faserbehandlung werden die einzelnen Fasern miteinander verklebt. Der Verguss, welcher jede einzelne Hohlfaser umgibt und den Permeat- vom Retentatraum trennt, wird als Potting bezeichnet und besteht meist aus einem Epoxidharz. In weiterer Folge wird das Membranbündel in einen Druckbehälter eingesetzt und bildet so ein einsatzfähiges Modul (interne Kommunikation).

### 3.3.4 Membranpolymer und Eigenschaften

Bei dem zur Herstellung von SEPURAN®- Membranen verwendeten Polymer handelt es sich um den Hochleistungskunststoff Polyimid.

#### Polyimid- Herstellung [21]

Bei der Herstellung von Polyimiden existieren verschiedene Herstellungsrouten. Das von der Evonik Fibres GmbH produzierte aromatische Polyimid P84 wird durch Polykondensation unter Abspaltung eines CO<sub>2</sub>- Moleküls hergestellt. Bei dieser Reaktion reagiert BTDA (Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid) mit MDI (Methylendiisocyanate) und TDI (Toluoldiisocyanat), wobei DMF (Dimethylformamid) als Lösungsmittel dient (siehe Abbildung 10). Das Produkt der Polyimid- Synthese ist eine DMF-P84- Lösung, welche im Anschluss im Nassspinnverfahren versponnen werden kann. Da die Synthese des Polymers nicht Teil dieser Arbeit ist, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

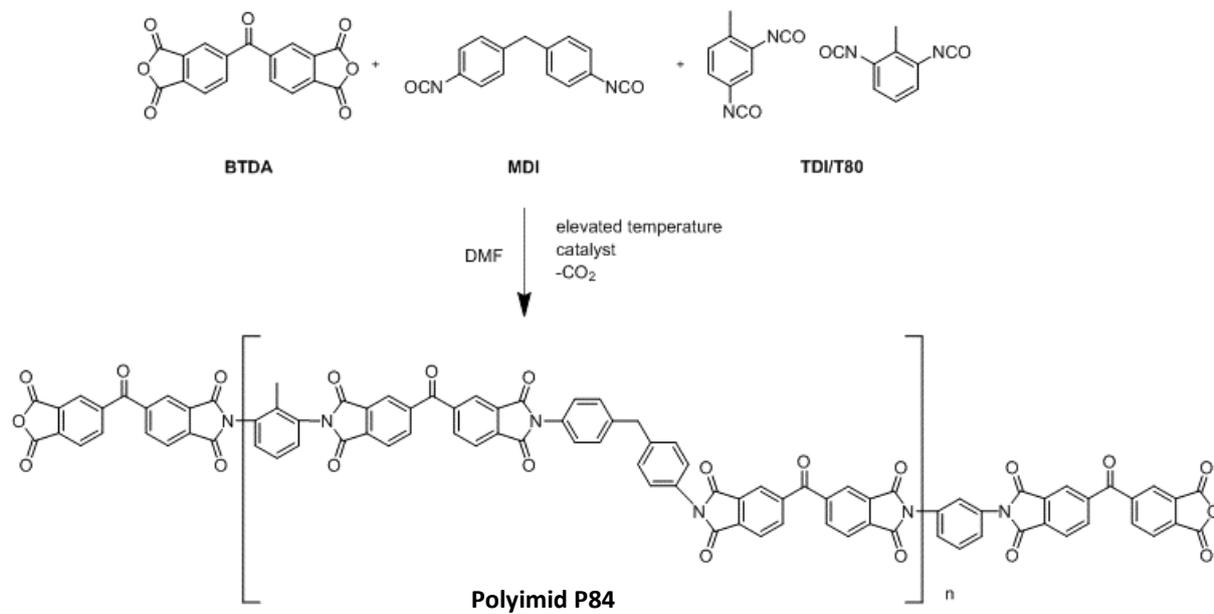


Abbildung 10: Schema der Herstellung des Polyimids P84

### P84 -Polyimid- Eigenschaften [22] S. 35

Polyimide sind hochtemperaturbeständige Hochleistungskunststoffe. Aufgrund der chemischen Struktur, bestehend aus stabilen Imidgruppen und aromatischen Molekülketten, besitzen sie sehr gute mechanische Festigkeiten und Dauerwärmebeständigkeiten bis 300°C und sind gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und Säuren beständig. Längere Kontaktzeiten in stark alkalischen Medien führen zur Zerstörung des Polymers.

Außerdem ist das Polyimid P84 schwer entflammbar und selbsterlöschend. Diese Eigenschaft kann über den LOI, den Limiting Oxygen Index nach ASTM D2863, charakterisiert werden. Mit diesem Standard – Testverfahren, in dem die minimale Sauerstoffkonzentration zur Unterstützung einer kerzenähnlichen Verbrennung von Kunststoffen ermittelt wird, ergibt sich ein LOI von 36-38% Sauerstoff. Das Polymer ist somit in Luft bei Umgebungsbedingungen nicht entflammbar.

Nachteilig an diesem Polymer ist nicht nur der hohe Preis, sondern auch die eingeschränkte Verarbeitbarkeit. Aufgrund der amorphen Struktur besitzt Polyimid keinen Schmelzpunkt, wodurch es nur eingeschränkt verarbeitet werden kann.

### 3.3.5 Anströmung Separationsmodule

Membranmodule können grundsätzlich auf verschiedene Arten verschaltet werden. Neben der Verschaltung der einzelnen Module, in Serien- oder Parallelschaltung, kann auch die Anströmung innerhalb eines Modules variiert werden.

SEPURAN® -Module werden meist im Gegenstromprinzip betrieben, wobei man in Shell- und Bore-Side-Feed unterscheidet:

Bore- Side- Feed (siehe Abbildung 11) bedeutet, dass die Membrane von der Innenseite beaufschlagt wird, das Permeat kann im Anschluss daran an der Außenseite abgezogen werden. Bei der Betriebsweise mit Shell- Side- Feed (Abbildung 12) wird die Membrane von der Außenseite mit dem Feed beaufschlagt, wobei das Permeat die Membran über den Innenraum der Hohlfaser verlässt.

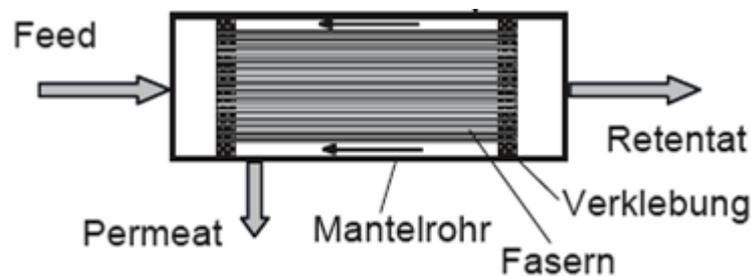


Abbildung 11: Strömungsführung bei Bore- Side Anströmung [2] S. 470

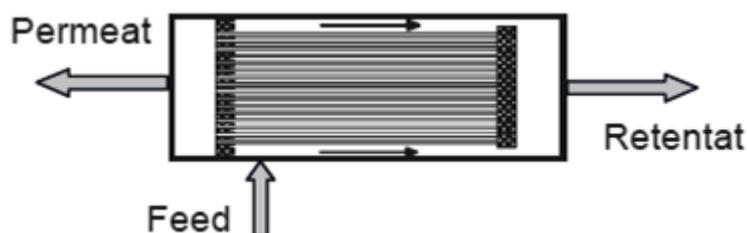


Abbildung 12: Strömungsführung bei Shell- Side Anströmung [2] S. 470

Wie in Abbildung 11 und Abbildung 12 ersichtlich, liegt die Öffnung der Permeatleitung bei Gegenstromführung in der Nähe des Feed- Eingangs. Der Vorteil dieser Strömungsführung liegt in den konstanten treibenden Kräften entlang der Membrane (siehe Abbildung 13). (unternehmensinterne Quelle Evonik)

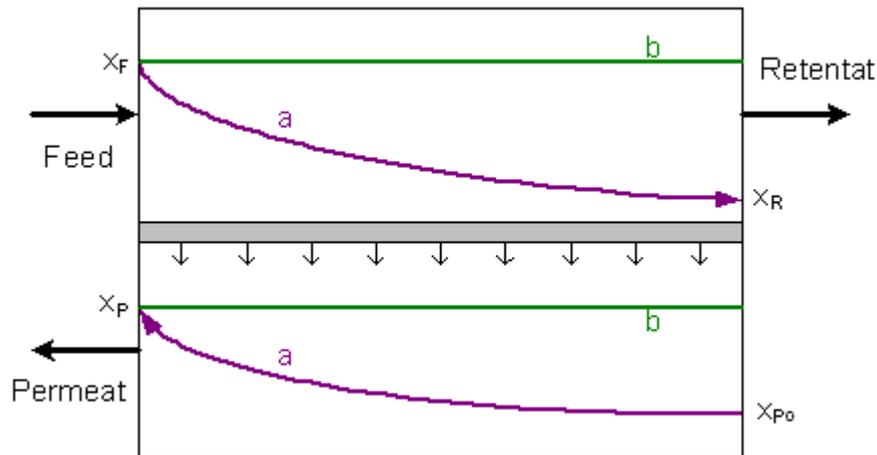


Abbildung 13: Darstellung der Triebkräfte entlang der Membran bei Gegenstromführung [23]

### 3.3.6 Anwendungen SEPURAN®

#### SEPURAN® Green [24] S. 6

SEPURAN® Green wird aufgrund seiner hohen  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ - Selektivität zur Biogasaufbereitung verwendet. Das Rohbiogas, ein Gemisch aus etwa 55-65% Methan und 30-45% Kohlendioxid, sowie anderer Spurengase wie Schwefelwasserstoff wird zunächst vorbehandelt (Entschwefelung mit Aktivkohle, Filtration, Trocknung). In der anschließenden Aufbereitung mittels SEPURAN® Green, wird der Gasstrom in einen  $\text{CH}_4$ - reichen Retentatstrom (Produkt) und einen  $\text{CO}_2$ - reichen Permeatstrom (Abgas) aufgeteilt. Dabei beträgt der Methanschluß (Verlust) etwa 1%. Das so gewonnene Biomethan (Reinheit bis zu 99%  $\text{CH}_4$ ) kann im Anschluss in das Erdgasnetz eingespeist werden.

#### SEPURAN® Noble [25] S. 4–7

SEPURAN® Noble besitzt die höchste Selektivität der Produktgruppe und wurde speziell zur Helium- und Wasserstoffaufbereitung entwickelt.

Helium wird aufgrund seiner Inertheit und der hohen thermischen Leitfähigkeit in zahlreichen industriellen Prozessen, wie etwa als Kühlgas in der Glasfaser-Industrie, verwendet. Mithilfe von SEPURAN® Noble kann es aus Prozessgasen oder Erdgas permeatseitig rückgewonnen werden. Bei der Herstellung von hochreinem Helium wird die Membrantechnologie mit einer Druckwechseladsorption (PSA) kombiniert.

Wasserstoff wird in zahlreichen chemischen Reaktionen, wie etwa in der Ammoniak- oder Methanol-Produktion, eingesetzt. Dabei wird der eingesetzte Wasserstoff oftmals nicht vollständig umgesetzt. Mit SEPURAN® Noble kann dieser im Permeat rückgewonnen und gereinigt werden und steht somit wieder für den Einsatz im Reaktor zur Verfügung.

**SEPURAN® N<sub>2</sub> [26] S. 4–6**

SEPURAN® N<sub>2</sub> wurde speziell für die Stickstoffgewinnung entwickelt. Durch Luftzerlegungsanlagen mit diesen Modulen kann Stickstoff in hoher Reinheit (bis zu 99,5%) gewonnen werden, welcher in erster Linie zur Inertisierung von Hohlräumen eingesetzt wird. Der Großteil des Sauerstoffs verlässt die Module über den Permeatstrom, zurück bleibt ein Stickstoffreiches Retentat. Anwendungsgebiete sind dabei Brand- und Explosionsschutz, Schiff- und Luftfahrt sowie die Lebensmittelindustrie.

**3.3.7 Performancebestimmung SEPURAN®**

Im Zuge der Qualitätskontrolle und zur Charakterisierung von Modulen, wird mit jedem Modul eine Luftzerlegung durchgeführt. Dies geschieht bei einem standardisierten Druck und Stagecut, sodass eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Messungen gegeben ist.

Im Zuge dieser Charakterisierung werden die Volumenströme von Feed, Retentat und Permeat aufgezeichnet. Außerdem wird die Sauerstoffkonzentration der einzelnen Ströme mittels Sauerstoffsensoren bestimmt.

Die daraus ermittelten Größen Selektivität und Permeabilität (angegeben als GPU) werden mit unternehmensinternen Zielwerten verglichen und bei entsprechender Erfüllung der Anforderungen erfolgt die Produktdeklaration für das jeweilige Modul.

## 4 Praktischer Teil

Wie im theoretischen Teil der Arbeit beschrieben, stellt die Druckabhängigkeit der Permeabilität verschiedener Gase und der daraus folgenden Selektivitäten ein wichtiges Kriterium bei der Auslegung von Membrananlagen dar. Da die Evonik Fibre GmbH Module für den Gebrauch sowohl im Bore- als auch im Shell- Side- Betrieb herstellt, wurden Versuche zur Untersuchung des Druckverhaltens der Membran von beiden Anströmseiten durchgeführt.

Sämtliche in dieser Masterarbeit behandelten Experimente und Versuche wurden in der unternehmensinternen Technikumsanlagen der Evonik Fibres GmbH in Schörfling am Attersee im Zeitraum von Oktober 2016 bis Juni 2017 durchgeführt.

### 4.1 Ziel des praktischen Teils

Das Ziel des praktischen Teils der Masterarbeit ist, wie unter 2.2 beschrieben, Erkenntnisse über die Permeationseigenschaften von SEPURAN®-Modulen unter verschiedenen Prozessparametern (z.B. Druckvariationen) zu gewinnen. Insbesondere soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Anströmrichtung der Membranen bei hohen Prozessdrücken auf das Trennungsverhalten von Gasgemischen hat.

Mit den Ergebnissen dieser Messungen soll ein Modell entwickelt werden, mit dem zukünftige Prozessauslegungen verbessert werden können.

### 4.2 Zulässige Anströmrichtungen der Module

Im Zuge der Untersuchung von in ihrer Bauart verschiedener Module ist im Besonderen auf die zulässige Anströmrichtung zu achten.

Produkte mit Durchmesser 2- bzw. 4- Zoll (z.B. für Biogasanwendungen SEPURAN GREEN®) sind für eine Bore- Side- Anströmung konzipiert und werden nur in dieser Betriebsweise verwendet. Für Anwendungen in höheren Druckbereichen bis 100 bar Transmembrandruck (interne Kommunikation), wie zum Beispiel 8- Zoll- Module für den Erdgassektor, werden die Module Shell- seitig angeströmt. Die Konstruktionsweise der Module unterscheidet sich grundlegend, ein Anströmen entgegen der vorgesehenen Betriebsweise führt ohne konstruktive Veränderungen zur Zerstörung des Moduls.

Da zum momentanen Zeitpunkt (2017) aus Konstruktionsgründen keine Produktgruppe existiert, welche sowohl Bore- als auch Shell- seitig mit Druck beaufschlagt werden darf, wurden firmenintern im Zeitraum der Masterarbeit dafür geeignete Labormodule mit der Bezeichnung „LASMO“ (Lab Scale Module) entwickelt.

## 4.3 Allgemeines zu Reingasexperimenten

### 4.3.1 Versuchsaufbau

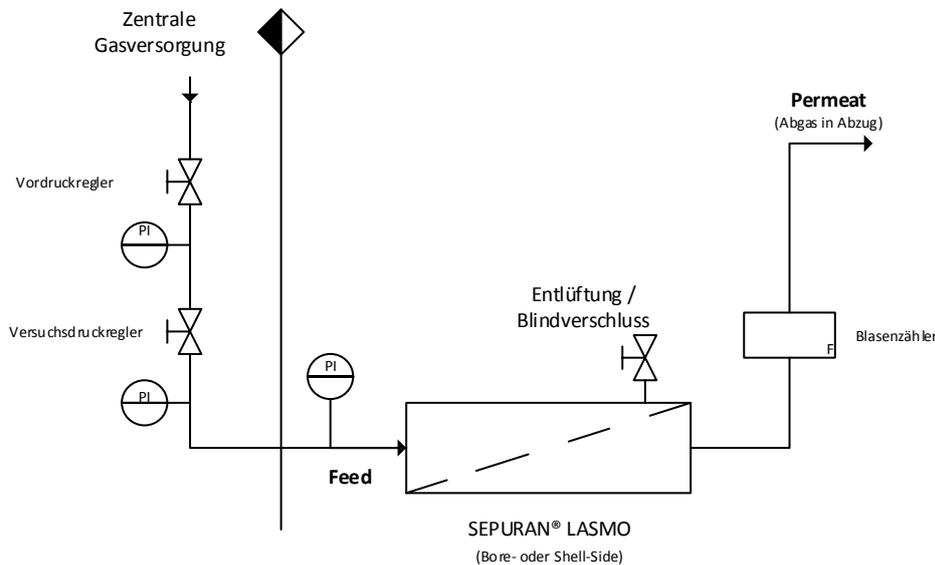


Abbildung 14: Versuchsaufbau und Gasversorgung der Reingasexperimente im Dead- End-Modus mit LASMO- Modul für Shell- und Bore- seitige Vermessung der Druckabhängigkeit

Wie in Abbildung 14 dargestellt, wurden die verwendeten Module zu jedem Zeitpunkt im „dead-end- Modus“ betrieben. Das bedeutet, dass der Retentat- Anschluss mit einer Blindverschraubung verschlossen wurde und sämtliches Gas nur durch permeieren durch die Membran das Modul permeatseitig verlassen konnte. Die Module wurden sowohl in Bore- als auch im Shell- Side- Modus betrieben (siehe 3.3.5). Die Einstellung des Feeddrucks erfolgte über eine zentrale Gasversorgung mit einem Maximaldruck von 55 barg.

### 4.3.2 Verwendete Messgeräte

Manometer Feeddruck: analog 0-100 bar, EN837-1 (#112456655)

Blasenzähler: Restek Soap Film Bubble Flowmeters:

- 1ml (#20135)
- 50ml (#20136)

Sigma-Aldrich Bubble Flowmeters

- 10CC EA (#20562 Supelco)
- 25CC (#20431 Supelco)

Stoppuhr: Stoppuhr digital Countdown C-563, Conrad Electronic

### 4.3.3 Verwendete Module

Die Reingasexperimente wurden mit Modulen im Labormaßstab, sogenannten LASMOs (Lab Scale Modules), durchgeführt. Die spezielle Bauart dieser Module ermöglicht ein Anströmen sowohl von der Innenseite der Membran (Bore- Side) als auch von der Außenseite (Shell- Side). Außerdem können auf relativ einfache Weise Membrantyp (unterschiedliche Wandstärken, Polymerzusammensetzungen, Verarbeitungen etc.) und Modulwerkstoffe (Kunstharz für Potting etc.) sowie Anzahl und Länge der Fasern variiert werden.

Insgesamt wurden zwei Reingas- Messreihen mit unterschiedlichen LASMO- Modulen durchgeführt. In beiden Modulen wurde die gleiche Anzahl an Membranfasern verbaut, die Länge und die daraus folgende Membranfläche waren jedoch unterschiedlich.

### 4.3.4 Verwendete Reingase

Im Zuge der Reingasmessungen wurden folgende Gase verwendet:

- Sauerstoff:    Hersteller:    Linde Gas GmbH  
                  Bezeichnung: Sauerstoff 5.0  
                  Reinheit:      $\geq 99,999 \%$
- Stickstoff:    Hersteller:    Linde Gas GmbH  
                  Bezeichnung: Stickstoff 5.0  
                  Reinheit:      $\geq 99,999 \%$
- Argon:         Hersteller:    Linde Gas GmbH  
                  Bezeichnung: Argon 5.0  
                  Reinheit:      $\geq 99,999 \%$

### 4.3.5 Durchführung

#### Vorbereitung

In Vorbereitung auf die Vermessung der Druckabhängigkeiten wurde jedes Modul im dead-end- Modus konditioniert. Unter Konditionierung versteht man die Bore- seitige Beaufschlagung der Membran mit einem Gas, üblicherweise Druckluft, unter einem bestimmten Druck, einiger wenige bar, für die Dauer von mehreren Stunden. Die Konditionierung, deren genauer physikalischer Ablauf Gegenstand laufender Forschungsaktivitäten des Unternehmens ist, führt zu einer Verbesserung der Trennleistung und der Permeabilität der Module. Sie ist, wie Vorversuche (siehe Abbildung 15) eindeutig zeigten, notwendig, um eine Vergleichbarkeit hintereinander folgender Messungen zu gewährleisten:

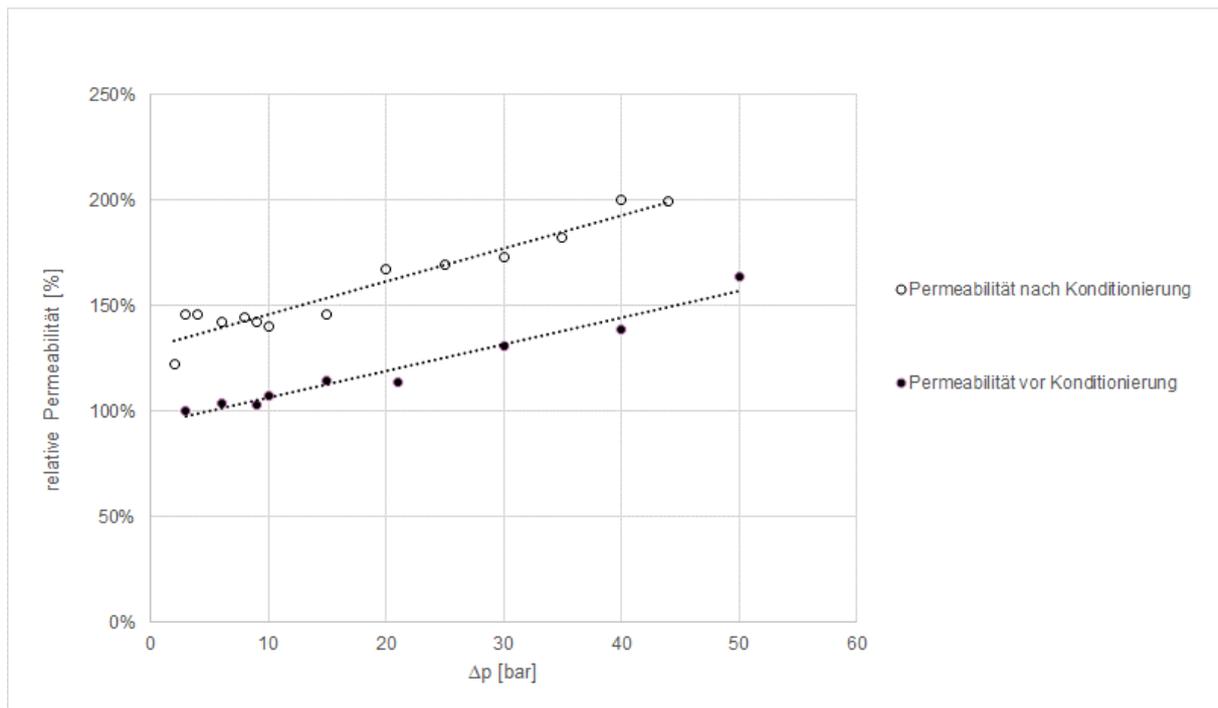


Abbildung 15: Prinzip der Konditionierung am Beispiel Argon (eigene Darstellung)

Abbildung 15 zeigt prinzipiell den Effekt mehrstündiger Konditionierung. Die vor der Konditionierung aufgenommene Permeabilität-Druck-Kurve wird durch die Behandlung der Membranen nahezu parallel in Richtung höherer Permeabilitäten verschoben. Als Referenzpunkt diente in diesem Fall die Permeabilität von Argon bei 3 bar Überdruck vor der Konditionierung (100%). Abbildung 15 zeigt nur den prinzipiellen Effekt des Konditionierungsvorgangs und lässt keineswegs eine allgemeine, quantitative Aussage über die Auswirkung der Behandlung zu.

Die Konditionierung aller Module wurde in weiterer Folge im unternehmensinternen Standardverfahren durchgeführt.

### Messreihenfolge

Für die Versuche wurde der Feed des LASMO- Moduls zum einen Bore-seitig (d.h. von der Innenseite der Membran), als auch Shell-seitig (d.h. von der Außenseite der Membran) aufgegeben.

Theoretische Überlegungen gingen von einer möglichen Hemmung der Permeabilität mit steigendem Druck bei Shell-seitiger Anströmung aus, wodurch alle Messungen zunächst Bore-seitig durchgeführt wurden. Erst nachdem die notwendigen Messwerte für die Bore-seitigen Permeabilität-Druck-Kurven für Argon, Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen wurden, wurde auf Shell-seitige Anströmung umgestellt.

Die Messungen erfolgten mit Reingasen (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar) wobei der Druck von 2 bzw. 10 bar Überdruck bis zum durch die Gasversorgung begrenzten Maximaldruck schrittweise erhöht wurde.

### Datenerfassung

Zur Bestimmung des vom Druck abhängigen Permeatstroms wurde ein Blasenähler (bubble counter) verwendet und die für die Verdrängung eines bestimmten Volumens in der Messapparatur (sichtbar durch eine Seifenblase) notwendige Dauer mittels Zeitnehmung ermittelt. Daraus konnte in weiterer Folge in jeder Druckstufe der Volumenstrom des Permeats bestimmt werden.

Der Druck wurde feedseitig mit analogen Manometern (je nach Bedarf Skalenbereich 0-10 bar bzw. 0-100 bar) gemessen.

Bei jeder Druckstufe wurden mindestens 3 Messpunkte aufgezeichnet, wobei eine Stabilisierung des Messwertes zwischen den 3 Teilmessungen gewährleistet sein musste. Im Falle eines instabilen Zustandes (Abweichung der drei gemessenen Zeiten untereinander) wurde ein stabiler Betriebszustand abgewartet. Sämtliche gemessene Zeiten mussten eine Dauer von mehr als 10 Sekunden betragen, wodurch die Größe der verwendeten Messapparaturen variiert werden musste (große Messapparatur für hohe Permeatströme und umgekehrt).

### 4.3.6 Auswertung

Zur Auswertung wurden jeweils drei Messpunkte pro Druckstufe aufgenommen. Im Anschluss wurde durch Division des verdrängten Volumens durch die dafür benötigte Dauer der Volumenstrom errechnet. In weiterer Folge konnte unter Verwendung der abgelesenen Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat und unter Berücksichtigung der Membranfläche die Permeabilität berechnet werden:

$$Q_{rein} \left[ \frac{l}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] = \frac{V_{verdrängt}[l]}{t_{Verdrängung}[h] \cdot A_{Membran}[m^2] \cdot \Delta p[bar]} \quad 4-1$$

$$A_{Membran} = n_{Mem} \cdot d_{Mem\_Außen} \cdot \pi \cdot l_{Mem\_frei} \quad 4-2$$

Wie die obige Formel zeigt, errechnet sich die Membranfläche über die Multiplikation der äußeren Mantelfläche einer einzelnen Hohlfasermembran mit der Anzahl der Fasern in einem Modul. Die freie Länge der Membranen variiert je nach Bauart zwischen den einzelnen Modulen. Der Außendurchmesser einer Hohlfasermembran ist je nach Fasertyp unterschiedlich.

Zur einfacheren Vergleichbarkeit verschiedener Membranen und deren Leistungsfähigkeit können die Permeabilitäten in Gas Permeation Units- GPU, umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt über die Definition des GPU: (siehe 3.2.1)

$$1 \frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} = 370,3 \text{ GPU} \quad 4-3$$

## 4.4 Bore- Side- Reingasexperimente

Zuerst wurden Versuche im Bore- Side- Modus, d.h. Anströmung von der Innenseite der Membran, durchgeführt. Im Zuge der Bore- Side- Reingasexperimente wurden zwei konditionierte Module (Versuchsreihen 1 und 2) unterschiedlicher Länge und dadurch unterschiedlicher Membranfläche untersucht.

Die Auswertung aller Reingasexperimente erfolgte wie unter 4.3.6 beschrieben.

### 4.4.1 Ergebnis Bore- Side- Reingasexperiment Versuchssreihe 1

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab für alle untersuchten Gase der Versuchssreihe 1 einen deutlichen Anstieg der Reingaspermeabilitäten. Bezieht man die Reingaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchssreihe 1:

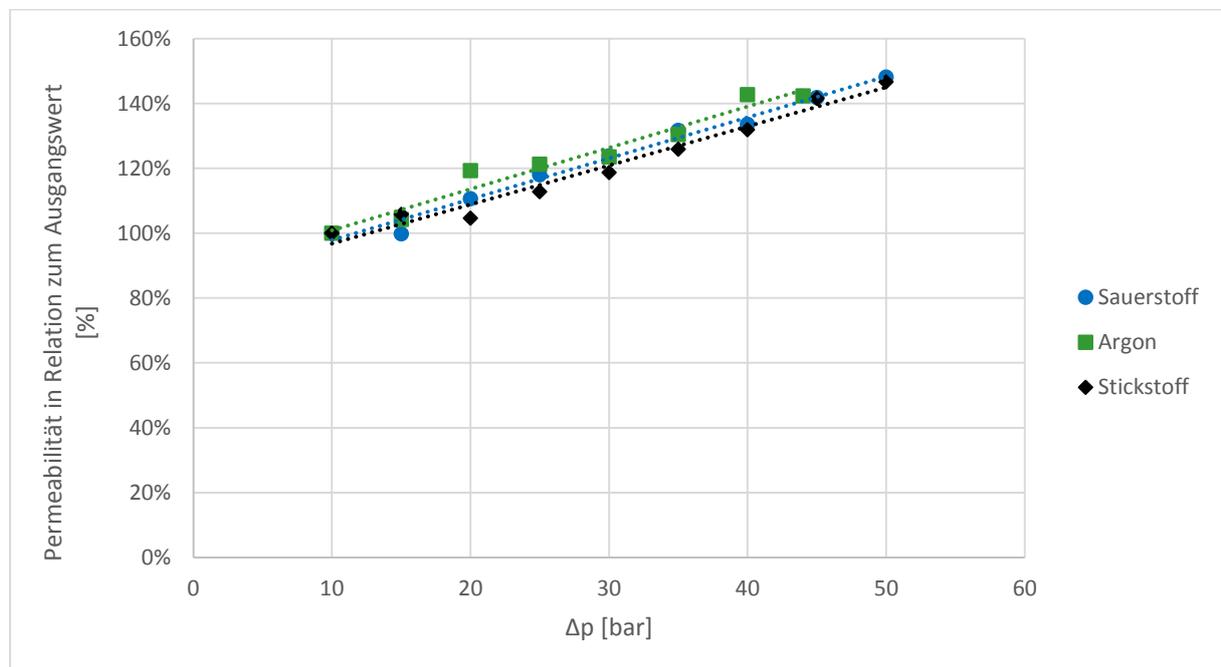


Abbildung 16: Versuchssreihe 1 – relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed

Wie Abbildung 16 zeigt, ist der relative Anstieg der Reingaspermeabilitäten bei jedem untersuchten Gas der Versuchsreihe 1 in einer ähnlichen Größenordnung. Der relative Permeabilitätsanstieg beträgt bei einer Druckerhöhung von 10 auf 50 barg knapp 50% (47% für Stickstoff und 48% für Sauerstoff). Argon konnte aufgrund eines niedrigeren Druckes in der Gasversorgung lediglich bis 44barg untersucht werden, zeigt jedoch vergleichbare Tendenzen.

#### 4.4.2 Ergebnis Bore- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 2

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab für alle untersuchten Gase der Versuchsreihe 2, ähnlich der Ergebnisse der Versuchsreihe 1, einen deutlichen Anstieg der Reingaspermeabilitäten. Beim Kurvenverlauf für Sauerstoff lässt sich eine geringe Abweichung zwischen den Permeabilitäten, welche mit ansteigendem und welche mit abnehmendem Druck bestimmt wurden, feststellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim Messpunkt bei 20 barg Sauerstoff um einen Ausreißer handelt. Dies könnte unter anderem mit einer fehlenden Korrektur des Feeddruckes nach der Stabilisierungsphase begründet werden.

Bezieht man auch hier die Reingaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchsreihe 2:

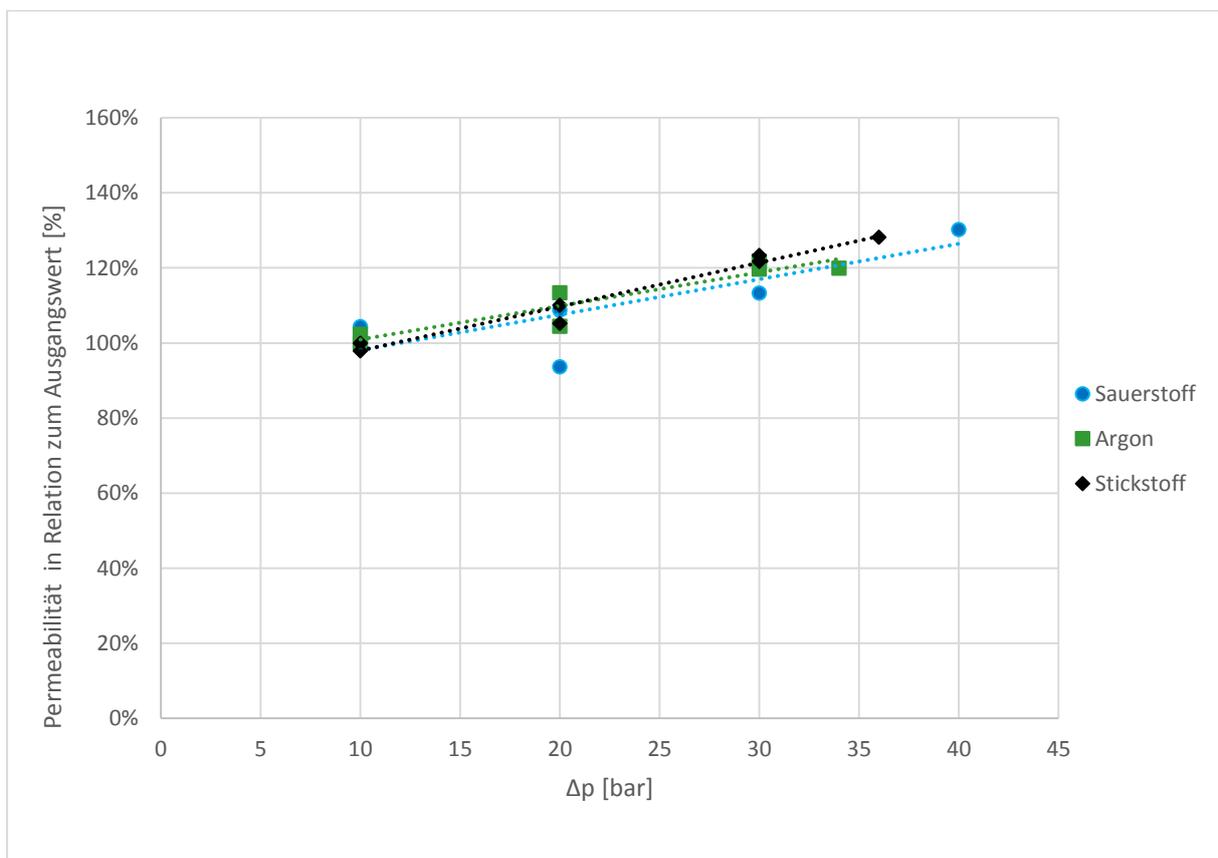


Abbildung 17: Versuchsreihe 2 – relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed

Wie Abbildung 17 verdeutlicht, ist der relative Anstieg der Reingaspermeabilitäten der Versuchsreihe 2 bei jedem untersuchten Gas, ähnlich der Ergebnisse der Versuchsreihe 1, in derselben Größenordnung. Der relative Permeabilitätsanstieg beträgt bei einer Druckerhöhung von 10 auf 40 barg rund 30% für Sauerstoff. Stickstoff und Argon konnten aufgrund eines niedrigeren Druckes in der Gasversorgung lediglich bis 36 bzw. 34 barg untersucht werden, zeigen jedoch vergleichbare Tendenzen.

#### 4.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Bore- side Reingasexperimente

Sämtliche Bore- seitigen Permeabilitäten zeigen relativ zueinander und unabhängig vom betrachteten Gas, gleiches Verhalten mit steigendem Druck. Alle Permeabilitäten nehmen mit steigendem Druck linear zu, wobei die relativen Permeabilitätserhöhungen in der gleichen Größenordnung liegen.

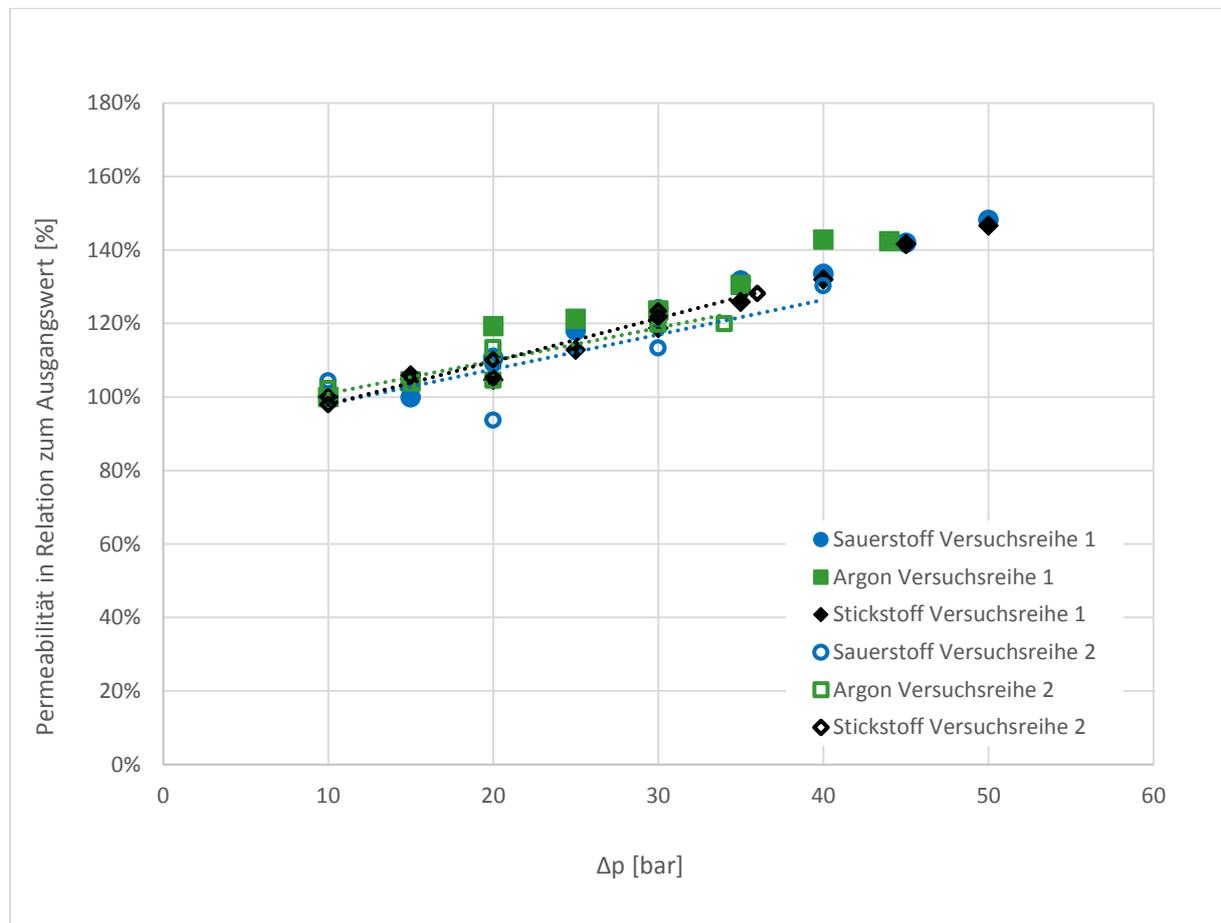


Abbildung 18: Zusammenfassung der Versuchsreihen 1 und 2: relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed

Es wird vermutet, dass es bei der Bore- seitigen Anströmung mit steigendem Druck zu einer Überlagerung mehrerer Effekte kommt, welche für den beobachteten, linearen Permeabilitätsanstieg verantwortlich sind (siehe Modellentwicklung).

## 4.5 Shell- Side- Reingasexperimente

Im Anschluss an die Bore- Side- Reingasexperimente wurden Versuche im Shell- Side- Modus, d.h. Anströmung von der Außenseite der Membran, durchgeführt. Im Zuge der Shell- Side- Reingasexperimente wurden dieselben zwei konditionierte Module der Bore- Side- Experimente (Versuchsreihen 1 und 2) untersucht.

Die Auswertung aller Reingasexperimente erfolgte wie unter 4.3.6 beschrieben.

### 4.5.1 Ergebnis Shell- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 1

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab abhängig vom betrachteten Gas unterschiedliche Permeabilität- Druck Verläufe. Bezieht man die Reingaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchsreihe 1:

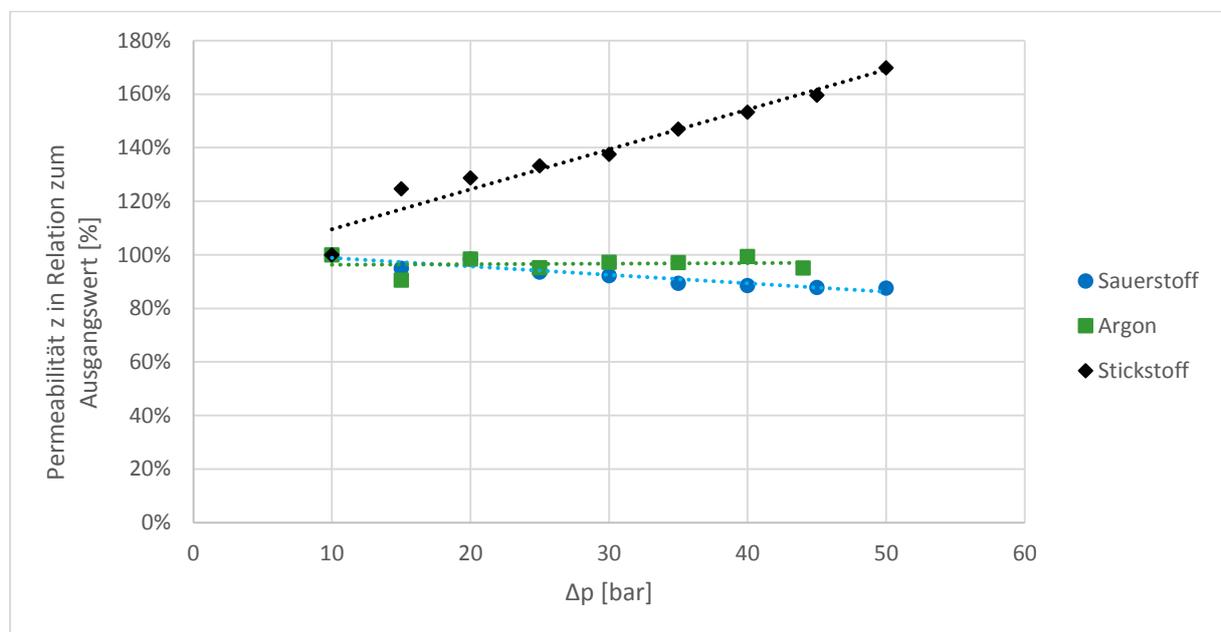


Abbildung 19: Versuchsreihe 1 – relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed

Wie Abbildung 19 verdeutlicht, ist der relative Verlauf der Reingaspermeabilitäten bei jedem der untersuchten Gase der Versuchsreihe 1 in Shell- Side- Modus unterschiedlich. Die relative Permeabilität im Vergleich zum Ausgangswert bei 10 barg steigt bei Stickstoff mit zunehmenden Druck stark an (Zunahme im Druckbereich von 10 – 50 barg um rund 70%) und nimmt bei Sauerstoff leicht ab (Abnahme rund 12%). Für Argon ist keine signifikante Veränderung erkennbar, die Permeabilität bleibt konstant.

## 4.5.2 Ergebnis Shell- Side- Reingasexperiment Versuchsreihe 2

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab abhängig vom betrachteten Gas unterschiedliche Permeabilität- Druck Verläufe. Bezieht man die Reingaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchsreihe 2:

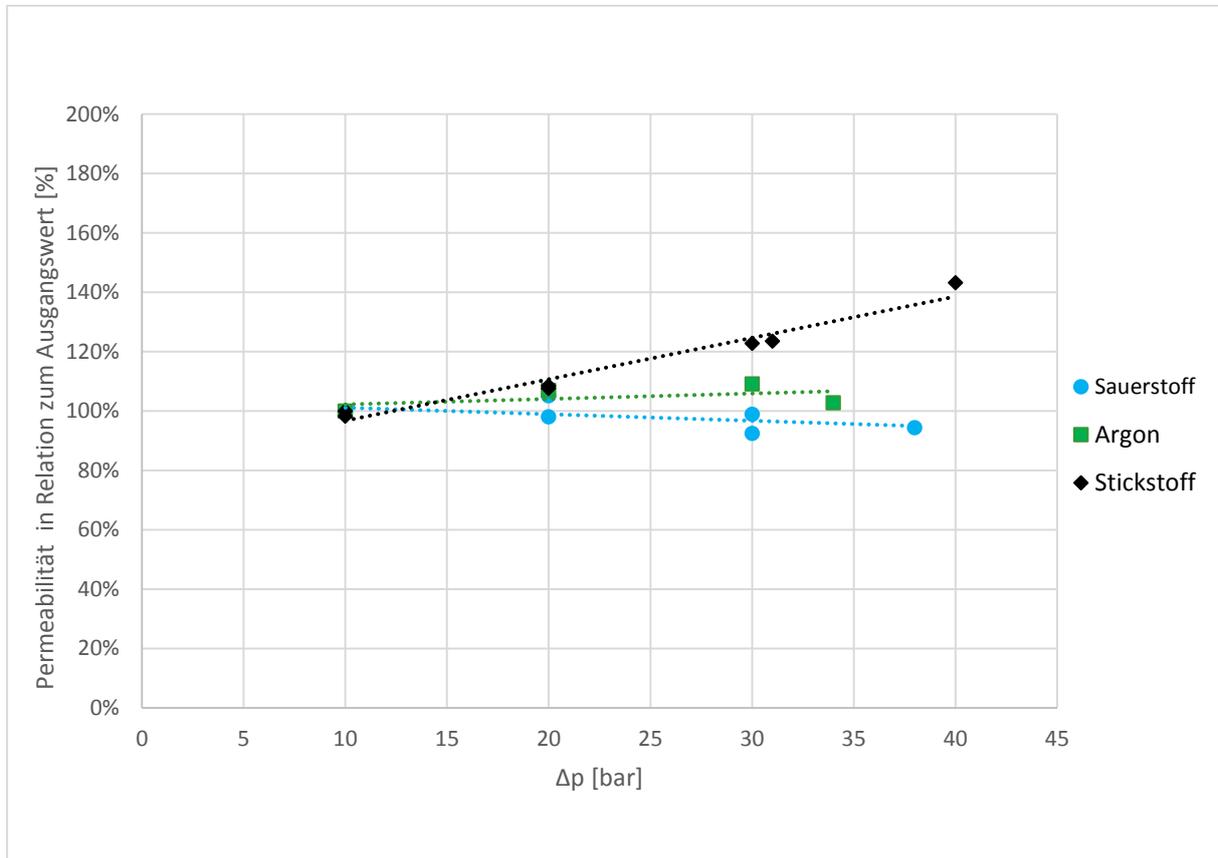


Abbildung 20: Versuchsreihe 2 – relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed

Wie Abbildung 20 verdeutlicht, ist der relative Verlauf der Reingaspermeabilitäten bei jedem der untersuchten Gase, ähnlich der Resultate der Versuchsreihe 1, bei Shell- Side- Feed unterschiedlich. Die relative Permeabilität im Vergleich zum Ausgangswert bei 10 barg steigt bei Stickstoff stark an (Zunahme im Druckbereich von 10 – 40 barg um rund 43%) und nimmt bei Sauerstoff leicht ab (Abnahme knapp 6% im Bereich 10 – 38 barg). Im Falle von Argon ist keine signifikante Veränderung erkennbar, die Permeabilität bleibt relativ konstant.

### 4.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Shell- Side Reingasexperimente

Die durchgeführten Shell- Side Versuche der Versuchsreihen 1 und 2 zeigen ähnliche, vom betrachteten Gas abhängige, Tendenzen. In beiden Fällen konnte für das „langsamste“ Gas (Stickstoff) ein Anstieg der Permeabilität mit steigendem Druck festgestellt werden. Während Argon keine signifikante Druckabhängigkeit der Permeabilität zeigte, sank die Sauerstoffrate in beiden Fällen mit steigendem Druck.

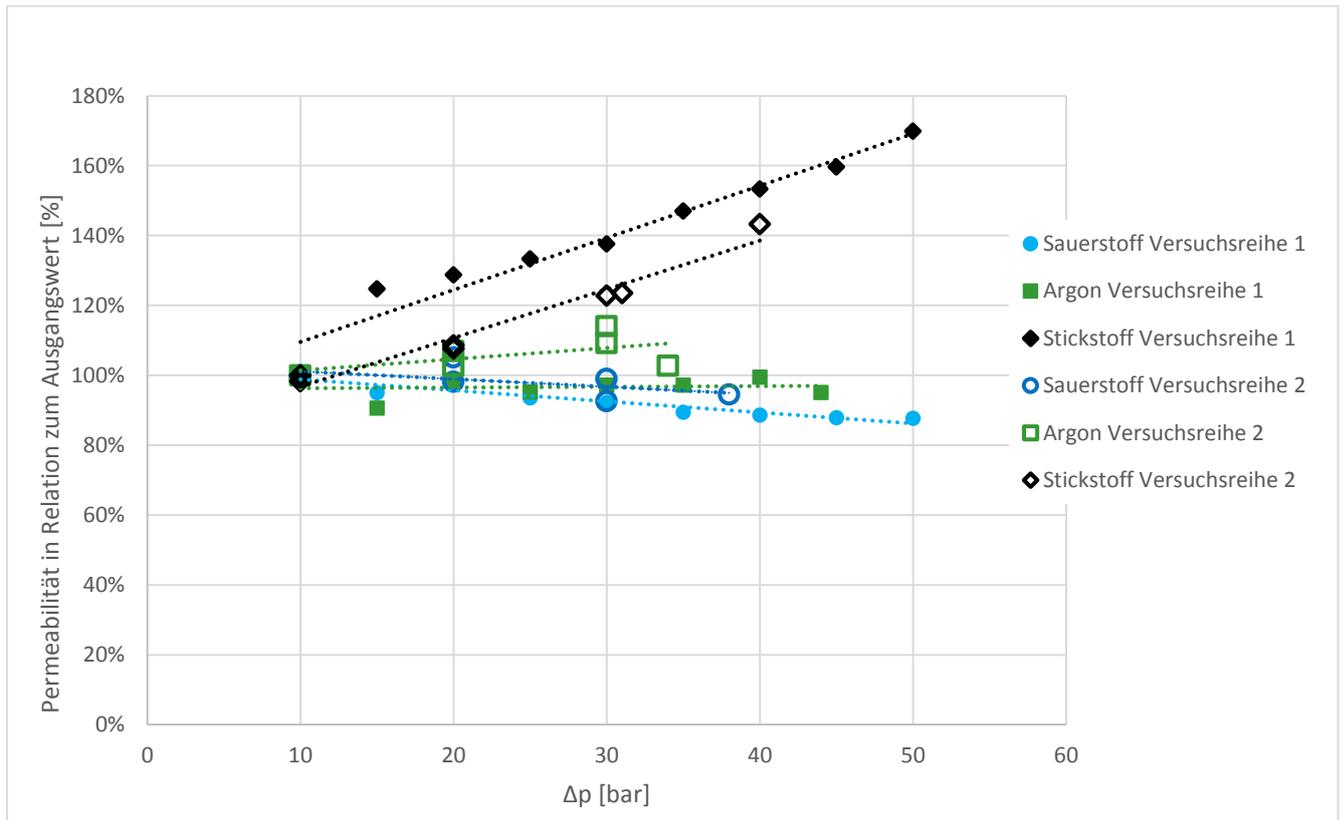


Abbildung 21: Zusammenfassung der Versuchsreihen 1 und 2: relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed

Es wird vermutet, dass es bei Shell- seitiger Anströmung mit steigendem Druck zu einer Überlagerung mehrerer Effekte kommt, welche für die unterschiedlichen beobachteten linearen Permeabilitätsveränderungen verantwortlich sind (siehe 5.2).

## 4.6 Allgemeines zu Mischgasexperimenten

Zur Bestimmung des Verhaltens von SEPURAN®- Membranen im Mischgas, also unter reellen Separationsbedingungen, wurden Module verschiedener Bauarten und Dimensionen vermessen. Dabei kamen im Gegensatz zu den Reingasexperimenten Produktmodule und keine Module im Labormaßstab zum Einsatz.

### 4.6.1 Versuchsaufbau

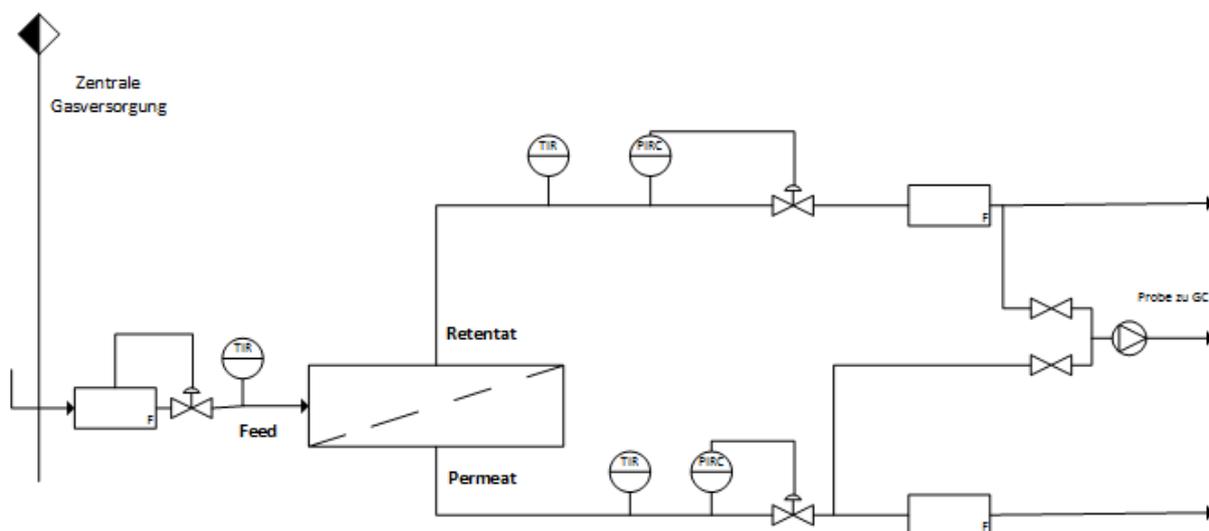


Abbildung 22: Prinzipieller Versuchsaufbau und Gasversorgung der Mischgasexperimente zur Bore- seitigen Vermessung der Druckabhängigkeit von 2- Zoll- Modulen

Bore- seitige 2-Zoll-Versuche (siehe 3.3.5) wurden im 2-Zoll-Setup durchgeführt. Wie in Abbildung 22 dargestellt, wurden die verwendeten Module anders als in den Reingasexperimenten nicht im „dead- end- Modus“, sondern im „normalen Betriebsmodus“ betrieben. Hierzu wurde über eine Steuerung ein konstanter Stagecut von 0,4 eingestellt (siehe 3.2.1). Dabei wurde Permeat und Retentat getrennt erfasst und mit Hilfe eines Gaschromatographen deren Zusammensetzung analysiert.

Die Einstellung des Drucks erfolgte über den Retentatdruckregler, wobei für dieses Versuchs- Setup der zulässige Maximaldruck mit 25 barg limitiert war. Das Permeat konnte frei gegen atmosphärischen Druck abfließen.

Bore- seitige 4-Zoll- und Shell- seitige 8-Zoll-Versuche wurden „Hohlfaserprüfstand 8Z“ durchgeführt. Der prinzipielle Versuchsaufbau zur Analyse der Druckabhängigkeit von 8- Zoll- und 4- Zoll- Modulen entspricht ebenfalls der obigen Darstellung (Abbildung 22), wobei zur Analyse der Gaszusammensetzung der Luftzerlegung anstatt eines Gaschromatographen Sauerstoffsensoren verwendet wurden. Die Einstellung des Stagecut- Verhältnisses konnte ebenfalls über eine Stagecut- Automatik oder manuell erfolgen. Dieses Versuchssetup ist prinzipiell für 8- Zoll- Module konzipiert und wurde nur kurzzeitig zur Vermessung eines 4-Zoll- Moduls umgerüstet.

#### 4.6.2 Verwendete Module

Wie unter 3.3.5 beschrieben, dürfen verschiedene SEPURAN®- Produktmodule nicht in beliebiger Anströmrichtung betrieben werden, da dies zu einer sofortigen Zerstörung dieser führen würde. Dieser Umstand bringt mit sich, dass ein direkter Vergleich von Bore- und Shell- seitigen Strömen jedes einzelnen Moduls nicht möglich ist.

#### 4.6.3 Verwendete Mischgase

In den Mischgasexperimenten wurde getrocknete Druckluft aus dem unternehmensinternen Druckluftnetz verwendet.

Eine Ausnahme stellt der Luftzerlegungsversuch mit dem 2- Zoll- Modul dar. Hier wurde synthetische Luft der Zusammensetzung 20% Sauerstoff und 80% Stickstoff aus einer Gasflasche verwendet.

#### 4.6.4 Durchführung

##### Vorbereitung

In Vorbereitung auf die Vermessung der Druckabhängigkeiten wurde jedes Modul im dead- end- Modus konditioniert (nähere Informationen siehe 4.3.5).

##### Messablauf

Sämtliche Mischgasexperimente wurden bei einem konstanten Stagecut von 0,4 (40% des Feedstromes gingen ins Permeat, siehe 3.2.1) durchgeführt. Neben der Druckdifferenz wurde der Stagecut an den verwendeten Testständen (siehe 4.6.1) eingestellt (entweder manuell oder durch eine automatische Steuerung). Um an den unterschiedlichen Druckniveaus konstante Bedingungen zu erhalten, wurde eine Stabilisierungsdauer, in den meisten Fällen betrug diese weniger als 15 Minuten, abgewartet. Alle Messungen wurden bei steigenden und bei fallenden Feeddrücken durchgeführt (zum Beispiel 10 - 20 - 30 - 20 - 10 bara).

## Datenerfassung

Zur Aufzeichnung der vom Druck abhängigen Ströme wurden in den Testständen integrierte Flowmeter verwendet. Diese zeichneten Feed, Permeat und Retentat auf, wobei der Permeatstrom aufgrund der höheren Messgenauigkeit durch Differenzbildung von Feed und Retentat ermittelt wurde. Außerdem wurden die Konzentrationen in Permeat und Retentat mittels Sauerstoffsensoren gemessen. Zur späteren Temperaturkorrektur wurden die jeweiligen Temperaturen der Ströme notiert.

Der Druck wurde feedseitig vom Betriebsdruck des Luftdrucknetzes begrenzt und ebenfalls über die Steuerung der Teststände eingestellt.

Bei jeder Druckstufe wurden mindestens 3 Messpunkte aufgezeichnet, wobei als Bedingung für die Stabilisierung eine Überprüfung der Sauerstoffbilanz erfolgte. Als stabiler Betriebspunkt wurde eine Abweichung der Sauerstoffbilanz von  $\pm 2\%$  definiert (von Programm des Testsetups errechnet und angezeigt).

### 4.6.5 Auswertung

Die Auswertung erfolgte mittels der unternehmensintern entwickelten Software eSEPAS (numerisches Simulationstool), welche auf Basis der ermittelten Messgrößen die Permeabilität der jeweiligen Gasspezies und die Selektivität berechnet. Im Anschluss daran erfolgte eine Temperaturkorrektur der Messwerte.

#### Temperaturkorrektur der Messdaten

Die Permeabilität von Gasen durch Membranen ist wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben von der Temperatur abhängig. Bei sämtlichen Mischgasversuchen wurde die Temperatur während der Versuche aufgezeichnet. Dabei konnte festgestellt werden, dass insbesondere bei Hochdruckversuchen mit 4- und 8-Zoll- Modulen erhebliche Temperaturunterschiede zwischen den Druckstufen herrschten (Expansion des Gases vom Druckluftnetz- Joule Thomson). Aus diesem Grund wurden die Permeabilitäten rechnerisch temperaturkorrigiert. Die Korrektur erfolgte in jedem Fall auf eine Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes. Die dafür benötigte Rechengröße, die Aktivierungsenergie für die Permeation,  $E$ , wurden unternehmensinternen Unterlagen entnommen.

Aus den Zusammenhängen in Kapitel 3.2.3 folgt:

$$Q_{k0}(T = 25^{\circ}\text{C}) = \frac{Q_k(T_{\text{Versuch}})}{e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{273,15+T_{\text{Versuch}}} - \frac{1}{273,15+25} \right)}}$$

## 4.7 Bore- Side- Mischgasexperimente

Im Zuge der Bore- Side- Mischgasexperimente wurden zwei konditionierte SEPURAN®-Module (Dimension 2- bzw. 4- Zoll) untersucht.

Die Auswertung aller Reingasexperimente erfolgte wie unter 4.6.5 beschrieben.

### 4.7.1 Ergebnis Bore- Siede- Mischgasexperiment 2-Zoll- Modul

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab für alle untersuchten Gase einen Anstieg der Mischgaspermeabilitäten. Bei der Mischgas- Selektivität ( $O_2/N_2$ ) konnte keine signifikante Veränderung festgestellt werden.

Bezieht man die Mischgaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für den 2- Zoll- Versuch:

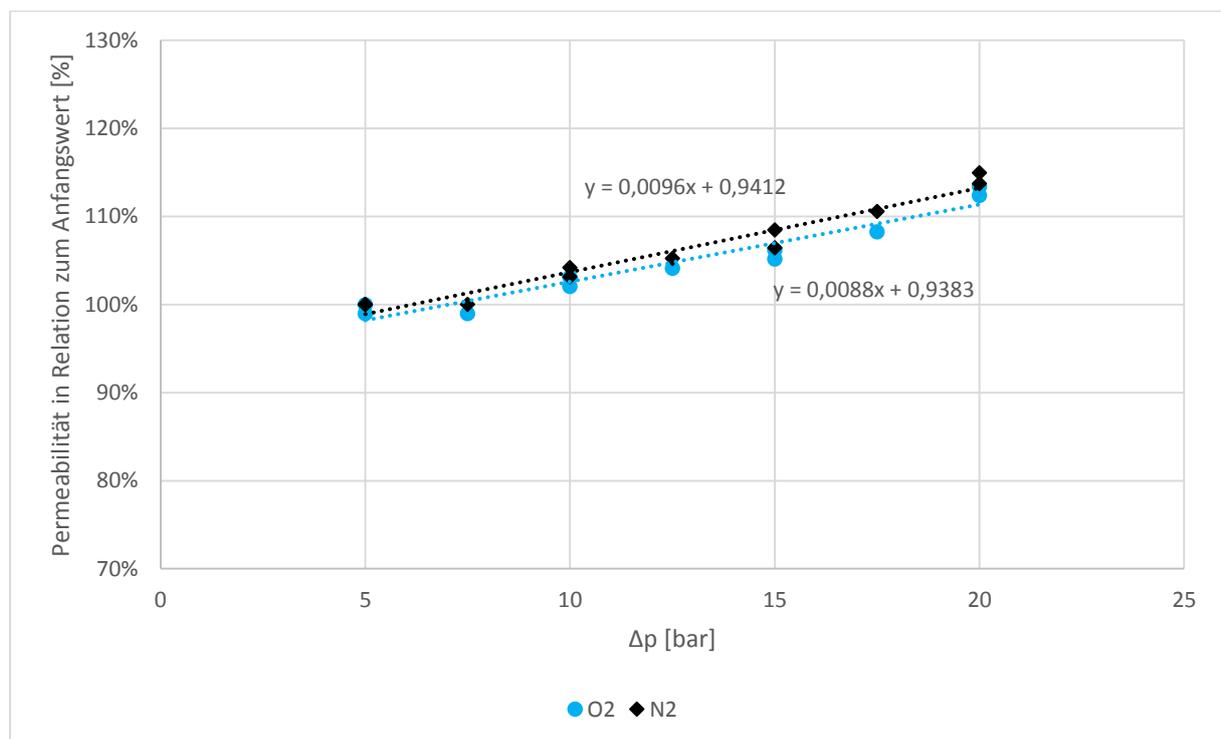


Abbildung 23: Ergebnis Mischgasversuch 2- Zoll- Modul – relative Mischgaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed

Wie Abbildung 23 verdeutlicht, ist der relative Anstieg der Mischgaspermeabilitäten bei jedem untersuchten Gas des 2-Zoll- Bore- Side- Versuchs in einer ähnlichen Größenordnung. Der relative Permeabilitätsanstieg beträgt bei einer Druckerhöhung von 5 auf 20 barg knapp 15% (15% für Stickstoff und 12% für Sauerstoff).

### 4.7.2 Ergebnis Bore- Side- Mischgasexperiment 4-Zoll- Modul

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab für alle untersuchten Gase einen Anstieg der Mischgaspermeabilitäten. Bei der Mischgas- Selektivität ( $O_2/N_2$ ) konnte eine signifikante Erhöhung von rund 5,6 auf 6,7 im Druckbereich 11 bis 38 bar festgestellt werden.

Bezieht man die Mischgaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für den 4- Zoll- Versuch:

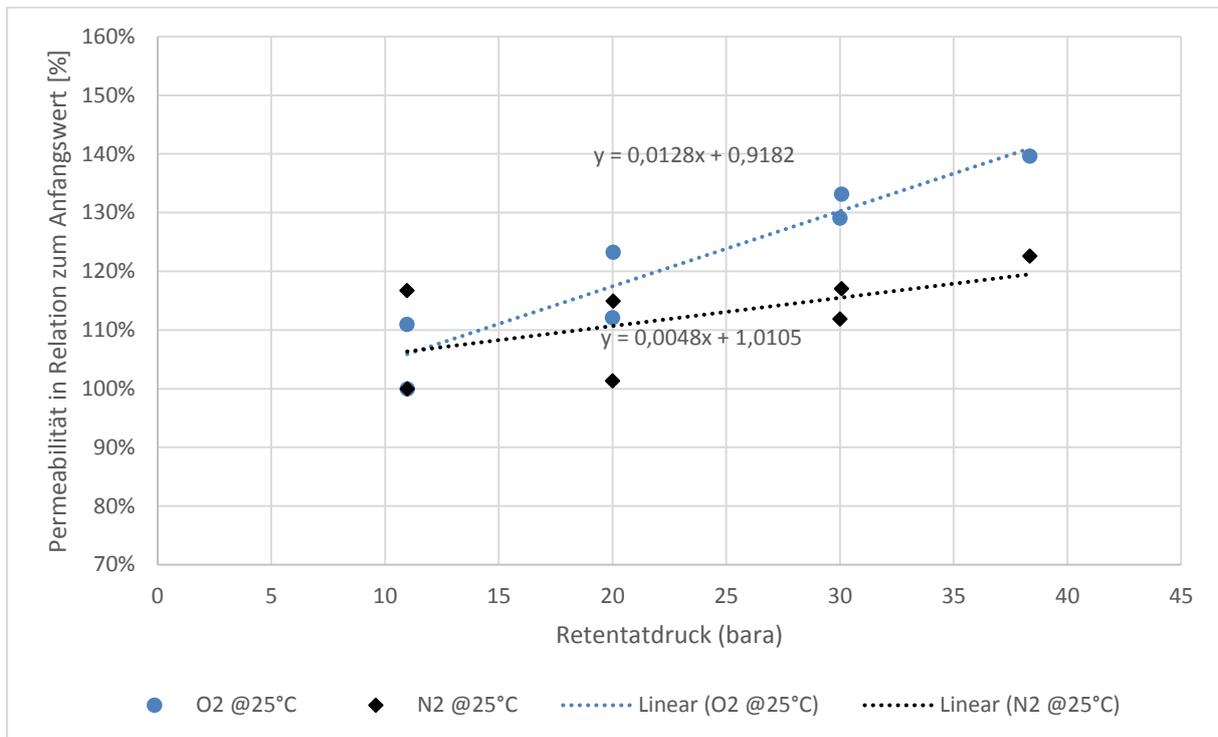


Abbildung 24: Ergebnis Mischgasversuch 4- Zoll- Modul – relative Mischgaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed

Wie Abbildung 24 verdeutlicht, ist bei jedem der untersuchten Gase ein linearer Anstieg in Bezug auf das Ausgangsniveau feststellbar. Allerdings konnte bei diesem Modul für Sauerstoff ein stärkerer Anstieg der Mischgaspermeabilität als bei Stickstoff festgestellt werden (40 % bei Sauerstoff, 23% bei Stickstoff).

### 4.7.3 Diskussion der Ergebnisse der Bore- Side- Mischgasexperimente

Beide Bore- Side- Mischgasexperimente zeigten einen linearen Anstieg der Permeabilitäten bei erhöhtem Druck.

Die Untersuchung des 2-Zoll- Moduls zeigte, ähnlich der Reingasexperimente mit Labormodulen, einen gasunabhängigen Anstieg, wobei dieser mit rund 15% deutlich unter jener der Reingasexperimente liegt. Die Mischgasselektivität zeigte in diesem Fall keine signifikante Änderung.

Der 4-Zoll- Versuch lieferte hingegen Permeabilitätsanstiege, welche vom betrachteten Gas abhängig sind. Dies wiederum bedeutet eine Veränderung der Selektivität mit Variation des Druckes. Zur Verifizierung der beobachteten Molekül- abhängigen Druckabhängigkeit, wären weitere Versuche mit unterschiedlichen 4-Zoll- Modulen notwendig, welche aufgrund zeitlicher Engpässe an dem benötigten Messstand zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit allerdings nicht möglich waren.

### 4.8 Shell- Side- Mischgasexperimente

Neben Bore- Side- Mischgasexperimenten wurden auch welche im Shell- Side- Modus, d.h. Anströmung von der Außeneite der Membran, durchgeführt. Im Zuge der Shell- Side- Mischgasexperimente wurden zwei konditionierte 8- Zoll- Module der Marke SEPURAN® vermessen.

Die Druckabhängigkeit der Permeabilität ist insbesondere für Shell- seitig betriebene 8- Zoll- Module von praktischem Interesse, da diese zukünftig bei hohen Drücken betrieben werden sollen (interne Kommunikation).

Die Auswertung dieser Mischgasexperimente erfolgte wie unter 4.6.5 beschrieben.

### 4.8.1 Ergebnis Shell- Side- Mischgasexperimente Versuchsreihe 1

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab abhängig vom betrachteten Gas unterschiedliche Permeabilität- Druck Verläufe. Bezieht man die Mischgaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchsreihe 1:

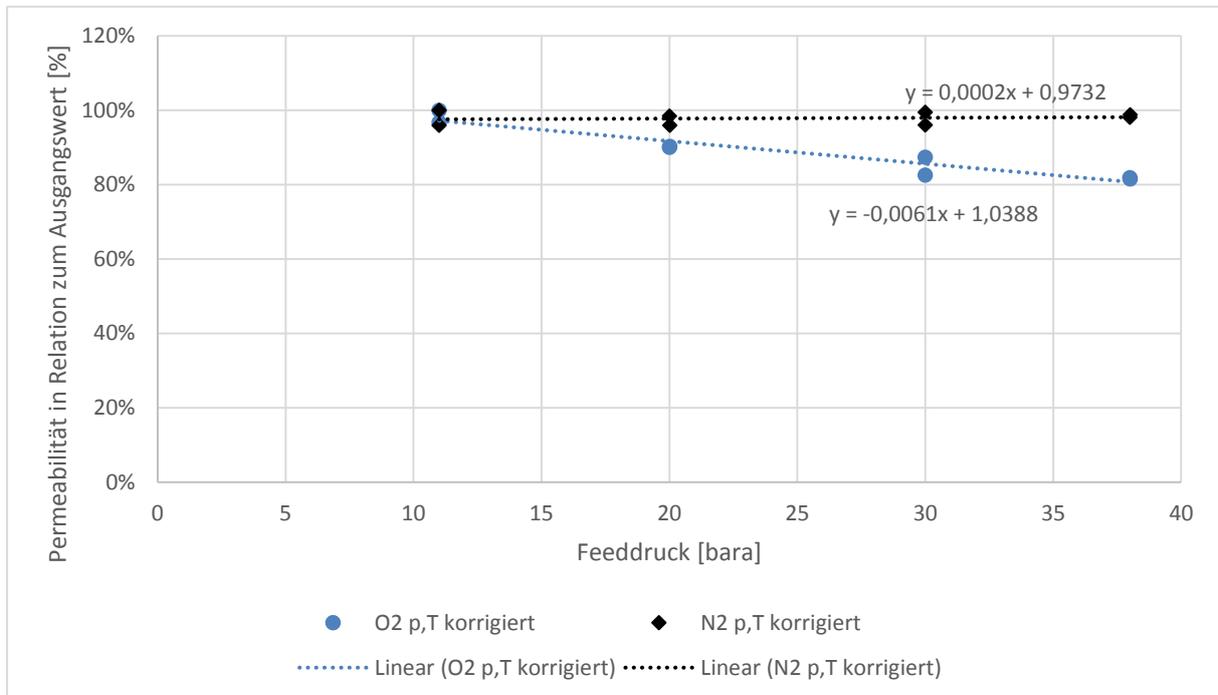


Abbildung 25: Versuchsreihe 1 – relative Mischgaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed

Wie Abbildung 25 verdeutlicht, ist der relative Verlauf der Mischgaspermeabilitäten im Shell-Side- Modus vom betrachteten Gas abhängig. Während für Stickstoff nahezu keine Veränderung festgestellt werden konnte, sank jene von Sauerstoff im Druckbereich von 11 bis 38 bara um ca. 18%.

### 4.8.2 Ergebnis Shell- Side- Mischgasexperimente Versuchsreihe 2

Die Erhöhung des Feeddrucks ergab abhängig vom betrachteten Gas unterschiedliche Permeabilität- Druck Verläufe. Bezieht man die Mischgaspermeabilitäten auf den jeweiligen Ausgangswert, so erhält man folgendes Diagramm für Versuchsreihe 2:

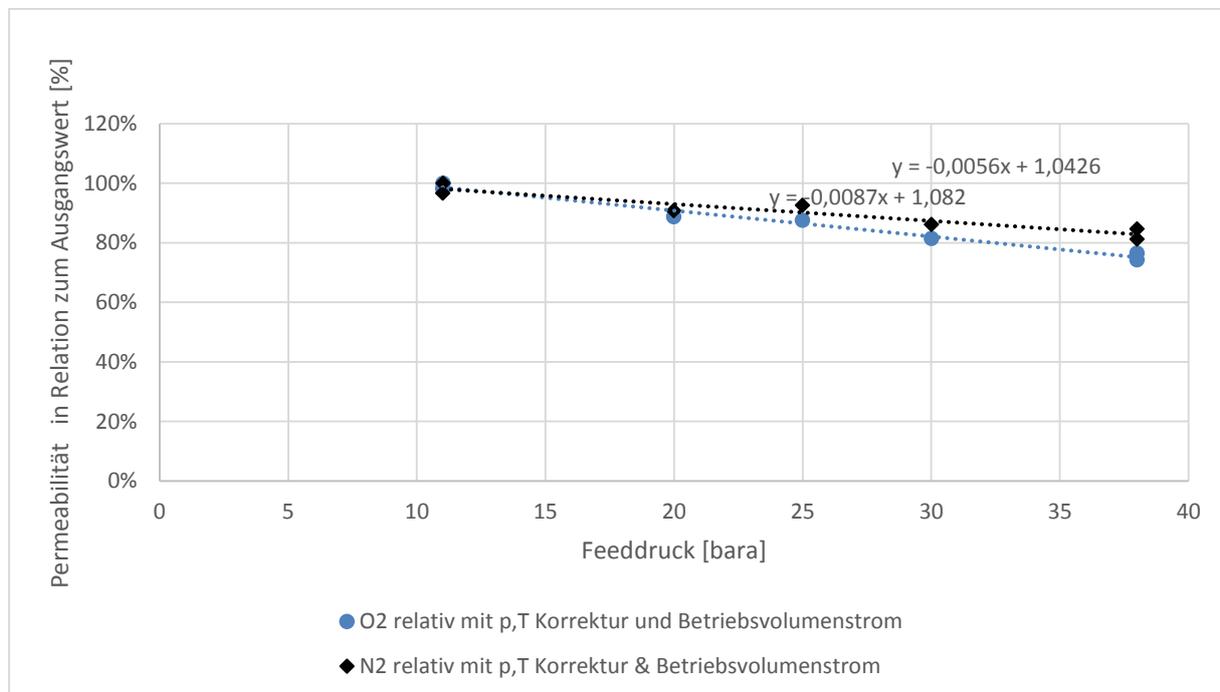


Abbildung 26: Versuchsreihe 2 – relative Mischgaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed

Wie Abbildung 26 verdeutlicht, ist der relative Verlauf der Mischgaspermeabilitäten im Shell-Side- Modus auch im Fall von Versuchsreihe 2 vom betrachteten Gas abhängig. Während für Stickstoff die Reduktion etwa 15% beträgt, sank jene von Sauerstoff im Druckbereich von 11 bis 38 bara um ca. 25%.

### 4.8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Shell- Side- Mischgasexperimente

Beide 8- Zoll- Module zeigen eine deutliche Abnahme der schnellen Komponente, also der Sauerstoff- Permeabilität mit steigendem Druck. Die Permeabilität von Stickstoff war in einem Fall druckunabhängig, im zweiten sank diese ebenfalls bei steigendem Druck.

Obwohl beide 8- Zoll- Module dieselbe Membranoberfläche besitzen und der Versuch unter ähnlichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, konnten also unterschiedliche Verläufe beobachtet werden. Es ist bekannt, dass aus Schwankungen in der Produktion geringfügige Unterschiede hinsichtlich Anzahl der Fehlstellen in den Membranen (pinholes etc.) entstehen können (interne Kommunikation). Dieser Umstand könnte der Grund für die unterschiedlichen Stickstoff- Druckabhängigkeiten sein.

## 5 Modellentwicklung

Die große Herausforderung bei der Beschreibung einer von der Anströmrichtung der Hohlfasern abhängigen Druckabhängigkeit der Permeabilität, ist der Umstand, dass kein qualitätsgesichertes Produkt der Marke SEPURAN® abwechselnd von beiden möglichen Anströmseiten betrieben werden darf.

Die Anströmrichtung hängt wie beschrieben aus Konstruktionsgründen von der Dimension der Module ab (2- Zoll, 4- Zoll, 8- Zoll) wodurch kein direkter Vergleich möglich ist. Die im Zuge der Versuche verwendeten Labormodule (LASMOs) befinden sich noch in einer frühen Phase ihrer Entwicklung, wodurch diese keiner Qualitätssicherung unterliegen. Die Funktionstüchtigkeit der LASMO- Module konnte lediglich durch Reingasmessungen mit Sauerstoff und Stickstoff und anschließender Berechnung der Reingasselektivität und Vergleich der Messwerte mit Erfahrungswerten überprüft werden. Erschwerend dazu, sind die verwendeten Messstände für Durchflüsse in der Größenordnung der zu erwartenden Permeatströme von SEPURAN®- Produkten ausgelegt. Das bedeutet, dass es nicht möglich war, Labormodule, welche aufgrund der geringen Anzahl und Länge von Fasern um Größenordnungen geringere Permeatströme besitzen, in Mischgassetups zu betreiben.

Dennoch wurde versucht, auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Versuche ein Modell zu entwickeln, mit welchem die Druckabhängigkeit der Permeabilitäten unter Verwendung weniger Messwerte (welche zum Beispiel zukünftig im Zuge der Qualitätssicherung aufgenommen werden könnten) vorausgesagt werden kann.

Da die Druckabhängigkeit der Permeabilität vor allem bei Shell- seitig betriebenen 8- Zoll- Modulen von praktischem Interesse ist, weil diese für hohe Betriebsdrücke etwa im Erdgassektor konzipiert wurden, wurde der Fokus der quantitativen Beschreibung auf diese Produktgruppe gelegt.

## 5.1 Grundlegende Überlegungen zur Modellentwicklung

Sämtliche Versuche zeigten einen linearen Anstieg der Permeabilitäten (angegeben in GPU bzw. l/m<sup>2</sup>hbar) bei Bore- seitiger Anströmung. Dieses Resultat konnte unabhängig vom aufgegebenen Rein- oder Mischgas beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu konnte Shell- seitig eine, von der „Geschwindigkeit des Gases“, also von der ursprünglichen Permeabilität des betrachteten Gases beim Referenzpunkt, Zu- oder Abnahme der Permeabilität festgestellt werden. „Schnelle Gase“, also jene mit hohen Permeabilitäten, hier Sauerstoff, zeigten eine deutliche Abnahme der Permeabilität mit steigendem Druck. „Langsame Gase“, wie Argon oder Stickstoff zeigten eine Stagnation bzw. geringfügige Zu- oder Abnahmen.

Auf Basis dieser Betrachtungen kann darauf geschlossen werden, dass es zu einer Überlagerung mehrerer Effekte kommt, welche addiert zu unterschiedlichen Kurvenverläufen der verschiedenen Gase führen.

## 5.2 Mögliche Effekte und deren Beschreibung

### 5.2.1 Druckabhängigkeit aufgrund geometrischer Effekte

Durch druckbedingte geometrische Veränderungen, sind folgende zwei Effekte denkbar:

#### 1. Veränderung der Sorption durch Vergrößerung / Verkleinerung der Membranoberfläche

Zum einen könnte es Aufgrund der Erhöhung des Drucks bei *Bore- seitiger Anströmung* zu einer Vergrößerung des Durchmessers der Membran und somit der Oberfläche der selektiven Schicht kommen. Diese Vergrößerung der Oberfläche, welche nur von der Druckdifferenz zwischen Membran Innen- und Außenraum und nicht von der Druck- verursachenden Gasspezies abhängt, würde zu einer erhöhten Sorptionsrate der Gasmoleküle führen. Für *Shell- seitigen Betrieb* würde eine Druckerhöhung zu einer entsprechenden Abnahme des Durchmessers und der Oberfläche der selektiven Schicht führen. Diese Oberflächenveränderung ist bei gleichbleibenden dichten Polymervolumen mit einer Verringerung (Bore- seitig) oder einer Vergrößerung (Shell- seitig) der Schichtdicke der selektiven Schicht verbunden. Eine Verringerung der Schichtdicke würde zu einer weiteren Erhöhung der Permeabilität führen und umgekehrt (siehe später).

## 2. Veränderung der Diffusionsströme durch Dehnung / Stauchung des Polymers

Zum anderen könnte der Druckanstieg an der Innenseite der Membran bei *Bore-seitiger Anströmung* zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten führen. Dieser Anstieg kann ebenfalls über eine Vergrößerung des Durchmessers der Membran und somit einer damit verbundenen linearen Vergrößerung des Umfangs der selektiven Schicht begründet werden (Herleitung des linearen Zusammenhangs siehe unten). Die Erhöhung der Diffusion erfolgt möglicherweise, da das Volumen zwischen den Polymeratomen der selektiven Schicht, das bereits beschriebene sogenannte freie Volumen des Polymers, bei gleichbleibender Polymermenge und ansteigendem Umfang zunehmen kann. Eine Vergrößerung dieser Diffusionskanäle in der selektiven Schicht könnte zu einer Erhöhung sämtlicher Gaspermeabilitäten bei Bore- seitiger Anströmung führen. Bei *Shell-seitigen Betrieb* würde eine Druckerhöhung demnach zu einer Abnahme des Durchmessers und somit zu einer Stauchung des Polymers führen. Die damit verbundene Verkleinerung des Umfangs und somit des freien Volumens könnte zu einer Reduktion der Diffusionsströme führen.

Da nicht klar ist, inwiefern sich das freie Volumen und damit der Diffusionskoeffizient mit dem Druck verändert, wird hier in erster Näherung von konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen und auf Effekt 2 nicht näher eingegangen.

### Mathematische Beschreibung der geometrischen Effekte

#### Sorptionsflächenänderung

Die folgenden Berechnungen beschreiben die Veränderung der Sorptionsfläche der selektiven Schicht, wobei diese proportional zu einer Veränderung des Umfangs ist:

$$A_{Mem\_selektiv} = D_{Mem\_außen} \cdot \pi \cdot l_{Mem} \quad 5-1$$

$l_{Mem}$ : Länge der Membranfaser

$D_{Mem\_außen}$ : Außendurchmesser der Membran (Ort der selektiven Schicht)

Aus diesem Grund erfolgt der Ansatz für die Sorptionsflächenänderung anhand des Umfangs, da dieser unabhängig von der Membranlänge und somit der Modulgröße ist.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der Druckveränderung und geometrischen Effekten kann über die allgemeine Kesselformel und Zusammenhängen aus der Festigkeitslehre abgeschätzt werden. Angenommen wurde dabei elastisches Verhalten des Werkstoffs, da Messungen bei an- und absteigenden Drücken nahezu idente Permeabilitätswerte lieferten. Außerdem wird für die betrachteten Veränderungen linear-elastisches Verhalten im Druck- als auch Zugbereich angenommen.

Um druckbedingte, geometrische Veränderungen ermitteln zu können, muss zuerst ein Spannungszustand in der Membran ermittelt werden. In Anschluss daran kann eine der Spannung proportionalen Dehnung berechnet werden.

### Kesselformel [27] S. P3

Die Kesselformel beschreibt Zug- und Druckspannungen in dünnwandigen zylindrischen Hohlkörpern. Die berechnete maximale Spannung wirkt dabei tangential zum Kreisringquerschnitt.

$$\text{Zugspannung: } \sigma_{\max\_Zug} = \frac{p_i \cdot d_i}{2s} \quad 5-2$$

$$\text{Druckspannung: } \sigma_{\max\_Druck} = -\frac{p_a \cdot d_a}{2s} \quad 5-3$$

$p_i$  bzw.  $p_a$ : innerer bzw. äußerer Druck

$d_i$  bzw.  $d_a$ : innerer bzw. äußerer Durchmesser der spannungsaufnehmenden Schicht

$s$ : Wandstärke der spannungsaufnehmenden Schicht (konstant)

Berechnung der Wandstärke  $s$ :

$$s = 0,5 (d_a - d_i) \quad 5-4$$

Gültigkeitsbereich der Kesselformel:

$$\frac{d_a}{d_i} \leq 1,2 \quad 5-5$$

### Überprüfung des Gültigkeitsbereichs der Kesselformel für SEPURAN®- Membranen

Die Kesselformel soll zur Berechnung der Dehnung oder Stauchung der selektiven Schicht herangezogen werden. Für die Anwendung im Falle der SEPURAN®- Membranen, kann für den Außendurchmesser  $d_a$  der Membranaußendurchmesser verwendet werden. Der Innendurchmesser der Schicht  $d_i$ , welche eine Zug- oder Druckspannung erfährt, ist nicht genau definiert, da es einen Übergangsbereich von der dichten hin zu einer porösen Zone gibt. Für eine erste Näherung wurde eine konstante beanspruchte Wandstärke  $s$  in der Größenordnung von  $1\mu\text{m}$  angenommen (interne Kommunikation), um die Gültigkeit der Kesselformel überprüfen zu können.

Überprüfung des Gültigkeitsbereichs der Kesselformel mit internen Daten:

$$\frac{d_a}{d_i} = \frac{d_a}{d_a - 2 \cdot s} = < 1,2 \quad 5-6$$

Die Bedingung zur Verwendung der Kesselformel ist erfüllt.

Im Falle der Hohlfasermembran wird außerdem angenommen:

$$d_a \approx d_i \rightarrow |\sigma_{\max\_Zug}| \approx |\sigma_{\max\_Druck}| \quad 5-7$$

### Hook'sches Gesetz [28] S. D6

Das als Hook'sches Gesetz bezeichnete Elastizitätsgesetz gibt die Beziehung zwischen Dehnung  $\varepsilon$  und der dazugehörigen Spannung  $\sigma$  wieder. Bis zur sogenannten Proportionalitätsgrenze  $\sigma_P$  wächst bei vielen Werkstoffen die Dehnung  $\varepsilon$  mit der Spannung  $\sigma$  proportional, also im gleichen Verhältnis. Bei doppelter Spannung ergibt sich eine doppelt so große Dehnung:

$$\sigma = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot E = \varepsilon \cdot E \quad 5-8$$

Der Elastizitätsmodul  $E$  ist oftmals eine konstante, stoffspezifische Größe und wird im Zugversuch ermittelt.  $\Delta l$  bezeichnet die Längenänderung,  $l_0$  ist die ursprüngliche Länge. Daraus ergibt sich eine Berechnungsmöglichkeit der Verlängerung bzw. Verkürzung eines Bauteils aufgrund einer aufgebrachtten Spannung:

$$\Delta l = \varepsilon \cdot l_0 = \frac{\sigma \cdot l_0}{E} \quad 5-9$$

### Kombination des Hook'schen Gesetzes und der Kesselformel

Zur Berechnung der Spannungsverhältnisse und der daraus resultierenden geometrischen Veränderung der Membran wird das Hook'sche Gesetz mit der Kesselformel kombiniert.

Die vom Druck verursachte Längenänderung  $\varepsilon$  entspricht dabei der Vergrößerung (Boreseitiger Betrieb) oder der Verkleinerung (Shellseitiger Betrieb) des Umfangs bzw. des Radius der Membran:

$$\varepsilon = \frac{\Delta U}{U_0} = \frac{\Delta r}{r_0} \quad 5-10$$

$$\text{weil: } \frac{U' - U_0}{U_0} = \frac{2r' \pi - 2r_0 \pi}{2r_0 \pi} = \frac{r' - r_0}{r_0} = \frac{\Delta r}{r_0} \quad 5-11$$

Außerdem kann  $\varepsilon$  über Einsetzen der, mithilfe der Kesselformel berechneten, Spannung in das Hook'sche Gesetz ermittelt werden:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{p \cdot d_0}{2 \cdot E \cdot s} = \frac{p \cdot r_0}{E \cdot s} \quad 5-12$$

Durch Gleichsetzen von  $\varepsilon$  erhält man:

$$\frac{p \cdot r_0}{E \cdot s} = \frac{\Delta r}{r_0} \quad 5-13$$

es folgt:

$$\Delta r = \frac{p \cdot r_0^2}{E \cdot s} \quad 5-14$$

und schließlich:

$$\Delta U = 2 \cdot \pi \cdot \Delta r = 2 \cdot \pi \cdot \frac{p \cdot r_0^2}{E \cdot s} \quad 5-15$$

Wie die hergeleitete Beziehung zeigt, gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen Druckerhöhung und Änderung des Umfanges und somit der Sorptionsfläche. Außerdem wird ersichtlich, dass der ursprüngliche Radius der Membran quadratisch mit in die Gleichung eingeht. Der Elastizitätsmodul des Werkstoffs, welcher bis dato aufgrund fehlender Untersuchungen nicht exakt angegeben werden kann, ist invers proportional zur Umfangsänderung.

### Schichtdickenänderung der selektiven Schicht $\delta$

Bei einer Veränderung des Durchmessers der Membran muss es neben der beschriebenen Veränderung der Sorptionsfläche zu einer Veränderung der Schichtdicke der selektiven Schicht kommen. Für eine volumenkonstante Annahme der Polymermenge der dichten Schicht kann diese aus einer Betrachtung der Kreisringquerschnitte ermittelt werden. Für die Berechnung der Kreisringfläche gilt: [27] S. B3

$$A = \frac{\pi}{4} (D_a^2 - D_i^2) \quad 5-16$$

Unter Annahme einer volumenkonstanten selektiven Schicht gilt somit:

$$A = \text{const.} = \frac{\pi}{4} (D_{a0}^2 - D_{i0}^2) = \frac{\pi}{4} (D_{ai}^2 - D_{ii}^2) \quad 5-17$$

Und somit:

$$D_{ii}^2 = D_{ai}^2 - D_{a0}^2 + D_{i0}^2 \quad 5-18$$

Für die Ermittlung der selektiven Schichtdicke bei einem Druck  $i$  gilt analog zur Berechnung der spannungsaufnehmenden Schicht (siehe 5-4s = 0,5 ( $d_a - d_i$ ) 5-4):

$$\delta_i = 0,5 (D_{ai} - D_{ii}) \quad 5-19$$

$D_{ai}$  bzw.  $D_{ii}$ : äußerer bzw. innerer Durchmesser der selektiven Schicht beim Druck  $i$

$\delta_i$ : Wandstärke der selektiven Schicht beim Druck  $i$

Für die Schichtdickenänderung folgt:

$$\Delta\delta(p) = \delta_i(p) - \delta_0 \quad 5-20$$

## 5.2.2 Druckabhängigkeit aufgrund konvektiver Ströme durch Fehlstellen

Neben den bereits beschriebenen geometrischen Effekten, ist eine Erhöhung der Permeabilität durch Ströme, welche durch Fehlstellen in der selektiven Schicht der Membran, sogenannten pinholes, zustande kommen, denkbar.

Die Linearität des Anstieges könnte möglicherweise zum Teil auf diese druckabhängigen Ströme durch Fehlstellen in der selektiven Schicht der Membran zurückgehen. Der Durchmesser, der in der Literatur als pinholes bezeichneten Fehlstellen, wäre demnach in einer Größenordnung von mehr als  $0,1\mu\text{m}$  (siehe 3.2.2.1), da erst ab dieser Größenordnung ein druckabhängiger, konvektiver Stoffstrom möglich ist.

Dieser konvektive Stoffstrom kann laut dem unter 3.2.4 beschriebenen Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes mit druckabhängiger Dichte berechnet werden. Wie beschrieben, geht der Druck bei der Berechnung des flächenspezifischen Stoffstroms einer viskosen Strömung quadratisch ein. Durch Bezug auf die Triebkraft, also durch Division durch den Druck, ergibt sich eine durch Fehlstellen verursachte Permeabilität, welche eine lineare Funktion des Druckes ist.

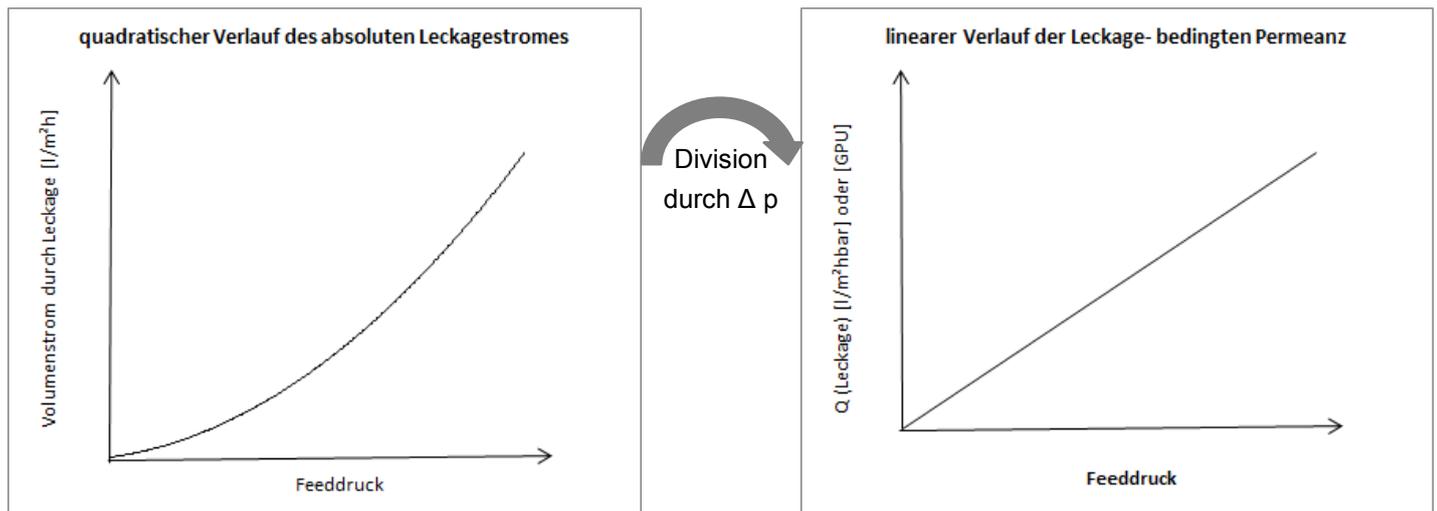


Abbildung 27: Druckabhängigkeit konvektiver Stoffströme durch Fehlstellen (eigene Darstellung)

### 5.3 Das überlagerte Elastizitätsmodell

Zur mathematischen Beschreibung der beobachteten Versuchsergebnisse wurden zahlreiche Überlegungen angestellt, wobei die im Grundlagenteil beschriebenen Erklärungsversuche (4 Ansätze von Rautenbach et. al) der Druckabhängigkeit eine große Rolle spielten. Eine Methode, mit welcher Druckabhängigkeiten in guter Näherung zu experimentellen Ergebnissen beschrieben werden konnten, ist das dabei entwickelte „überlagerte Elastizitätsmodell“ (kurz Elastizitätsmodell, engl. Superposed Elasticity Model).

Das Modell geht von einer Überlagerung zweier bereits beschriebener Effekte aus, demnach setzt sich die beobachtete Permeabilität aus einem Geometrieterm (Oberflächen- und Schichtdickenänderung) und einem Leckageterm zusammen:

**beobachtete Perm. = Perm. bei Referenzpunkt · Geometriefaktor + Leckageterm**

bzw.

$$Q_{tat}[GPU \text{ bzw. } \frac{l}{m^2hbar}] = Q_{ref} \cdot \gamma + q_L \cdot \Delta p_L \quad 5-21$$

### 5.3.1 Geometrieabhängiger Term

Die Annahme eines druckabhängigen, elastischen Verhaltens des Werkstoffs, ist Grundlage dieses Terms. Diese Annahme wurde aufgrund fehlender Hysterese zwischen Messverläufen bei an- und absteigenden Drücken getroffen. Außerdem wird Volumenkonstanz des dichten Polymers angenommen.

Es wird davon ausgegangen, dass eine Bore- seitige Druckerhöhung zu einer Zugspannung in der dichten (nichtporösen) Schicht führt, welche wiederum entsprechend des Hook'schen Gesetzes eine Dehnung mit sich bringt. Im Gegensatz dazu, führt ein von außen angelegter Druck (Shell- Side) zu einer Druckspannung in der dichten Schicht der Membran, welche zu einer elastischen Stauchung des Materials führt. Die auftretenden Spannungen werden über die Kesselformel ermittelt, wobei die Dicke der spannungsaufnehmenden Schicht  $s$  angenommen wurde ( $1\mu\text{m}$  siehe oben).

Als Resultat des elastischen Verhaltens kommt es, wie beschrieben, zu einer druckproportionalen Änderung des Umfangs und somit der Sorptionsfläche der Membran (Herleitung siehe 5.2.1):

$$\Delta U = 2 \cdot \pi \cdot \Delta r = 2 \cdot \pi \cdot \frac{\Delta p \cdot r_0^2}{E \cdot s} \quad 5-22$$

Außerdem kommt es zu einer Veränderung der Schichtdicke der selektiven Schicht:

$$\Delta \delta(p) = \delta_i(p) - \delta_0 \quad 5-23$$

Unabhängig davon, welcher Effekt dominierend ist, lässt sich ein Faktor  $\gamma$  definieren, welcher die Änderung des Umfangs und der Schichtdicke beschreibt. Durch Einsetzen der Beziehung für  $\Delta U$  erhält man allgemein:

$$\gamma = \frac{U_0 \pm \Delta U}{U_0} \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = \frac{U_0 \left(1 \pm \frac{\Delta p \cdot r_0^2}{E \cdot s}\right)}{U_0} \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = \left(1 \pm \frac{\Delta p \cdot r_0^2}{E \cdot s}\right) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = (1 \pm W \cdot \Delta p) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} \quad 5-24$$

Mit dem, vom ursprünglichen Membranradius  $r_0$ , dem materialspezifischen Elastizitätsmodul  $E$  und der spannungsaufnehmenden Schichtdicke  $s$  abhängigen, Faktor  $W$  erhält man eine Konstante, welche unabhängig vom Modul ist und nur vom verwendeten Membrantyp abhängt. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  entspricht jener Druckdifferenz zwischen der Referenzmessung (z.B. Qualitätssicherung bei 11bara) und dem betrachteten Druckniveau und errechnet sich in gleicher Weise wie der „wirksame Leckagedruck“. ( $\Delta p = \Delta p_L$ , siehe später). Der Faktor  $\gamma$  ist am Referenzpunkt (z.B. Messung im Zuge der Qualitätssicherung) somit gleich 1.

Folgender Zusammenhang ergibt sich für die verschiedenen Anströmungsrichtungen für den Geometriefaktor  $\gamma$ :

$$\gamma_{Shell} = \frac{U_0 - \Delta U}{U_0} \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = \frac{U_0 \left(1 - \frac{\Delta p \cdot r_0}{E \cdot s}\right)}{U_0} \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = \left(1 - \frac{\Delta p \cdot r_0}{E \cdot s}\right) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} = (1 - W \cdot \Delta p) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} \quad 5-25$$

$$\gamma_{Bore} = (1 + W \cdot \Delta p) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} \quad 5-26$$

### 5.3.2 Leckageterm

Bei der Entwicklung des Elastizitätsmodells wurden für den Leckageterm folgende Überlegungen getroffen:

- Druckabhängige Ströme durch Fehlstellen in der selektiven Schicht sind in den meisten Fällen nur geringfügig abhängig vom betrachteten Gas. Vernachlässigt man den Einfluss unterschiedlicher Viskositäten der Gase, so sind sie nur von der Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Membran und nicht von der Spezies abhängig.
- Die prozentuelle Zusammensetzung der konvektiven Ströme, welche in den Permeatraum fließen, entspricht der, am jeweiligen Ort der Leckage anliegenden Zusammensetzung. Da es durch die Fehlstellen zu keiner selektiven Auftrennung des Gasgemisches kommt, führen diese Ströme zu einer Erniedrigung der Konzentration des höherpermeablen Gases im Permeat. Die Reinheit des Permeats wird dadurch verringert, es kommt zu einer „konvektiven Verdünnung“.
- Die Zusammensetzung der Ströme durch Fehlstellen hängt von der Lokalisierung der Fehlstelle an der Membran ab. Während eine Fehlstelle in der Nähe des Feedzulaufs zu einem konvektiven Strom, welcher der Feedzusammensetzung (z.B. bei synthetischer Luft 20% O<sub>2</sub> und 80% N<sub>2</sub>) entspricht, führt, würde eine Fehlstelle am Ende des Moduls, also in der Nähe des Retentatablaufs, zu einem, dem Retentat entsprechenden konvektiven Strom führen. Aufgrund der unterschiedlichen Lokalisierung der Fehlstellen bei verschiedenen Modulen, ist eine Definition der mittleren Zusammensetzung der Ströme durch pinholes nicht möglich. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Zusammensetzung der konvektiven Ströme stets jener des Feeds entspricht.

**Zusammenfassend:**

Ein druckabhängiger konvektiver Strom durch Fehlstellen (siehe auch 3.2.4) oder Faserrisse mit einem Porendurchmesser von mehr als  $0,1 \mu\text{m}$ , führt unabhängig von der Anströmrichtung zu einer Erhöhung der Leckage-bedingten Permeabilität bei steigendem Druck. Diese Erhöhung ist unabhängig vom betrachteten Gas, hängt allerdings von der Güte, also der Anzahl der Fehlstellen (Leckagen) des untersuchten Moduls ab. Die Zusammensetzung des konvektiven Stroms entspricht jener des Feeds.

**Mathematische Beschreibung**

$$Q_L = q_L \cdot \Delta p_L \quad 5-27$$

$\Delta p_L$  bezeichnet dabei den „wirksamen Leckagedruck“, also jene Druckdifferenz zwischen jener der Referenzmessung (z.B. Qualitätsmanagement bei 11bara) und dem betrachteten Druckniveau (der Leckagedruck entspricht somit auch jenem Druck, der in die Berechnung des Geometriefaktors eingeht,  $\Delta p_L = \Delta p$ ). Es wird somit festgelegt, dass beim Referenzpunkt der Wert des Leckageterms Null ist.

$$\Delta p_L = \Delta p = \Delta p_{Mem} - \Delta p_{Ref} = p_{Feed} - p_{Perm,min} - (p_{ref} - p_{atm}) \quad 5-28$$

$q_L$  bezeichnet dabei eine Modul- und Anströmungsrichtungs- abhängige Leckagerate in GPU/bar oder  $l/(m^2 \cdot h \cdot bar^2)$ . Zur Abschätzung der Leckagerate  $q_L$  muss eine Reingasmessung bei zwei Drücken mit einem langsamen Gas (z.B. Stickstoff) durchgeführt werden. Der Grund liegt darin, dass bei langsamen Gasen die Permeabilität durch die selektive Schicht viel kleiner als jene bei schnellen Gasen ist und der Leckageterm somit einen großen Anteil an der beobachteten Permeabilität einnimmt und sich dadurch abschätzen lässt. Dieser Umstand wurde in zahlreichen Shell- seitigen Messungen deutlich, als bei Shell- seitiger Anströmung ansteigende Stickstoffverläufe festgestellt werden konnten. Die Sauerstoffpermeabilitäten sanken jedoch in jedem Fall ab.

Eine wichtige Unterscheidung ist zwischen Rein- und Mischgasexperimenten notwendig. Während bei Reingasexperimenten, unabhängig vom betrachteten Gas, die Leckagerate jener des langsamen Gases entspricht, muss sie für eine Annäherung in Mischgasexperimenten entsprechend der Molenbrüche des Feeds aufgeteilt werden:

$$q = q_{Reingas} = q_{O_2} + q_{N_2} = q \cdot y_{O_2,Feed} + q \cdot y_{N_2,Feed} \quad 5-29$$

### 5.3.3 Zusammenfassung Elastizitätsmodell

Für die gesamte errechnete Permeabilität ergibt sich somit für die Komponente i:

$$Q_{berechnet_{shell},i} = Q_{ref,i}(1 - W \cdot \Delta p) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} + q_{L_{shell},i} \cdot \Delta p \quad 5-30$$

$$Q_{berechnet_{Bore},i} = Q_{ref,i}(1 + W \cdot \Delta p) \cdot \frac{\delta_0}{\delta_0 + \Delta \delta} + q_{L_{Bore},i} \cdot \Delta p \quad 5-31$$

## 5.4 Vergleich der Ergebnisse des überlagerten Elastizitätsmodell mit den durchgeführten Versuchen

Kapitel 5.4 befindet sich aus Vertraulichkeitsgründen nur in der Unternehmensinternen Version der Masterarbeit.

## 5.5 Diskussion der Schwächen und der Eignung des überlagerten Elastizitätsmodells

### 5.5.1 Schwächen

#### Ermittlung der Leckagerate

Die Leckagerate  $q$  wird momentan über eine Reingasmessung von Stickstoff bei zwei verschiedenen Druckniveaus abgeschätzt. Der daraus entstehende Anstieg der Permeabilität in GPU/bar oder  $l/m^2hbar^2$  wird aus der Steigung der Geraden im Permeabilität- Druck-Diagramm entnommen und der Leckagerate gleichgesetzt. Bei genauer Betrachtung wird erkennbar, dass in dieser Steigung der Kurve auch bereits ein Anteil enthalten ist, welcher durch geometrische Veränderungen verursacht sein könnte und so vernachlässigt wird. Boreseitig ermittelte Leckageraten werden so vermutlich über- Shell- seitig ermittelte unterbewertet. Da es zurzeit jedoch keine Möglichkeit gibt, eine „wahre“ Leckagerate zu ermitteln, muss diese Vereinfachung eingegangen werden, um die Größenordnung der Leckage abzuschätzen.

#### Größenordnung der Dehnung/ Stauchung

Das überlagerte Elastizitätsmodell beruht auf der Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes. Das bedeutet in weiterer Folge, dass es durch das lineare Verhalten des Werkstoffs bei hohen Drücken zu großen Dehnungen bzw. Stauchungen im Material kommt. Berechnet man beispielsweise für Shell- seitigen Betrieb die maximale prozentuelle Verringerung des Außendurchmessers der Membran, so erhält man für das Shell- seitig betriebene 8- Zoll-Modul eine Abnahme von rund 12%. Im umgekehrten Fall ergibt sich bei Bore- seitig betriebenen LASMO- Modulen eine rechnerische Vergrößerung des Außendurchmessers um etwa 18%.

Bei geometrischen Veränderungen in dieser Größenordnung ist anzuzweifeln, ob ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung und somit die Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes noch gegeben ist. Außerdem ist fraglich, ob es tatsächlich zu so großen Änderungen der Membrandurchmesser kommt, zumal die untersuchten Druckniveaus weit unter den ermittelten Berstdrücken liegen (interne Kommunikation). Um die tatsächlichen Verformungen in der Membran überprüfen zu können, sind zukünftig weitere Untersuchungen mit geeigneten Methoden sinnvoll. Erst durch Überprüfung der tatsächlichen Verhältnisse in der Membran kann gezeigt werden, ob es sich beim überlagerten Elastizitätsmodell um die Abbildung tatsächlicher physikalischer Vorgänge handelt oder ob dieses nur als Arbeitshypothese herangezogen werden kann.

## Permeabilitäts- abhängige Abweichung zwischen Versuchs- und Modellergebnissen

Alle bisherigen Berechnungen mit Hilfe des überlagerten Permeabilitätsmodells zeigen gute Ergebnisse für schnelle Gase mit hohen Permeabilitätswerten (Sauerstoff). Bei Stickstoff (langsames Gas und Grundlage für die Ermittlung der Leckagerate  $q$ ) wurden stets höhere Abweichungen zwischen Versuchsergebnissen und berechneten Werten erhalten, als dies bei Sauerstoff der Fall war. Dies könnte in erster Linie an der Methode zur Ermittlung der Leckagerate liegen, da die Leckage aufgrund der niedrigen diffusiven Permeabilität des Stickstoffs durch die Membran einen relativ großen Anteil an der Gesamtpermeabilität des Stickstoffs einnimmt.

### 5.5.2 Eignung des überlagerten Elastizitätsmodells

Das entwickelte überlagerte Elastizitätsmodell eignet sich für die Abschätzung der Druckabhängigkeit von Permeabilitäten in SEPURAN®- Membranen. Dabei muss betont werden, dass es sich lediglich um ein Modell zur Abschätzung der Druckabhängigkeit bis etwa 40 bar Überdruck handelt. Die Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes ist eine zentrale Annahme des Modells, wodurch bei größeren Verformungen Abweichungen aufgrund eventuell nichtlinearen-Verhaltens möglich sind.

Außerdem wurde das erweiterte Elastizitätsmodell mit Hilfe von Versuchsergebnissen der Gase Sauerstoff und Stickstoff entwickelt. Das bedeutet, dass es für Gase, welche gänzlich anderes Permeabilitätsverhalten zeigen, erst überprüft und gegebenenfalls angepasst werden muss.

Bisherige Untersuchungen zeigten sehr gute Übereinstimmungen des Modells mit den druckabhängigen Permeabilitäten schneller Gase.

Wie beschrieben, müssen zukünftig weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um zu zeigen, ob das Modell tatsächlich physikalische Vorgänge in der Membran abbilden kann, oder ob es sich lediglich um eine Arbeitshypothese handelt, welche für eine grobe Vorhersage in der Anlagenauslegung herangezogen werden kann.

## 5.6 Ausblick / Offene Forschungsfragen

Im Laufe des Entstehens dieser Masterarbeit wurde erkennbar, dass die Druckabhängigkeit von SEPURAN®- Membranen von einer großen Anzahl von Parametern abhängt, welche in Teils komplexer Weise miteinander in Verbindung stehen. Manche dieser Parameter konnten über Versuche ermittelt werden, andere wiederum wurden aus der Literatur übernommen. Bei einigen Einflussgrößen musste aufgrund fehlender Möglichkeiten zu Bestimmung Abschätzungen getroffen werden. Um detailliertere Erkenntnisse über die Druckabhängigkeiten der Gaspermeabilitäten von SEPURAN®- Membranen zu erhalten, sollten in zukünftigen Arbeiten weitere Untersuchungen dahingehend durchgeführt werden.

Beispielsweise wären folgende Fragestellungen, welche aus zeitlichen und organisatorischen Gründen im Zuge dieser Masterarbeit nicht behandelt werden konnten, in weiteren Forschungsaktivitäten von Interesse:

- Bestimmung des E-Moduls von SEPURAN®- Membranen  
Da es bis dato keine Versuchsergebnisse zum E- Modul der verschiedenen SEPURAN®- Membranen gibt, und bei der Berechnung auf Literaturwerte zurückgegriffen werden musste, wäre eine Ermittlung dieser Materialkonstante in Zugversuchen sinnvoll.
- Temperaturabhängigkeit des E- Moduls:  
Da der E- Modul maßgeblich für die elastische Verformung und somit für die Änderung der Geometrie, welche wahrscheinlich zu einer Veränderung der Permeabilität mit steigendem Druck führt, ist, wäre eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Stoffkonstante sinnvoll. Es ist denkbar, dass eine erhöhte Betriebstemperatur durch eine Abnahme des E-Moduls zu einer Verstärkung der geometrischen Verformung und somit zu einer stärkeren Druckabhängigkeit der Permeabilität führt.
- Ermittlung der „spannungsaufnehmenden“ Schichtdicke s:  
Die Schichtdicke, in welcher die aufgetragenen Zug- oder Druckspannungen wirken, konnte bisher nur abgeschätzt werden. Es ist denkbar, dass eine Simulation unter Einbezug mikroskopisch-ermittelter Daten der Membran darüber Aufschluss geben könnte.
- Überprüfung und Quantifizierung von geometrischen Veränderungen:  
Im überlagerten Elastizitätsmodell wird elastische Verformung der Membranen angenommen. Um diese Annahme zu überprüfen, müssten gesonderte Experimente dazu durchgeführt werden, zumal die mit Druck beaufschlagten Membranen stets in einem undurchsichtigen Druckbehälter untergebracht sind und abgesehen davon, Änderungen des Membrandurchmessers aufgrund der kleinen Abmessungen wohl ohnehin mit freiem Auge nicht zu erkennen wären.

- Quantifizierung der „wahren“ Leckagerate:  
Die angenommene Leckagerate hat einen großen Einfluss auf die Vorhersage der Druckabhängigkeit der Permeabilität von langsamen Gasen. Aus diesem Grund wäre es notwendig, eine Methode zur Ermittlung dieser zu entwickeln.

Abgesehen von den angeführten, offenen Forschungsfragen, werden auch Erfahrungswerte aus dem Betrieb von Anlagen zu einer Weiterentwicklung und Präzisierung der Vorhersage der Druckabhängigkeit der Gaspermeabilitäten führen.

Abschließend muss betont werden, dass es aufgrund der Komplexität der Herstellung von SEPURAN®- Membranen und –modulen, zwangsläufig zu Schwankungen der Druckabhängigkeit zwischen den verschiedenen Modulen kommen kann und dass aus diesem Grund, trotz weiterer umfangreicher Untersuchungen, eine exakte Vorhersage der Druckabhängigkeit wohl nur eingeschränkt möglich ist.

## 6 Zusammenfassung

Die Membrantechnologie ist heute eine gut etablierte Grundoperation zur Gasseparation in verschiedensten Anwendungsfeldern, wie etwa der Luftzerlegung oder der Rückgewinnung von gasförmigen Substanzen in der chemischen Industrie.

Hersteller von Membrananlagen stehen vor der Herausforderung, dass Prozessbedingungen in jedem Anwendungsfall stark voneinander abweichen können. Verschiedene Gasquellen, wie etwa Erdgas, Biogas oder auch Prozessgase aus der chemischen Industrie, liegen unter verschiedenen Temperaturen oder Drücken vor und weisen je nach Herkunft unterschiedlichste Konzentrationen an Haupt- und NebenkompONENTEN auf.

Die Performance sämtlicher Gasseparationsmembranen hängt von den Prozessbedingungen, unter welchen der Separationsvorgang durchgeführt werden soll, wie etwa Druck, Temperatur oder Gaszusammensetzung, ab. Durch die Einbettung von Membrananlagen zwischen weiteren Prozessschritten einer Produktionsanlage, ergeben sich, je nach Anwendungsfall, zwangsläufig unterschiedliche Prozessdrücke.

Hohe Drücke haben zur Folge, dass Hohlfasermembranen aus mechanischen Gründen von der Außenseite, der sogenannten Shell- Side, angeströmt werden müssen. In den meisten bisherigen Anwendungsfällen wurden SEPURAN®- Hohlfasermembranen von Evonik Industries bei geringeren Drücken und somit bei innenseitiger Anströmung (Bore- Side) betrieben.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden die Permeationseigenschaften von SEPURAN® Modulen unter verschiedenen Prozessparametern (z.B. Druckvariationen) untersucht. Insbesondere wurde ein Hauptaugenmerk auf den Einfluss der Anströmrichtung der Membranen bei hohen Prozessdrücken gelegt. Versuche wurden sowohl mit Reingasen als auch Gasgemischen durchgeführt.

Sämtliche Bore- seitigen Permeabilitäten zeigten relativ zueinander und unabhängig vom betrachteten Gas, gleiches Verhalten mit steigendem Druck. Alle Permeabilitäten nahmen mit steigendem Druck linear zu, wobei die relativen Permeabilitätserhöhungen in der gleichen Größenordnung lagen.

Die durchgeführten Shell- Side Versuche zeigten vom betrachteten Gas abhängige Druckabhängigkeiten der Permeabilität. In jedem Fall (Rein- und Mischgas) konnte für das schnellste Gas (Sauerstoff), also jenem mit der höchsten absoluten Permeabilität, eine Abnahme der Permeabilität mit steigendem Druck festgestellt werden. Im Falle von Argon und Stickstoff (langsamstes untersuchtes Gas) wurde festgestellt, dass das Verhalten der Permeabilität mit steigendem Druck vom untersuchten Modul abhängt. Während Argon in den Reingasexperimenten keine Druckabhängigkeit zeigte, konnte für das „langsamste“ Gas (Stickstoff) in diesen Experimenten ein Anstieg der Permeabilität mit steigendem Druck festgestellt werden. Im Mischgas zeigte Stickstoff stets eine weniger stark ausgeprägte Druckabhängigkeit als Sauerstoff, wobei diese je nach Modul leicht zu- oder abnahm.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Experimente wurde versucht, ein Modell zu entwickeln, mit welchem die Druckabhängigkeit der Permeabilität abhängig von der Anströmrichtung beschrieben werden kann. Es konnte darauf geschlossen werden, dass es zu einer Überlagerung mehrerer Effekte kommt, welche addiert zu unterschiedlichen Kurvenverläufen der verschiedenen Gase führen.

Das Modell, welches als „Überlagertes Elastizitätsmodell“ bezeichnet wurde, kombiniert zwei, in der Literatur beschriebene Effekte. Auf Basis dieser Grundüberlegungen wurde unter Zuhilfenahme verschiedener physikalischer Gesetzmäßigkeiten und Versuchsdaten einer Luftzerlegung eine mathematische Gleichung entwickelt. Berücksichtigt wurde sowohl eine Druckabhängigkeit aufgrund geometrischer Effekte als auch Leckageströme durch Fehlstellen in der selektiven Schicht der Membran. Das Modell beinhaltet folgende Grundüberlegungen:

Zum einen kommt es aufgrund der Erhöhung des Drucks bei *Bore-seitiger Anströmung* zu einer Vergrößerung des Durchmessers der Membran und somit der Oberfläche der selektiven Schicht. Diese Vergrößerung der Oberfläche, welche nur von der Druckdifferenz zwischen Membran Innen- und Außenraum und nicht von der Druck- verursachenden Gasspezies abhängt, führt zu einer erhöhten Sorptionsrate der Gasmoleküle. Für *Shell-seitigen Betrieb* führt eine Druckerhöhung zu einer entsprechenden Abnahme des Durchmessers und der Oberfläche der selektiven Schicht. Die Oberflächenveränderung ist bei gleichbleibenden dichten Polymervolumen mit einer Verringerung (Bore-seitig) oder einer Vergrößerung (Shell-seitig) der Schichtdicke der selektiven Schicht verbunden. Eine Verringerung der Schichtdicke führt zu einer weiteren Erhöhung der Permeabilität und umgekehrt. Für die mathematische Formulierung dieser Zusammenhänge wurde das Hook'sche Gesetz (Annahme: linear elastisches Verhalten) mit der Kesselformel kombiniert. Außerdem wurde die Schichtdickenänderung der selektiven Schicht über eine Veränderung eines Kreisringquerschnittes mit konstanter Fläche berechnet. Die beschriebenen geometrischen Effekte sind vom Elastizitätsmodul und einer spannungsaufnehmenden Schichtdicke, welche als konstant angenommen wurde, sowie dem ursprünglichen Membranradius abhängig, wodurch dieser Beitrag zur Druckabhängigkeit der Permeabilität eine reine Membraneigenschaft ist.

Zum anderen kommt es aufgrund von Fehlstellen oder Faserrissen (Porendurchmesser von mehr als  $0,1 \mu\text{m}$ ) zu einem druckabhängigen konvektiven Strom. Dieser führt unabhängig von der Anströmrichtung zu einer Erhöhung der Leckage- bedingten Permeabilität bei steigendem Druck. Diese Erhöhung ist unabhängig vom betrachteten Gas, hängt allerdings von der Güte, also der Anzahl der Fehlstellen (Leckagen) des untersuchten Moduls, ab. Die Zusammensetzung des konvektiven Stroms entspricht jener des Feeds. Mathematisch kann der Strom durch Fehlstellen mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes mit druckabhängiger Dichte berechnet werden. Allerdings ist aufgrund fehlender Informationen zur Anzahl und Größe der Fehlstellen eine empirische Ermittlung der Leckagerate notwendig. Diese erfolgt mithilfe einer Referenzmessung eines niederpermeablen Reingases (z.B. Stickstoff), wodurch es sich nur um eine Abschätzung der Leckagerate handelt.

Das entwickelte überlagerte Elastizitätsmodell eignet sich für die Abschätzung der Druckabhängigkeit von Permeabilitäten in SEPURAN®- Membranen. Wobei betont werden muss, dass es sich lediglich um ein Modell zur Abschätzung der Druckabhängigkeit bis etwa 40 bar Überdruck handelt, da keine bzw. unzureichend viele Untersuchungen bei höheren Drücken durchgeführt werden konnten. Die Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes ist eine zentrale Annahme des Modells, wodurch bei größeren Verformungen Abweichungen aufgrund eventuell nichtlinearen-Verhaltens möglich sind.

Außerdem wurde das erweiterte Elastizitätsmodell mit Hilfe von Versuchsergebnissen der Gase Sauerstoff und Stickstoff entwickelt. Dies bedeutet, dass es für Gase, welche gänzlich anderes Permeabilitätsverhalten zeigen, erst überprüft und gegebenenfalls angepasst werden muss.

Bisherige Untersuchungen zeigten sehr gute Übereinstimmungen des Modells mit den druckabhängigen Permeabilitäten schneller Gase.

Wie beschrieben, müssen zukünftig weitere Untersuchungen zeigen, ob das Modell tatsächlich physikalische Vorgänge in der Membran abbilden kann, oder ob es sich lediglich um eine Arbeitshypothese handelt, welche für eine grobe Vorhersage in der Anlagenauslegung herangezogen werden kann.

## 7 Verzeichnisse

### Literaturverzeichnis

- [1] DRIOLI, Enrico ; BARBIERI, Giuseppe: *Membrane Engineering for the Treatment of Gases : Gas-separation problems with membranes*, 2011
- [2] MELIN, Thomas ; RAUTENBACH, Robert: *Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007 (VDI-Buch)
- [3] BERNARDES, MARCO AURÉLIO DOS SANTOS: *Biofuel's engineering process technology*. Rijeka : InTech, 2011
- [4] ATKINS, P. W. ; PAULA, Julio de: *Physical chemistry*. 9th ed. New York : W.H. Freeman and Co, 2010
- [5] LINDE AG, Engineering Division: *Luftzerlegungsanlagen*. URL [http://www.linde-engineering.com/de/process\\_plants/air\\_separation\\_plants/index.html](http://www.linde-engineering.com/de/process_plants/air_separation_plants/index.html) – Überprüfungsdatum 2017-02-01
- [6] BAKER, Richard W.: *Membrane technology and applications*. 2. ed., reprinted. Chichester : Wiley, 2008
- [7] FREEMAN ; BENNY D.: Basis of Permeability/ Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, Bd. 32. In: *Macromolecules*, S. 375–380
- [8] BETTERMANN, Ines ; KATARZYNSKI, Daniela ; STAUDT, Claudia: *Membranverfahren zur Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Stoffgemischen*. In: [www.analytik-news.de](http://www.analytik-news.de) 19.08.2010
- [9] GRAHAM, Thomas: *On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa*. 1866
- [10] SRIDHAR, S. ; KHAN, A. A.: *Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane*. In: *Journal of Membrane Science* (1999), Nr. 159, S. 209
- [11] JAMPOL'SKI, Jurij P. (Hrsg.): *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Chichester : John Wiley, 2006
- [12] ROHLAND, B.: *Materials Science Forum* 76. 1991
- [13] LACEY, R. E. (Hrsg.); LOEB, S. (Hrsg.): *Industrial Processing with Membranes*. New York : John Wiley & Sons, 1972
- [14] RAUTENBACH, R. ; STRUCK, A. ; MELIN, T. ; ROKS, M.F.M.: *Impact of operating pressure on the permeance of hollow Fiber gas separation membranes*. In: *Journal of Membrane Science* (1998), Nr. 146, S. 217–223
- [15] HARAYA, K. ; HWANG, S. T.: *Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes*. In: *Journal of Membrane Science* (1992), Nr. 71, S. 13
- [16] HARAYA, K. ; OBATA, K. ; ITOH, N. ; SHINDO, Y. ; HAKUTA, T. ; YOSHITOME, H.: *Gas permeation and separation by an asymmetric polyimide hollow fiber membrane*. In: *Journal of Membrane Science* (1989), Nr. 41, S. 23

- [17] PINNAU, I. ; KOROS, W. J.: *Relationship between substructure resistance and gas separation properties of defect-free integrally skinned asymmetric membranes*. In: *Ind. Eng. Chem.* (1991), Res. 30, S. 1837
- [18] BLAISDELL, C. T. ; KAMMERMEYER, K.: *Gas separation through expansible tubing*. In: *AIChE J.* (1972), Nr. 18, S. 1015
- [19] STERN, S. A. ; ONORATO, F. J. ; LIBOVE, C.: *The permeation of gases through hollow silicone rubber fibers: Effect of fiber elasticity on gas permeability*. In: *AIChE J.* (1977), Nr. 23, S. 567
- [20] EVONIK INDUSTRIES AG: *SEPURAN® Green Membransysteme zur Biogasaufbereitung*. URL <http://www.sepuran.de/product/sepuran/de/biogasaufbereitung/kartuschen-module/pages/module-kartuschen.aspx> – Überprüfungsdatum 2017-02-28
- [21] EVONIK FIBRES GMBH: *Herstellung von Polyimiden : Polykondensation*
- [22] SEIDL, Sigrid ; WEINROTTER, Klaus: *Produkte aus aromatischen Polyimiden*. In: *Lenzinger Berichte Heft 71 - Dezember 1990*.
- [23] EVONIK INDUSTRIES AG: *SEPURAN® Noble : Technical Information and Training*. 2016
- [24] EVONIK FIBRES GMBH: *SEPURAN® Green : Membrantechnologie für die effiziente Biogasaufbereitung*. 2016
- [25] EVONIK FIBRES GMBH: *SEPURAN® Noble : Membrantechnologie für Helium- und Wasserstoffaufbereitung*. 2016
- [26] EVONIK FIBRES GMBH: *SEPURAN® N2 : Membrantechnologie für effiziente Stickstoffherzeugung*. 2016
- [27] GIECK, Kurt ; GIECK, Rainer: *Technische Formelsammlung*. 32. dt. Aufl. (84. Gesamtaufl.). München : Hanser, 2010
- [28] BÖGE, Alfred (Hrsg.): *Vieweg Handbuch Maschinenbau : Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik*. Ausg. für Österreich. Wiesbaden : Vieweg, 2004

## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter
d	Tag
h	Stunde
d.h.	das heißt
et al.	und andere
z.B.	Zum Beispiel
STP	Normbedingungen
bara	bar Absolutdruck
barg	bar Überdruck
t	Tonnen
engl.	Englisch

## 7.2 Tabellen

Die Tabellen befinden sich in Kapitel 5.4, welches aus Vertraulichkeitsgründen nur in der Unternehmensinternen Version der Masterarbeit ersichtlich ist.

### 7.3 Abbildungen

Abbildung 1: Darstellung Trennverhalten von Membranverfahren [2] S. 1 .....	9
Abbildung 2: Prinzipskizze Dead- end- Betrieb in Anlehnung an [2] S. 1 .....	12
Abbildung 3: Trennmechanismen [6] S. 303 .....	13
Abbildung 4: Modellvorstellung Lösungs-Diffusions-Modell [8] S. 79 .....	15
Abbildung 5: Temperaturabhängigkeiten der Permeabilität [2] S. 455 .....	21
Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Druckabhängigkeit [14] S. 218.....	23
Abbildung 7: Messverlauf der Druckabhängigkeit einer Polyphenylenoxid- Membran [14] S. 219 .....	23
Abbildung 8: Druckabhängigkeit der Permeabilität einer Polyphenylenoxid- Membran mit Bore- und Shell-side Feed [14] S. 220.....	24
Abbildung 9: Aufbau einer asymmetrischen Membran [2] S. 74.....	28
Abbildung 10: Schema der Herstellung des Polyimids P84 .....	30
Abbildung 11: Strömungsführung bei Bore- Side Anströmung [2] S. 470.....	31
Abbildung 12: Strömungsführung bei Shell- Side Anströmung [2] S. 470 .....	31
Abbildung 13: Darstellung der Triebkräfte entlang der Membran bei Gegenstromführung [23] .....	32
Abbildung 14: Versuchsaufbau und Gasversorgung der Reingasexperimente im Dead- End- Modus mit LASMO- Modul für Shell- und Bore- seitige Vermessung der Druckabhängigkeit.....	35
Abbildung 15: Prinzip der Konditionierung am Beispiel Argon (eigene Darstellung).....	37
Abbildung 16: Versuchsreihe 1 – relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed .....	39
Abbildung 17: Versuchsreihe 2 – relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed .....	40
Abbildung 18: Zusammenfassung der Versuchsreihen 1 und 2: relative Reingaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed .....	41
Abbildung 19: Versuchsreihe 1 – relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed.....	42
Abbildung 20: Versuchsreihe 2 – relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed.....	43
Abbildung 21: Zusammenfassung der Versuchsreihen 1 und 2: relative Reingaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed .....	44
Abbildung 22: Prinzipieller Versuchsaufbau und Gasversorgung der Mischgasexperimente zur Bore- seitigen Vermessung der Druckabhängigkeit von 2- Zoll- Modulen.....	45
Abbildung 23: Ergebnis Mischgasversuch 2- Zoll- Modul – relative Mischgaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed .....	48

Abbildung 24: Ergebnis Mischgasversuch 4- Zoll- Modul – relative Mischgaspermeabilitäten bei Bore- Side Feed .....	49
Abbildung 25: Versuchsreihe 1 – relative Mischgaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed .....	51
Abbildung 26: Versuchsreihe 2 – relative Mischgaspermeabilitäten bei Shell- Side Feed .....	52
Abbildung 27: Druckabhängigkeit konvektiver Stoffströme durch Fehlstellen (eigene Darstellung).....	60

## Anhang

Anhänge befinden sich in Kapitel 5.4, welches aus Vertraulichkeitsgründen nur in der Unternehmensinternen Version der Masterarbeit ersichtlich ist.