

**Löslichkeitsselektive Mixed Matrix Membranen zur
Gaspermeation -
Experimentelle Untersuchung und Entwicklung eines
Stofftransportmodells**

vorgelegt von

Dipl.-Ing.

Verena Kramer

geb. in Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Gutachter: PhD Torsten Brinkmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08.12.2016

Berlin 2017

Veröffentlicht im Online Repository der Technischen Universität Berlin
<https://depositonce.tu-berlin.de/>

Technische Universität Berlin
Universitätsbibliothek
Fasanenstr. 88
10623 Berlin
<http://www.ub.tu-berlin.de/>

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin von 2009 bis 2014. Den Rahmen bildete das BMBF Projekt „Mixed Matrix Membranen für die Gasseparation“, das darauf abzielte, die Abtrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe energieeffizienter zu gestalten. Die TU Berlin arbeitete dafür mit dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht, der Firma Blücher und der Firma Sterling Sihi zusammen.

Teil dieses Projektteams zu sein war mir stets eine große Freude und ich möchte an dieser Stelle sehr herzlich allen Beteiligten für die ausgesprochen gute und engagierte langjährige Zusammenarbeit danken. Dieser Dank gilt Stefan Kämper, Henning Scheel, Torsten Brinkmann, Heike Mushardt, Sergey Shishatskiy, Jan Wind, Carsten Scholles, Holger Pingel, Matthias Kraume und Deniz Hülägü.

Herrn Professor Kraume danke ich darüber hinaus sehr für die Betreuung meiner Arbeit, die spannende Zeit als Mitarbeiterin an seinem Fachgebiet und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen. Die Möglichkeiten und Freiheiten, die er mir einräumte, verbunden mit seiner steten Unterstützung und seinem wertvollen fachlichen Rat, brachten mir Erfahrungen, die ich nicht missen möchte und ohne die ich nicht wäre, wo ich heute bin.

Torsten Brinkmann spielte als Projektkoordinator und Ansprechpartner für mich während des gesamten Projektes eine wichtige Rolle. Für seine engagierte Unterstützung und die Begutachtung meiner Arbeit bin ich ihm sehr dankbar. Auch Herrn Professor Bathen danke ich sehr für seine Begutachtung und die freundliche Bereitschaft diese ohne zu zögern zu übernehmen. Herrn Professor Repke danke ich für den Vorsitz bei der wissenschaftlichen Aussprache und Herrn Burkhard Schlicht dafür, den Stein für das Projekt ins Rollen gebracht zu haben und dass er mich vor vielen Jahren für Adsorption begeisterte.

Ein besonderer Dank gilt all meinen Kollegen vom Fachgebiet Verfahrenstechnik für das gute Arbeitsklima und die schöne gemeinsame Zeit. Danke für eure Hilfsbereitschaft bei fachlichen und praktischen Herausforderungen, viele schöne gemeinsame Aktivitäten und dafür, dass es stets Spaß gemacht hat zur Arbeit zu kommen. Außerdem gilt allen am Aufbau der Versuchsanlagen und der Durchführung von Experimenten beteiligten Kollegen und Studenten mein tiefer Dank und ganz besonders meiner lieben Freundin Deniz für ihr stetes Engagement, Teilen von Freud und Leid und die beste Bürokollegin ever.

Zuletzt danke ich von ganzem Herzen meiner Familie und meinen Freunden für Unterstützung, Aufmunterung, Ablenkung, Verständnis und Geduld zur rechten Zeit - insbesondere meinen Eltern und meinem geliebten Mann.

„There are no shortcuts to any place worth going.“

Beverly Sills, Opernsängerin

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden löslichkeitsselektive Mixed Matrix Membranen aus silikonbasierten Polymeren und Aktivkohle bezüglich ihrer Trenn- und Transporteigenschaften von n-Butan und Methan untersucht und ein neues Stofftransportmodell für die mathematische Beschreibung des Permeationsvorgangs entwickelt. Dieses Modell basiert auf einer eindimensionalen Diskretisierung der zweiphasigen Trennschicht und stellt damit einen innovativen Ansatz zur Modellierung von Mixed Matrix Membranen dar, der nicht nur für das hier untersuchte Stoffsystem anwendbar ist. Zur Modellanpassung und -validierung wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die sowohl Permeationsmessungen mit einzelnen Gasen und Gasgemischen im Labormaßstab als auch die Messung von Gaslöslichkeiten und Adsorptionsgleichgewichten umfassen. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse und des angepassten Modells werden die in der Membran vorliegenden Stofftransportmechanismen identifiziert, die Materialien bewertet und die Einflüsse einiger Parameter auf die Membranperformance prognostiziert.

Abstract

In this work solubility selective mixed matrix membranes consisting of silicon polymers and activated carbon are investigated for transport and separation properties of n-butane and methane. For mathematical description of the permeation process a new model is developed based on one-dimensional discretisation of the separation layer. This is an innovative approach for modelling of mixed matrix membranes and can also be applied for other systems than the one investigated in this work. For the purpose of model adjustment and validation, experimental investigations were carried out including permeation experiments in lab scale with single gases and gas mixtures as well as measurements of solubility and adsorption equilibria. Based on experimental and modelling results, mass transfer mechanisms within the mixed matrix membrane are identified, membrane materials are evaluated and the influences of certain parameters on membrane performance are forecasted.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Zielsetzung	1
1.2	Abgrenzung	2
1.3	Gliederung	2
2	Stand des Wissens	5
2.1	Gaspermeation	5
2.2	Sorptionsselektive Membranen	8
2.2.1	Polymere Membranen	8
2.2.2	Anorganische Membranen	9
2.3	Mixed Matrix Membranen	10
2.3.1	Konzept	10
2.3.2	Materialien	10
2.3.3	Herstellbarkeit	12
2.4	Modellierung von Mixed Matrix Membranen	13
2.4.1	Das Maxwell Modell	13
2.4.2	Weitere Modelle mit Verschaltung von Transportwiderständen . . .	16
2.4.3	Rigorese Modelle	19
2.4.4	Einschränkungen der existierenden Modelle	19
3	Grundlagen zur mathematischen Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten und Stofftransport	21
3.1	Adsorptionsgleichgewichte an Aktivkohle	21
3.1.1	Einzelgasadsorption	21
3.1.2	Gasgemische	22
3.2	Gaslöslichkeit in gummiartigen Polymeren	24
3.2.1	Geringe Löslichkeit	24
3.2.2	Hohe Löslichkeit	25
3.2.3	Gasgemische	25
3.3	Stofftransport in porösen Systemen	26
3.3.1	Viskoser Gasfluss	26
3.3.2	Gewöhnliche Diffusion	28
3.3.3	Knudsendiffusion	28
3.3.4	Oberflächendiffusion	30
3.3.5	Bewegung der Kondensatphase	31
3.3.6	Konfigurable Diffusion	32

3.4	Stofftransport durch dichte Polymermembranen	33
3.4.1	Das Lösungs-Diffusions Modell	33
3.4.2	Ansätze für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten	35
3.5	Beschreibung des Realgasverhaltens	41
4	Materialien	45
4.1	Gase	45
4.2	Polymere	45
4.2.1	Allgemeine Informationen	45
4.2.2	Dichte	46
4.2.3	Quellverhalten	47
4.3	Aktivkohle	48
4.3.1	Allgemeine Informationen	48
4.3.2	Porengrößenverteilung	49
4.3.3	Partikelgrößenverteilung	56
4.3.4	Weitere Daten	56
4.4	Membranen	57
4.4.1	Kompositmembranen	57
4.4.2	Dicke Membranfilme	58
4.4.3	Berechnung des Massen- und Volumenanteils der Dispersphase	60
5	Vermessung und Beschreibung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens	61
5.1	Messmethoden	62
5.1.1	Gravimetrische Messungen	62
5.1.2	Volumetrische Messungen	62
5.2	Gaslöslichkeiten in PDMS und POMS	69
5.2.1	Butan	69
5.2.2	Methan	71
5.2.3	Gemische	74
5.3	Adsorption an der Aktivkohle	74
5.3.1	Butan und Methan als Einzelgase	74
5.3.2	Gemische	76
5.4	Gaslöslichkeiten in Mixed Matrix Filmen	82
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	83
6	Permeationsmessungen	87
6.1	Messanlage	87
6.1.1	Anlagenaufbau	87
6.1.2	Durchführung und Auswertung von Einzelgasmessungen	91
6.1.3	Durchführung und Auswertung von Messungen mit Gasgemischen	93

6.1.4	Berechnung der Messfehler	99
6.2	Ergebnisse	101
6.2.1	PDMS Membranen	102
6.2.2	PDMS/AK Mixed Matrix Membranen	105
6.2.3	POMS Membranen	108
6.2.4	POMS/AK Mixed Matrix Membranen	111
6.3	Beurteilung der Messungenauigkeiten und Reproduzierbarkeit	111
6.3.1	Vergleich der berechneten und gemessene Messwertstreuung	111
6.3.2	Fehleranteile einzelner Messgrößen am Gesamtfehler	114
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	117
7	Bildung eines mechanistischen Stofftransportmodells	121
7.1	Modellstruktur	121
7.2	Auf tretende Stoffströme	122
7.2.1	Transport im Polymer	122
7.2.2	Transport im Füllstoff	124
7.2.3	Stoffübergang	125
7.3	Randbedingungen	126
7.4	Vereinfachungen und Annahmen	126
7.5	Implementierung	128
7.5.1	Gleichungssystem	128
7.5.2	Lösungsalgorithmus	130
7.6	Ergebnisse des neuen Modells im Vergleich mit dem Maxwell Modell	131
8	Anwendung des Modells	137
8.1	Permeation durch Polymermembranen	137
8.1.1	Anpassung der Diffusionskoeffizienten	137
8.1.2	Validierung	143
8.2	Permeation durch Mixed Matrix Membranen	150
8.2.1	Anpassung der Diffusionskoeffizienten	150
8.2.2	Validierung	155
8.2.3	Modellprognosen	161
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	166
9	Zusammenfassung und Ausblick	167
	Literaturverzeichnis	169
	Symbolverzeichnis	181
	Abbildungsverzeichnis	185

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	191
Tabellierte Messwerte der Permeationsexperimente	193

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Den Rahmen dieser Arbeit bildet das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Projekt „Mixed Matrix Membranen für die Gasseparation“¹, welches darauf abzielte, höhere gasförmige Kohlenwasserstoffe aus Permanentgasströmen energieeffizienter abzutrennen. Diese Trennaufgabe spielt in vielen Industriezweigen eine wichtige Rolle. So fallen zum Beispiel überall, wo mit Lösemitteln gearbeitet wird, Abluftströme an, die mit Lösemitteldampf beladen sind. Deren Abtrennung ist notwendig, um die gesetzlich maximal zulässigen Lösemittlemissionen einzuhalten, und hat wesentliche ökonomische Vorteile, wenn das verdampfte Lösemittel dem System zurückgeführt wird [47, 76]. Neben der Lösemittel verarbeitenden Industrie trennt auch die erdgaserzeugende und -vertreibende Industrie gasförmige Kohlenwasserstoffe ab, wenn im Rahmen der Gaskonditionierung der erforderliche Kohlenwasserstofftaupunkt eingestellt wird.

Industriell etablierte Verfahren für diese Trennaufgabe sind Kondensation, Absorption und Adsorption [47]. Darunter ist die Kondensation ein besonders energieaufwändiges Verfahren, da Temperaturen weit unter 0°C nötig sein können (Cryokondensation), um die geforderten Restgehalte einzuhalten [47, 104]. Aber auch Adsorption und Absorption sind energieaufwändig, da sie eine Regeneration des Adsorptionsmittels oder der Absorptionsflüssigkeit benötigen. Gaspermeation kann eine vorteilhafte Alternative sein und wird auch bereits seit ca. 25 Jahren industriell zur Kohlenwasserstoffabtrennung aus Abgas eingesetzt [14]. Dabei kommen löslichkeitsselektive, gummiartige Polymermembranen zum Einsatz, durch welche die Kohlenwasserstoffdämpfe besser permeieren als die leichten Gase [83]. Das angereicherte Permeat wird zur Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe kondensiert. Die Firmen Sterling Sihi GmbH, Borsig Membrane Technology GmbH, Aereon Jordan Technologies und MTR Inc. bieten solche Systeme an [104, 19, 1, 76]. Zur wirtschaftlichen Taupunkteinstellung in der Erdgasaufbereitung sind die gummiartigen Membranen bisher jedoch nicht selektiv genug [11, 10], auch wenn die geforderten Restkonzentrationen technisch erreicht werden können [22].

Durch die Entwicklung hochselektiver Membranen kann die Abtrennung höherer Kohlenwasserstoffe effizienter gestaltet werden. Ein besonders vielversprechender Ansatz für verbesserte Membranmaterialien sind Mixed Matrix Membranen (MMM) [26], bei denen die Trennschicht aus Polymer und darin dispergierten anorganischen Partikeln besteht. Entscheidend für den Erfolg einer MMM ist vor allem die Materialkombination. Gleichzeitig ist aber das tiefe Verständnis des Trennmechanismus in der Hybridstruktur Voraussetzung

¹Forschungsfördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“

1 Einleitung

für die Entwicklung einer Membran, die zuverlässig genug für den industriellen Einsatz ist [26]. Da aber genaue Informationen über die Trenn- und Transporteigenschaften der anorganischen Partikel häufig fehlen, basiert die Entwicklung von MMM in vielen Fällen darauf, verschiedene Materialkombinationen auszuprobieren [26].

Im Projekt „Mixed Matrix Membranen für die Gasseparation“ wurden mikroporöse Aktivkohlepartikel mit gummiartigen Polymeren kombiniert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Materialkombination zu bewerten und den Transportmechanismus in der Membran aufzuklären. Dazu werden die Sorptions- und Stofftransporteigenschaften beider Phasen analysiert, mathematisch beschrieben und in ein neues, mechanistisch aufgebautes Stofftransportmodell für Mixed Matrix Membranen eingebunden. Zur Anpassung der Modellparameter umfasst diese Arbeit auch experimentelle Untersuchungen der Permeations- und Sorptionseigenschaften.

1.2 Abgrenzung

Als Beispiel für einen höheren Kohlenwasserstoff und ein Permanentgas werden die Gase n-Butan und Methan betrachtet und als gummiartige Polymere Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und Poly(octylmethsiloxan) (POMS) verwendet. Das neu entwickelte Stofftransportmodell ist jedoch nicht auf dieses Stoffsystem festgelegt, sondern stellt einen methodischen Fortschritt in der Modellierung von MMM dar, der auch für andere Anwendungen Gültigkeit hat.

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranen sind am Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) von H. Mushardt und an der TU Berlin von D. Hülägü im Rahmen ihrer Dissertationen [77, 48] hergestellt worden. Die in Kapitel 6 gezeigten Permeationsmessungen wurden in Zusammenarbeit mit D. Hülägü durchgeführt und sind daher auch Teil ihrer Arbeit.

1.3 Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen strukturiert:

Zur wissenschaftlichen Einordnung wird in Kapitel 2 der Stand des Wissens im Bereich Gaspermeation im Allgemeinen und MMM im Speziellen dargestellt. Nachdem einleitend auf die zunehmende Bedeutung der Gaspermeation für Industrie und Forschung eingegangen wird, folgen Erläuterungen zu sorptionsselektiven Membranen und Mixed Matrix Membranen mit Verweisen auf veröffentlichte Ergebnisse. Abschließend wird ein Überblick über existierende Modelle zur Beschreibung von MMM gegeben und deren Einschränkungen aufgezeigt.

In Kapitel 3 werden theoretische Grundlagen erläutert, die in den folgenden Teilen dieser

Arbeit verwendet werden. Dazu gehören zum einen Modelle für Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichte, welche später an Messwerte angepasst werden. Zum anderen sind es Ansätze zur Formulierung des Stofftransports in Polymeren und porösen Systemen, welche für die Modellierung von Bedeutung sind. Abschließend wird die in dieser Arbeit verwendete Berechnung des Realgasverhaltens beschrieben.

Die verwendeten Gase, Polymere, Aktivkohlen und Membranen werden in Kapitel 4 vorgestellt und ihre für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften beschrieben. Für die Polymere handelt es sich dabei um Dichte und Quellverhalten, für die Aktivkohle um Poren- und Partikelgrößenverteilung, Dichte und Porosität. Die Porengrößenverteilung wird dabei nach Horvath und Kawazoe [49, 28] aus Adsorptionsisothermen ermittelt. Bezüglich der Membranen wird kurz auf deren Aufbau und Herstellung eingegangen.

Kapitel 5 beinhaltet die Anpassung der in Kapitel 3 vorgestellten Gleichgewichtsbeziehungen an Messdaten. Zuvor werden die verwendeten Messmethoden erläutert, wobei detailliert auf die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Anlage zur Messung von Butanlöslichkeiten eingegangen und deren Messgenauigkeit quantifiziert wird. Unter Verwendung der an Einzelgase angepassten Gleichungen wird das Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten binärer Gemische berechnet, so dass sowohl für die Polymere als auch die Aktivkohle eine Sorptionsselektivität ausgewertet werden kann.

Kapitel 6 enthält die Darstellung der experimentell ermittelten Permeationsdaten. Diese umfassen Ergebnisse aus Versuchen mit Einzelgasen und binären Gemischen bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Zusammensetzungen. Einleitend wird die verwendete und im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Messanlage beschrieben. Dabei wird auf die Versuchsdurchführung, Auswertung und Messfehleranalyse eingegangen. Die Ergebnisse sind die Grundlage für die Modellanpassung in Kapitel 8.

In Kapitel 7 wird das neue Stofftransportmodell für Mixed Matrix Membranen beschrieben. Es sind die Struktur, das Gleichungssystem und die Implementierung in Matlab erläutert. Abschließend wird die Schlüssigkeit des Modells aufgezeigt, indem dessen Ergebnisse mit Ergebnissen des Maxwell Modells verglichen werden, welches zur Modellierung von MMM weithin akzeptiert ist und häufig verwendet wird.

Kapitel 8 umfasst die Modellanpassung und die Quantifizierung der Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Weitere Rechnungen für Gemischgaspermeationen geben Aufschluss über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Trenneigenschaften der Membran.

Eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf mögliche Anschlussarbeiten bilden Kapitel 9.

1 Einleitung

2 Stand des Wissens

2.1 Gaspermeation

Die Gaspermeation fand ihre wissenschaftlichen Anfänge 1831, als J. K. Mitchell¹ entdeckte, dass verschiedene Gase in unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus einem Ballon entweichen. Die ersten systematischen Permeationsmessungen wurden von G. J. Van Amerongen und R. M. Barrer in den 1950er Jahren durchgeführt [9]. Die Wichtigkeit dieser grundlegenden Arbeiten wird dadurch unterstrichen, dass die im englischen Sprachraum gebräuchliche Einheit für die Permeabilität nach R. M. Barrer benannt ist². Die Permeabilität P ist das auf transmembrane Triebkraft und Membranfläche A_M bezogene Produkt aus Permeatfluss \dot{N}_P und Membrandicke δ [10]. Bei der Triebkraft handelt es sich meist um die Druck- bzw. Partialdruckdifferenz. Für Permeabilität einer Komponente i gilt dann [10]:

$$P_i = \frac{\dot{N}_{i,P} \delta}{A_M (p_{i,F} - p_{i,P})}$$

Zeigt das Gas jedoch ein deutliches Realgasverhalten, ist statt der Partialdruckdifferenz die Fugazitätsdifferenz einzusetzen [22, 83].

$$P_i = \frac{\dot{N}_{i,P} \delta}{A_M (f_{i,F} - f_{i,P})} \quad (2.1)$$

Idealerweise ist die Permeabilität eine Materialkonstante und unabhängig von der Membrandicke. Die Permeanz L einer Membran dagegen ist die dickenspezifische Durchlässigkeit

$$L_i = \frac{P_i}{\delta} = \frac{\dot{N}_{i,P}}{A_M (f_{i,F} - f_{i,P})} \quad (2.2)$$

Der Quotient der Permeabilitäten bzw. Permeanzen zweier Komponenten wird als Selektivität α bezeichnet und stellt die Trennschärfe der Membran dar [10]:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{L_i}{L_j} \quad (2.3)$$

Das wissenschaftliche Interesse an Gaspermeation ist seit den grundlegenden Arbeiten der 1950er Jahre stetig gestiegen. Wie Abbildung 2.1 darstellt hat die Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema sogar exponentiell zugenommen.

Seit 1980 ist die Gaspermeation auf einem industriell einsetzbaren Stand der Technik [9]. Bis heute haben sich ihre Anwendungsbereiche stetig so vergrößert, dass sich die Gaspermeation zu einer wichtigen Grundoperation und einem konkurrenzfähigen Trennprozess

¹Hochschullehrer für Chemie am Philadelphia Medical Institute

²1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3_{STP}/(\text{cm s cmHg}) = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ Nm}^3/(\text{m h bar})$

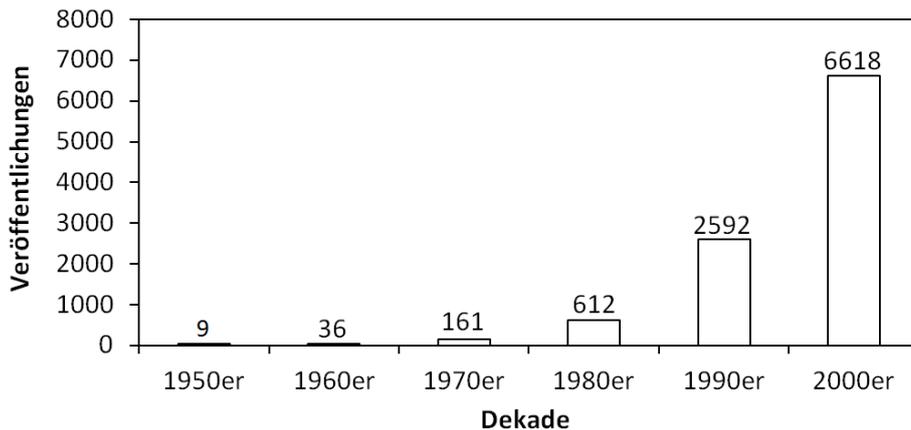


Abb. 2.1: Anzahl der unter den Stichworten „membrane“ und „gas separation“ in der Datenbank „Web of Science“ gefundenen Veröffentlichungen seit 1950.

entwickelt hat [118, 15]. Im Vergleich zu konventionellen Gastrennmethode n wie Adsorption, Absorption und Kondensation weist die Membrantechnologie einen vorteilhaft einfachen Prozessaufbau auf, bei dem weder bewegliche Teile noch Hilfsstoffe oder Phasenwechsel involviert sind [15]. Außerdem ist der Anlagenaufbau kompakt und Maßstabsänderungen sind einfach durchführbar [14]. Die wichtigsten industriellen Anwendungen der Gaspermeation sind heutzutage Luftzerlegung, Wasserstoffabtrennung, Erdgasaufbereitung und Abtrennung kondensierbarer Dämpfe [9]. Darunter ist Stickstoffgewinnung aus Luft die älteste und etablierteste Anwendung, welche vor allem in der petrochemischen Industrie und im Offshorebereich zum Einsatz kommt [14]. Auch Wasserstoffrückgewinnung aus Raffinerieabgas ist etabliert und wurde bereits 1989 in einer vergleichenden Studie gegenüber Druckwechseladsorption und Cryokondensation als vorteilhaft eingestuft [108]. Im Bereich der Erdgasaufbereitung wird Gaspermeation bisher nur in geringem Umfang und vor allem zur Abtrennung von CO₂ eingesetzt. Weitere Anwendungen in diesem Industriebereich sind die Abtrennung von Stickstoff und hohen Kohlenwasserstoffen [11], die bisher aber nur als Nischenanwendung oder Feldtest umgesetzt wurden. Insbesondere die Abtrennung von Stickstoff birgt laut R. Baker großes Potenzial innerhalb der kommenden Jahrzehnte ein wichtiges Anwendungsfeld zu werden [9]. Die Abtrennung kondensierbarer Dämpfe aus Abgasströmen wird bereits seit den 1990er Jahren industriell mittels Gaspermeation realisiert und ist ein schnell wachsender Anwendungsbereich, der ökonomische Vorteile mit ökologischen verbindet [14](vgl. S. 1).

Da der Weg zu neuen und breiteren Anwendungsfeldern der Gaspermeation besonders eng mit der Weiterentwicklung von Membranmaterialien verknüpft ist, konzentriert sich heutzutage ein Großteil der Forschung auf dieses Thema [15]. Bisher kommen ausschließlich Polymermembranen in Form von Taschen-, Spiralwickel- und Hohlfasermodule n zum industriellen Einsatz. Bei diesen Membranen existiert eine dichte Trennschicht von wenigen Nano- bis Mikrometern Dicke, die durch eine poröse Struktur gestützt wird.

Es handelt sich dabei entweder um integral asymmetrische Membranen aus nur einem Polymer oder um Kompositmembranen, die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Materialien bestehen. Bei letzteren wird eine mikroporöse Trägerschicht sehr dünn mit dem trennaktiven Polymer beschichtet. Im Gegensatz zu asymmetrischen Membranen haben Kompositmembranen einen deutlich geringeren Materialverbrauch an trennaktivem Polymer und sind bezüglich dessen Materialeigenschaften deutlich flexibler [9]. Die entscheidenden Vorteile polymerer Membranen sind ihre gute Verarbeitbarkeit und ihr geringer Preis. Nachteilig ist dagegen die geringe Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und aggressiven chemischen Bedingungen, welche die Anwendungsmöglichkeiten einschränkt. Darüber hinaus zeigte L. Robeson für eine Reihe von Gaspaaren aus O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2 und He, dass die Trennleistung von Polymermembranen einer Beschränkung unterliegt. Die maximale Selektivität eines Polymers korreliert demnach mit dessen Permeabilität, so dass eine Erhöhung der Selektivität mit einer Verminderung der Permeabilität einhergeht und andersherum. Diese Obergrenze wurde von Robeson 1991 anhand zahlreicher Permeationsdaten aus Literaturstellen erstmals aufgezeigt [94] und 2008 aktualisiert [95]. Sie wird in der Literatur als „Robeson Upper Bound“ bezeichnet und auf Unterschiede in den kinetischen Durchmessern der Gasmoleküle zurückgeführt [38, 96].

Den polymeren Membranen stehen anorganische Membranen aus Zeolith und Kohlenstoff gegenüber, die sowohl sehr hohe Permeabilitäten und Selektivitäten erreichen können als auch extremen Betriebsbedingungen standhalten. In Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass Zeolith- und Kohlenstoffmembranen zur Gaspermeation und Dampfpermeation geeignet sind [15, 118, 51, 26, 82, 111]. Dabei kommen je nach Porenstruktur unterschiedliche Stofftransportmechanismen zum Tragen [118]. Für industrielle Anwendungen sind die anorganischen Materialien jedoch bisher mechanisch nicht stabil genug und zu kostenintensiv [118]. Die einzige Ausnahme bilden laut Literatur [118] Zeolith-A Membranen, die seit 2001 zur Entfernung von Wasser aus Lösemittel mittels Pervaporation eingesetzt werden [15].

Mixed Matrix Membranen sind ein wohlbekanntes Konzept, welches die mechanische Stabilität und gute Verarbeitbarkeit polymerer Membranen mit der hohen Trennleistung anorganischer Membranen kombinieren soll und werden als vielversprechende neue Generation von Membranmaterialien gehandelt [26, 6]. Die aktive Trennschicht dieser Membranen ist zweiphasig und besteht aus anorganischen Partikeln, die in einer Polymermatrix dispergiert sind. Wie bei polymeren Kompositmembranen, ist es möglich die Trennschicht auf eine poröse Stützstruktur aufzubringen. Weitere Informationen zu Mixed Matrix Membranen werden in Abschnitt 2.3 gegeben.

Neben einer Verbesserung der Membranmaterialien ist auch das Prozessdesign ein wichtiger Ansatz zur Weiterentwicklung und Etablierung von Gaspermeation. Dabei ist nicht nur die Modulverschaltung von entscheidender Bedeutung, sondern auch die Kombination

von Membranen mit konventionellen Verfahren, so dass besonders geringe Austrittskonzentrationen erreicht werden können. In einer Abluftreinigung kann zum Beispiel der Kohlenwasserstoffgehalt des Retentatstroms mit einer nachgeschalteten Druckwechseladsorption bis in den einstelligen ppm Bereich reduziert werden, wobei die Adsorptionsstufe wesentlich kleiner dimensioniert werden kann als bei einem reinen Adsorptionsverfahren [104]. Auch zur Kombination von Adsorption und Membranverfahren in der Erdgaskonditionierung gibt es aktuelle Forschungsarbeiten [81].

Für den weltweiten Gaspermeationsmarkt prognostizierte R. Baker ein Wachstum um 400% im Zeitraum von 2000 bis 2020. Das größte Wachstumspotenzial sah er im Bereich der Raffinerien, petrochemischen Industrie und Erdgasaufbereitung. Derzeit liegen keine Daten vor, an denen überprüft werden kann, ob diese Prognose zutrifft. Festzuhalten ist aber in jedem Fall, dass sich die Gaspermeation stetig weiter etabliert, große Aufmerksamkeit in der Forschung und zunehmendes Interesse der Industrie genießt. Die Kombination von Membranverfahren mit anderen Trennverfahren und die Entwicklung neuer Materialien sind sicherlich die entscheidenden Chancen, diese Position zu stärken und weiter auszubauen.

2.2 Sorptionsselektive Membranen

Membranmaterialien für die Gaspermeation können grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden: dichte polymere Membranen und poröse anorganische Membranen [52].

In beiden Materialien setzt sich der Stofftransport aus Diffusion und Sorption zusammen und beide können so gestaltet werden, dass dieser Transport löslichkeits- bzw. sorptionsselektiv ist [52]. Industriell angewendet werden bisher aber nur polymere Membranen (vgl. Abschnitt 2.1). Anhand der folgenden Abschnitte wird deutlich, dass gummiartige Polymere und mikroporöse Aktivkohle eine Erfolg versprechende Materialkombination für löslichkeitsselektive Mixed Matrix Membranen sind.

2.2.1 Polymere Membranen

Bei der Permeation durch dichte Polymermembranen wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport auf der Lösung des Gases im Polymer auf der Feedseite, der Diffusion des Gases durch das Polymer und der Desorption auf der Permeatseite beruht. Diese Modellvorstellung wird als Lösungs-Diffusions Modell bezeichnet und ist in Abschnitt 3.4 näher erläutert. Für die Permeabilität lässt sich bei konstantem Diffusionskoeffizienten D_i und konstanter Löslichkeit S_i herleiten [10]:

$$P_i = D_i \cdot S_i.$$

Die Selektivität der Membran α ist demnach das Produkt einer Diffusionsselektivität α_D und einer Löslichkeitsselektivität α_S :

$$\underbrace{\frac{P_i}{P_j}}_{\alpha} = \underbrace{\frac{D_i}{D_j}}_{\alpha_D} \cdot \underbrace{\frac{S_i}{S_j}}_{\alpha_S} \quad (2.4)$$

Die generelle Idee, dass sich die Gesamtselektivität aus diesen beiden Anteilen zusammensetzt, ist auch gültig, wenn konzentrationsabhängige Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten auftreten [52]. Zur Veranschaulichung können dann in Gleichung 2.4 für S und D anstelle der konstanten Werte über die Membran gemittelte Werte eingesetzt werden.

Da die Diffusionskoeffizienten kleiner Moleküle generell höher sind als die großer Moleküle, kann die Diffusionsselektivität nur zugunsten des kleineren Moleküls ausfallen [39]. Die Löslichkeitsselektivität definiert sich hingegen durch unterschiedliche molekulare Wechselwirkungen wie z. B. Van der Waals Kräfte. Häufig ergibt sich dabei eine Selektivität zugunsten des größeren Moleküls [52], weshalb die Membranen auch „reverse-selective membranes“ genannt werden [15]. Idealerweise besitzen löslichkeitsselektive Polymermembranen ein so großes freies Volumen, dass die Diffusionskoeffizienten aller Komponenten in derselben Größenordnung liegen und sich die Gesamtselektivität fast ausschließlich über die Löslichkeitsselektivität definiert [39]. Dies trifft auf fast alle gummiartigen Polymere und wenige glasartige Polymere zu. Sorptionsselektive Polymere, die zur Abtrennung höherer Kohlenwasserstoffe aus leichten Gasen geeignet sind, sind z. B. Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), Poly(octylmethylsiloxan) (POMS), Poly(trimethylsilylpropyne) (PTMSP) und Poly(methylpentyne) [83, 52, 99, 39, 26].

2.2.2 Anorganische Membranen

Der Stofftransport durch anorganische Membranen erfolgt in Poren. Wie in Abschnitt 3.3 ausführlich beschrieben wird, können je nach Porengröße unterschiedliche Transportmechanismen in der Gasphase oder Adsorbatphase auftreten. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Entwicklung anorganischer, sorptionsselektiver Membranen ist die starke Abhängigkeit der Transportmechanismen von Betriebsparametern wie Druck, Temperatur und Konzentration [52]. Dabei ist besonders das Adsorptionsgleichgewicht von entscheidender Bedeutung. Wird eine Komponente zum Beispiel so bevorzugt adsorbiert, dass die anderen Komponenten aus den Poren ausgeschlossen werden, ergibt sich ein deutlicher sorptionsselektiver Transport [107, 91].

Mikroporöse Materialien wie Zeolithe und Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS) können einen sorptionskontrollierten Stofftransport aufweisen [52]. Air Products entwickelte bereits 1993 die ersten sorptionsselektiven Kohlenstoffmembranen für Gaspermeation und nannte diese „Selective Surface Flow (SSF) Membranes“ [90]. Dabei handelte es sich um mikroporösen Kohlenstoff mit einer mittleren Porengröße von 5-6 Å [107]. Die Membranen wurden

verwendet, um ein Mehrkomponentengemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff zu trennen. Am Instituto Nacional del Carbón (Spanien) wurde eine vergleichbare Membran entwickelt, die erfolgreich höhere Kohlenwasserstoffe aus binären Gemischen mit Stickstoff abtrennt [42]. Auch das Fraunhofer-Institut IKTS entwickelte innerhalb der letzten fünf Jahre erfolgreich Kohlenstoffmembranen, die einen adsorptionskontrollierten Stofftransport zeigen. Die Porenweite wird dort mithilfe von Einlagerungen spezifisch eingestellt. Eine Membran zur sorptionskontrollierten Abtrennung von CO_2 aus Biogas wurde unter anderem im Rahmen der Deutschen Zeolith Tagung 2014 vorgestellt [93].

Sorptionsselektive Zeolithmembranen wurden unter anderem von Huang et al. [50], Arruebo et al. [7] und Wohlrab et al. [116] entwickelt. Huang et al. [50] entwickelten γ Alumina Membranen zur Abtrennung von Aceton Dampf aus Stickstoff. Arruebo et al. [7] und Wohlrab et al. [116] entwickelten Membranen zur sorptionskontrollierten Trennung binärer n-Butan/Methan Gemische. Sowohl die Silikalit Membranen von Arruebo et al. [7] als auch die MFI Membranen von Wohlrab et al. [116] zeigten eine höhere Permeanz von n-Butan gegenüber Methan. Wohlrab et al. [116] erreichten mit Gasgemischen mit 50% n-Butan Selektivitäten von $\alpha = 2$ bis 15. Arruebo et al. [7] erreichten mit Mischungen mit 0,5 und 1,3% Butan Selektivitäten von $\alpha = 2$ bis 40.

2.3 Mixed Matrix Membranen

2.3.1 Konzept

Die Trennschicht von Mixed Matrix Membranen besteht aus einer kontinuierlichen Polymerphase mit darin dispergierten anorganischen Partikeln. In Abbildung 2.2 sind zur Veranschaulichung sowohl eine reale als auch eine idealisierte Mixed Matrix Trennschicht dargestellt. Durch diese Struktur bleibt die gute Herstellbarkeit von Polymermembranen erhalten, wobei Selektivität und Permeabilität sich aus den Werten beider einzelner Phasen zusammensetzen. Durch die Auswahl eines Füllstoffes, der eine höhere Selektivität oder Permeabilität als das Polymer zeigt, wird die Trennleistung der MMM gegenüber dem reinen Polymer verbessert. Mixed Matrix Membranen bergen folglich das Potenzial Trenneigenschaften oberhalb der Robeson Upper Bound aufzuweisen ohne die Vorteile einer Polymermembran einzubüßen. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, werden MMM daher als erfolgsversprechende neue Generation der Membranmaterialien gehandelt [26, 6, 15].

2.3.2 Materialien

Beide Materialien der Mixed Matrix Membranen müssen so ausgewählt werden, dass die Transportmechanismen aufeinander abgestimmt sind. Daher muss für eine größenselektive

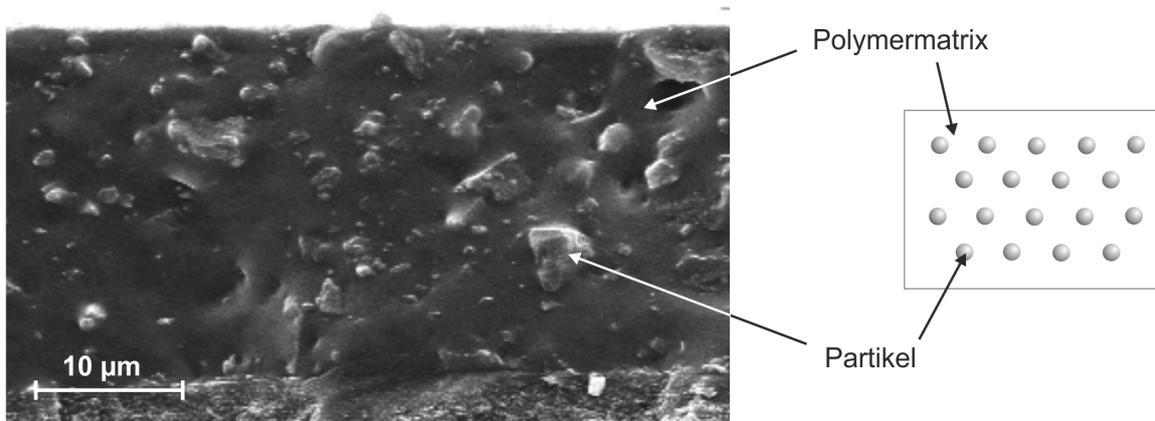


Abb. 2.2: Reale und idealisierte Struktur einer Mixed Matrix Membran (links: REM Aufnahme einer PDMS/AK MMM, rechts: Modellvorstellung nach Maxwell)

MMM, welche kleinere Moleküle bevorzugt transportiert, ein diffusionsselektives Polymer mit einem Molsieb als Füllstoff kombiniert werden [26]. Für eine MMM, welche das besser kondensierbare Molekül transportiert, muss ein löslichkeitsselektives Polymer mit einem Füllstoff kombiniert werden, der selektiven Oberflächentransport aufweist [26].

Die Mehrheit der Forschungsarbeiten beschäftigt sich mit der Entwicklung größenselektiver MMM [26]. Die Kombination sorptionsselektiver Partikel mit einem löslichkeitsselektiven Polymer ist nur selten in der Literatur zu finden und wird in Übersichtsartikeln von 2007 [26] und 2010 [6] überhaupt nicht erwähnt. Woo et al. [117] berichten über die Kombination von MFI Partikeln mit PTMSP zur sorptionskontrollierten Trennung von Butanisomeren und Fang et al. [34] über ZIF Nanopartikel in PDMS zur Trennung von Propan und Stickstoff. In beiden Arbeiten konnte eine Selektivitätssteigerung erzielt werden.

Darüber hinaus existiert eine Reihe von Arbeiten, die sich mit einer neuen Klasse Mixed Matrix Membranen befasst. In diesen werden unporöse Partikel als Füllstoff verwendet, durch die sich die Struktur des Polymers verändert. Die Zugabe von Nanopartikel zum glasartigen Polymer PTMSP kann dessen freies Volumen so weit vergrößern, dass die Permeabilität deutlich ansteigt und sich verbessertes löslichkeitsselektives Trennverhalten ausbildet. Dies wurde von Merkel et al. entdeckt [71, 73, 72] und u.a. von Gomes et al. [45] bestätigt. Die Zugabe von Nanopartikeln zum gummiartigen Polymer PDMS kann dessen Quellung vermindern, so dass die löslichkeitsselektive Charakteristik weiter verbessert wird, wie die Arbeit von Khanbabaei et al. [54] zeigt.

2.3.3 Herstellbarkeit

In den meisten Forschungsarbeiten wurden MMM als Flachmembranen ohne Stützstruktur hergestellt. Dabei wurde die Suspension aus Polymerlösung und Partikeln auf eine ebene

Platte gestrichen und das Lösemittel verdampft [26]. Für einen industriellen Einsatz sind jedoch nur asymmetrische Membranen mit einer dünnen Trennschicht auf poröser Stützstruktur geeignet, vgl. S 7. Diese können entweder als Flachmembranen oder als Hohlfasermembranen ausgeführt werden [26]. In den letzten Jahren wurden vermehrt Untersuchungen zur Herstellung von Mixed Matrix Hohlfasermembranen veröffentlicht [119, 66, 36]. Die bisher größte nutzbare Fläche MMM wurde als flache Kompositmembran im Rahmen des Projektes „Mixed Matrix Membranen für die Gasseparation“ am Helmholtz-Zentrum Geesthacht hergestellt. Dort wurden mehr als 100 m² Polyester-PAN Struktur beschichtet und zu einem Taschenmodul verbaut.

Generell können bei der Herstellung von Mixed Matrix Membranen drei verschiedene Arten von Fehlstellen entstehen, welche die Funktionalität der Membran erheblich einschränken.

1. Lücken zwischen Polymer und Füllstoff
2. Verblockung der Füllstoffporen durch Polymer oder Lösemittel
3. Verhärtung des Polymers in der Umgebung der Partikel

Da Lückenbildung und Porenverblockung die Funktionalität des porösen Füllstoffs komplett eliminieren können, ist bei der Herstellung von Mixed Matrix Membranen besondere Aufmerksamkeit darauf zu richten diese Effekte auszuschließen [26]. Insbesondere bei der Verwendung glasartiger Polymere besteht die Gefahr, dass sich Lücken ausbilden, die einen Bypass um die Partikel bewirken. Um dem entgegenzuwirken, wurden verschiedene Techniken entwickelt[6], darunter Zugabe von Additiven in die Polymerlösung, Modifikation der Partikeloberfläche mit Liganden und Beschichtung der Partikel mit einer ultradünnen Polymerschicht (Priming). Gummiartige Polymere weisen eine bessere Oberflächenhaftung auf als glasartige, was das Risiko von Lücken zwischen Polymer und Füllstoff reduziert. Vor diesem Hintergrund wurde PDMS in den Pionierarbeiten zu Mixed Matrix Membranen das am häufigsten verwendete Polymer [26].

Wenn die Füllstoffporen verblockt sind, ist die Permeabilität durch die MMM gering und die Selektivität kann gegenüber der reinen Polymerphase gar nicht oder nur in geringem Umfang verbessert werden [92]. Um Porenverblockung auszuschließen, synthetisierten Li et al. [64] Liganden an die Oberfläche des von ihnen verwendeten Zeolithen, welche die Polymermoleküle auf Abstand zu den Poren hielten. Hülagü [48] untersuchte den Effekt einer Vorsättigung des Füllstoffes mit leicht desorbierendem Lösemittel auf die Porenverblockung und stellte fest, dass sich Verblockung von Aktivkohle durch PDMS durch Sättigung mit Ethanol vermindern lässt.

Auch eine Versprödung des Polymers durch die eingebrachten Partikel kann die Trenneigenschaften der MMM erheblich verschlechtern. Die Anwesenheit der Partikel schränkt insbesondere nahe der Oberfläche die Beweglichkeit der Polymerketten ein, was dort die Diffusionsgeschwindigkeiten vermindert. Der zusätzliche Transportwiderstand reduziert den Zugang zu den Partikeln, führt zu einer verminderten Permeabilität und kann die

theoretisch erreichbare Selektivitätssteigerung deutlich absenken [92]. Eine Versprödung des Polymers kann durch Messung der Glasübergangstemperatur identifiziert werden [64]. Eine Methode diesen sterischen Effekt zu verringern ist jedoch nicht bekannt.

2.4 Modellierung von Mixed Matrix Membranen

Fast alle zurzeit bekannten und eingesetzten Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes durch MMM beruhen auf der Verschaltung von Transportwiderständen der kontinuierlichen und dispersen Phase. Das bekannteste unter ihnen ist das Maxwell Modell, welches 1873 von J. C. Maxwell [68] für die elektrische Leitfähigkeit eines zweiphasigen Materials entwickelt wurde. Aufgrund der Ähnlichkeit der Transportgleichungen kann es auch auf thermische Leitfähigkeit oder Diffusion übertragen werden [12]. Im Folgenden werden zunächst das Maxwell Modell ausführlich beschrieben und einige generelle Informationen über MMM mithilfe des Modells veranschaulicht. Danach werden weitere existierende Modelle vorgestellt, um deren Einschränkungen zu benennen und die Entwicklung des neuen Modells zu motivieren. Die hier gezeigten Ergebnisse des Maxwell Modells werden außerdem in Kapitel 7 herangezogen, um die Plausibilität des neuen Modells aufzuzeigen.

2.4.1 Das Maxwell Modell

Das Maxwell Modell [68] ist das älteste und simpelste Modell zur Beschreibung des Transportes durch MMM. Es geht von einer zweiphasigen Struktur bestehend aus einer kontinuierlichen Phase und darin homogen verteilter, monodisperser Kugeln aus. Das Modell unterliegt folgenden Einschränkungen, die als Annahmen bei der Herleitung getroffen wurden:

1. Die Partikel sind kugelförmig und monodispers.
2. Die Partikel beeinflussen sich nicht gegenseitig.
3. Die Durchlässigkeiten beider Phasen sind konstant.
4. An der Phasengrenzfläche tritt kein Transportwiderstand auf.

Obwohl diese Vereinfachungen auf reale MMM nicht unbedingt zutreffen, ist das Maxwell Modell weithin akzeptiert und wird häufig verwendet [26]. Da die zweite Voraussetzung nur für geringe Phasenanteile erfüllt ist, wird allgemein ein Gültigkeitsbereich bis $\varphi_d = 0,2$ angegeben [84].

Für jede Komponente berechnet sich die Gesamtpermeabilität P der MMM gemäß Maxwell Modell folgendermaßen:

$$P = P_c \frac{P_d + 2P_c - 2\varphi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \varphi_d(P_c - P_d)} \quad (2.5)$$

2 Stand des Wissens

Darin sind P_c und P_d die Permeabilitäten durch die einzelnen Phasen (c: kontinuierliche Phase, d: disperse Phase) und φ_d der Dispersphasenanteil. In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit der bezogenen Permeabilität P/P_c als Funktion des Dispersphasenanteils und des Parameters λ gezeigt. Dabei ist λ folgendermaßen definiert:

$$\lambda = \frac{P_c}{P_d}$$

Sind die Permeabilitäten beider Phasen gleich groß ($\lambda = 1$) entspricht auch die Gesamtpermeabilität diesem Wert. Für $\lambda < 1$ ist die Permeabilität der MMM höher als die des Polymers für $\lambda > 1$ niedriger. Der Effekt wird mit zunehmendem Dispersphasenanteil verstärkt. Sowohl für undurchlässige Partikel ($\lambda \mapsto \infty$) als auch für unendlich gut durchlässige Partikel ($\lambda \mapsto 0$) ergeben sich Grenzwerte, die nur vom Dispersphasenanteil abhängen.

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \left(\frac{P}{P_c} \right) = \frac{1 - \varphi_d}{1 + \frac{\varphi_d}{2}} \quad (2.6)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_c} \right) = \frac{1 + 2\varphi_d}{1 - \varphi_d} \quad (2.7)$$

Anhand von Abbildung 2.3 wird deutlich, dass diese Grenzwerte quasi schon erreicht werden, wenn sich die Permeabilitäten beider Phasen um den Faktor 100 unterscheiden. Im Falle undurchlässiger Partikel wird die Permeabilität der MMM überproportional zum Dispersphasenanteil reduziert. So beträgt die minimale Permeabilität bei $\varphi_d = 0,4$ zum Beispiel $P/P_c = 0,5$ und bei $\varphi_d = 0,2$ zum Beispiel $P/P_c = 0,73$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Permeationsweg im Polymer der MMM um die Partikel herum führt und daher länger ist als durch eine reine Polymerschicht gleicher Dicke.

Bei der Trennung zweier Komponenten i und j ist die Selektivität über Gleichung 2.3 als Quotient der Permeabilitäten definiert. Für jede Komponente kann die Permeabilität mit Gleichung 2.5 berechnet werden. Abbildung 2.4 zeigt die Abhängigkeit der bezogenen Selektivität α/α_c vom Faktor λ_i und dem Verhältnis der Selektivitäten in beiden Phasen α_c/α_d für den Phasenanteil 20%. Die genannten Größen sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad \alpha_c = \frac{P_{i,c}}{P_{j,c}} \quad \alpha_d = \frac{P_{i,d}}{P_{j,d}} \quad \lambda_i = \frac{P_{i,c}}{P_{i,d}}$$

Es ist zu erkennen, dass die disperse Phase selektiver als die kontinuierliche sein muss ($\alpha_c/\alpha_d < 1$), um eine Verbesserung der Selektivität zu erreichen. Mit einer weniger selektiven Dispersphase ($\alpha_c/\alpha_d > 1$) wird eine Verschlechterung bewirkt. Während diese qualitative Beobachtung auf der Hand liegt, so ist es doch bemerkenswert, dass die Selektivität der MMM für sehr kleine und sehr große Werte von λ_i der Selektivität der kontinuierlichen Phase entspricht. Daraus folgt, dass ein Wert von λ_i existiert, bei dem der Einfluss der dispersen Phase auf die Gesamtselektivität maximal ist. Wie in

2.4 Modellierung von Mixed Matrix Membranen

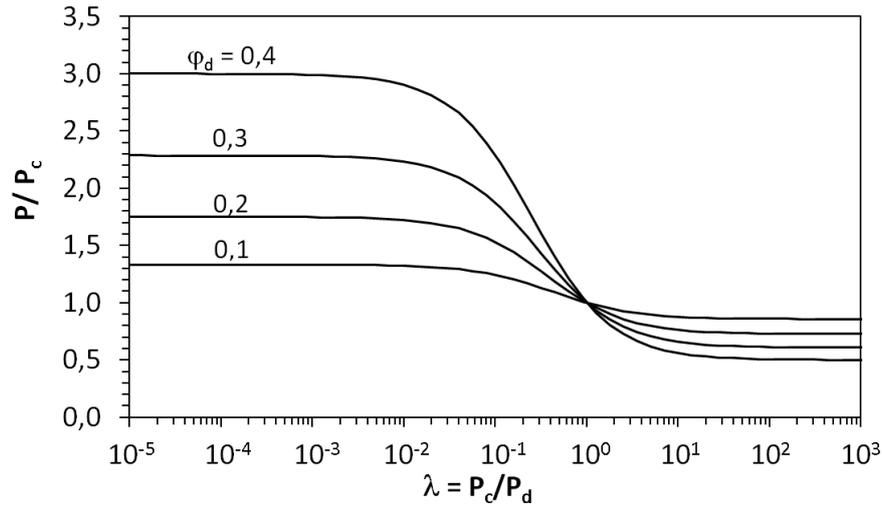


Abb. 2.3: Bezogene Permeabilität einer MMM nach Maxwell Modell

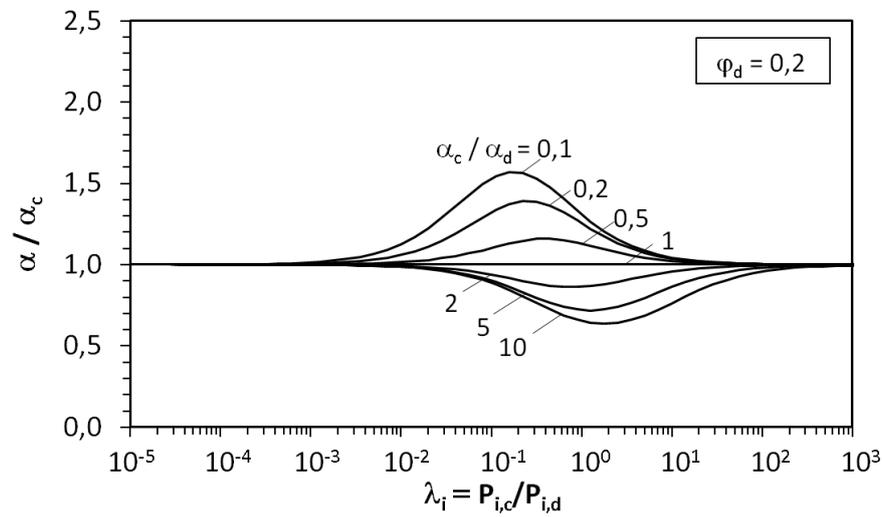


Abb. 2.4: Bezogene Selektivität einer MMM nach Maxwell Modell

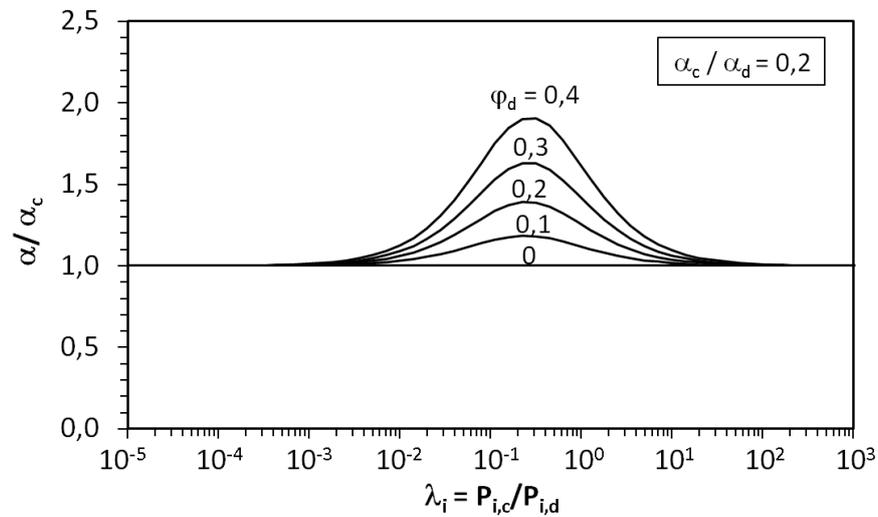


Abb. 2.5: Bezogene Selektivität einer MMM nach Maxwell Modell

Abbildung 2.4 zu erkennen, variiert dieser Wert mit dem Verhältnis α_c/α_d und liegt für die dargestellten Werte im Bereich $0,02 < \lambda_i < 2$. Allerdings ist der Einfluss der Dispersphase auf die Gesamtselektivität insgesamt recht gering. Wie Abbildung 2.5 zeigt, beträgt bei einer MMM mit 20% Dispersphasenanteil die maximal mögliche Selektivitätssteigerung durch einen Füllstoff, der fünfmal selektiver ist als das Polymer, nur ca. 40%. Bei einem Dispersphasenanteil von 40% ist mit demselben Füllstoff immerhin eine um bis zu 90% höhere Selektivität möglich. Allerdings ist die Herstellbarkeit von Mixed Matrix Membranen mit hohen Dispersphasenanteilen erschwert.

2.4.2 Weitere Modelle mit Verschaltung von Transportwiderständen

Seit der Veröffentlichung von Maxwell 1873 wurden zahlreiche weitere Modelle für die elektrische und thermische Leitfähigkeit von Kompositmaterialien entwickelt, um die verschiedenen Effekte zu berücksichtigen, die im Maxwell Modell vernachlässigt werden [37]. Einige davon werden im Folgenden der Vollständigkeit halber vorgestellt, obwohl sie in dieser Arbeit nicht weiter verwendet werden. Die dazugehörigen Modellgleichungen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Modelle für weitere Partikelformen

Für eine Dispersion mit Ellipsoiden kann das Maxwell-Wagner-Sillar Modell verwendet werden [20]. Die Modellgleichung enthält den zusätzlichen Parameter n , der die Form der Ellipsoiden berücksichtigt. Für $n = 1/3$ geht das Modell in die Maxwell Gleichung über. Cussler [27] entwickelte für eine MMM mit mehreren Lagen flacher Partikel eine Modellgleichung, welche den zusätzlichen Parameter α enthält, der das Verhältnis der längsten zur kürzesten Abmessung des Partikels darstellt. Einen formunabhängigen Ansatz verfolgt die sogenannte Theorie des effektiven Mediums, die Unterschiede der lokalen Permeabilität von der mittleren Permeabilität als Fluktuationen um einen Mittelwert auffasst [46, 59]. Das bekannte Bruggeman Modell beruht darauf [23, 46, 84]. Es hat dieselben Parameter wie das Maxwell Modell aber eine Modellgleichung, die implizit gelöst werden muss.

Modelle für höhere Phasenanteile

Das Lewis-Nielsen Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung von Elastizitätsmodulen entwickelt, kann aber auch für den Stofftransport durch MMM adaptiert werden [84]. Darin ist φ_{max} der maximal mögliche Dispersphasenanteil. Basierend auf der Theorie des effektiven Mediums entwickelte R. Pal [84] ein weiteres Modell, welches den maximal erreichbaren Phasenanteil berücksichtigt. Für $\varphi_{max} = 1$ geht das Modell in das Bruggeman Modell über.

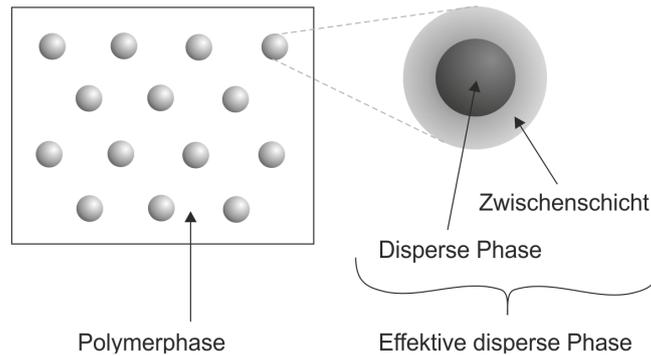


Abb. 2.6: Modellstruktur einer Mixed Matrix Membran mit Zwischenschicht um die disperse Phase

Modelle mit Berücksichtigung eines Transportwiderstandes am Füllstoff

Bekannte Modelle zur Berücksichtigung des Transportwiderstandes gehen von einer Zwischenschicht um die disperse Phase aus, die eigene Transporteigenschaften aufweist. Die Modellvorstellung ist in Abbildung 2.6 grafisch dargestellt. Physikalisch kann die Existenz einer solchen Zwischenschicht durch Versprödung des Polymers begründet werden (vgl. S. 12). Mahajan und Koros [67] definieren die Zwischenschicht als dritte Phase und wenden das Maxwell Modell zweimal an. Sie berechneten gemäß Gleichung 2.5 die Permeabilität einer effektiven dispersen Phase aus der dispersen Phase und der Zwischenschicht. Die Permeabilität der MMM ermittelten sie ebenfalls gemäß Gleichung 2.5 aus der effektiven dispersen Phase und dem Polymer. Li et al. [63, 64] führten diesen Ansatz sogar noch weiter, indem sie eine vierte Phase integrierten, welche die mit Polymer verstopften Poren repräsentieren soll, und das Maxwell Modell insgesamt dreimal anwendeten. Diese Modelle sind zweckmäßig und konnten von den Autoren gut an Messwerte angepasst werden. Sie sind aber als rein empirisch zu bewerten, da die Anwendung des Maxwell Modells zur Berechnung einer effektiven dispersen Phase den grundlegenden Annahmen des Modells widerspricht, vgl. Seite 13. Von Felske [37] wurde ein Modell für den Wärmetransport durch die in Abbildung 2.6 dargestellte Struktur hergeleitet. Es enthält den Parameter δ , der das Verhältnis des effektiven Partikelradius zum tatsächlichen Partikelradius beziffert. Für $\delta = 1$ entspricht die Modellgleichung dem Maxwell Modell. Pal [84] verwendete das Felske Modell zur Beschreibung der Permeation durch MMM und modifizierte es zusätzlich. Das modifizierte Modell passte er erfolgreich an experimentelle Daten verschiedener Autoren an, die alle gut wiedergegeben werden konnten [84].

2.4.3 Rigorose Modelle

Alle bisher genannten Modelle haben gemeinsam, dass Permeabilität und Selektivität der MMM als Verschaltung verschiedener Leitfähigkeiten berechnet werden, die durch mehrere Phasen, deren Anteile, Permeabilitäten und Geometrie bestimmt sind. Die Modelle sind

Modell	Quelle	Modellgleichung
Maxwell Modell	[68, 84]	$P = P_c \frac{P_d + 2P_c - 2\varphi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \varphi_d(P_c - P_d)}$
Maxwell-Wagner-Sillar	[46, 20]	$P_{tot} = P_c \frac{nP_d + (1-n)P_c + (1-n)(P_d - P_c)\varphi_d}{nP_d + (1-n)P_c - n(P_d P_c)\varphi_d}$
Cussler	[102]	$\frac{P}{P_c} = \left(1 - \varphi_d + \left[\frac{1}{\varphi_d} \frac{P_d}{P_c} + 4 \frac{1 - \varphi_d}{\alpha^2 \varphi_d^2} \right] \right)^{-1}$
Bruggeman	[23, 46, 84]	$\left(\frac{P_{tot}}{P_c} - \frac{P_d}{P_c} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_c} \right)^{-1/3} = (1 - \varphi_d) \left(1 - \frac{P_d}{P_c} \right)$
Lewis-Nielsen	[84]	$\frac{P}{P_c} = \frac{1 + 2[(P_d/P_c - 1)/(P_d/P_c + 2)]\varphi_d}{1 - [(P_d/P_c - 1)/(P_d/P_c + 2)]\varphi_d \psi}$ mit $\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_{max}}{\varphi_{max}^2} \right) \varphi_d$
Pal	[84]	$\left(\frac{P}{P_c} \right)^{1/3} \left[\frac{P_d/P_c - 1}{P_d/P_c - P/P_c} \right] = \left(1 - \frac{\varphi_d}{\varphi_{max}} \right)^{-\varphi_{max}}$
Mahajan und Koros	[67]	$P = P_c \frac{P_{d,eff} + 2P_c - 2(\varphi_d + \varphi_{int})(P_c - P_{d,eff})}{P_{d,eff} + P_c + (\varphi_d + \varphi_{int})(P_c - P_{d,eff})}$ mit $P_{d,eff} = P_{int} \frac{P_d + 2P_{int} - 2\varphi_s(P_{int} - P_d)}{P_d + P_{int} + \varphi_s(P_c - P_d)}$ und $\varphi_s = \frac{\varphi_d}{\varphi_d + \varphi_{int}}$
Felske	[84]	$\frac{P}{P_c} = \left[\frac{2(1 - (\varphi_d + \varphi_{int})) + (1 + 2(\varphi_d + \varphi_{int}))(\beta/\gamma)}{(2 + (\varphi_d + \varphi_{int})) + (1 - (\varphi_d + \varphi_{int}))(\beta/\gamma)} \right]$ mit $\beta = \frac{1}{P_c} (2 + \delta^3)P_d - 2(1 - \delta^3)P_{int}$ und $\gamma = 1 + 2\delta^3 - (1 - \delta^3)\frac{P_d}{P_{int}}$ δ : geometr. Parameter
Pal (mod. Felske)	[84]	$\frac{P}{P_c} = \left[\frac{1 + 2((\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma))(\varphi_d + \varphi_{int})}{1 - ((\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma))(\varphi_d + \varphi_{int})\psi} \right]$ mit β und γ s. Felske Modell und $\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_{max}}{\varphi_{max}^2} \right) (\varphi_d + \varphi_{int})$

Tab. 2.1: Verschiedene Modelle für den Stofftransport durch Mixed Matrix Membranen beruhend auf der Verschaltung von Transportwiderständen

jedoch nicht anwendbar, wenn die Permeabilität einer Phase nicht konstant ist. Eine rigorose Modellierung von MMM, bei der lokale Abhängigkeiten berücksichtigt werden könnten, wurde bisher jedoch nur wenig durchgeführt. Sheffel veröffentlichte 2007 [101] ein Modell, in welchem mithilfe finiter Elemente der Stofftransport durch eine MMM mit flachen Partikeln berechnet wird. Bei der Berechnung der Stoffströme verwendete Sheffel die Maxwell-Stefan Gleichungen und verschiedene Adsorptionsisothermen. Die Ergebnisse der FEM Methode verglich er 2009 für verschiedene Geometrien mit Vorhersagen des Maxwells Modells und des Cussler Modells (s. S. 16), um so einen Gültigkeitsbereich für beide Modelle einzugrenzen [102]. Petsi [86] veröffentlichte 2012 eine zweidimensionale, rigorose Berechnung von Mixed Matrix Membranen mit drei Phasen. Bei der dritten Phase handelte es sich um die oben genannte Zwischenschicht, welche die Partikel umschließt. In seinem Modell lässt Petsi diese Zwischenschichten einander überlappen, so dass lange Diffusionswege durch die dritte Phase entstehen. Für verschiedene Parameterkombinationen berechnete er den effektiven Diffusionskoeffizienten durch die Schicht. Auch Singh et al. [106] untersuchten den effektiven Diffusionskoeffizienten durch eine MMM. Dazu berechneten sie mit finiten Elementen die Permeation durch eine zufällige Kugelschüttung unter Verwendung konstanter Diffusionskoeffizienten und einer linearen Gleichgewichtsbeziehung.

2.4.4 Einschränkungen der existierenden Modelle

Das Maxwell Modell unterliegt den in Abschnitt 2.4.1 genannten Einschränkungen bezüglich Partikelform, Phasenanteil und Transportwiderstand. Die weiter entwickelten Modelle, die auf einer Verschaltung von Transportwiderständen basieren, können diese Einschränkungen zwar weitestgehend ausräumen, allerdings ist keines von ihnen für konzentrationsabhängige Permeabilitäten geeignet. Solche können nur durch ein rigoroses Modell erfasst werden, welches die einzelnen Phasen diskretisiert. Die zum gegenwärtigen Zeitpunkt bekannten Veröffentlichungen rigoroser Modellierung von Mixed Matrix Membranen [101, 102, 86, 106] untersuchen allerdings schwerpunktmäßig strukturelle Aspekte. Verständnis des Trennmechanismus in der Hybridstruktur ist laut Chung [26] Voraussetzung für die Entwicklung einer Mixed Matrix Membran für den industriellen Einsatz. Jedoch steigen mit der Berücksichtigung zusätzlicher Aspekte Komplexität und Parameteranzahl jedes Modells. Dabei ist die Parameteridentifizierung ein wesentliches Problem, da die Parameter in den seltensten Fällen einzeln bestimmt werden können. Selbst wenn dies gelingt, ist nicht auszuschließen, dass die Eigenschaften in der MMM von denen der reinen einzelnen Phasen abweichen.

Da die Permeation höherer Kohlenwasserstoffe durch gummiartige Polymere stark konzentrationsabhängig ist, wurde in dieser Arbeit ein neues Modell entwickelt, das die Trennschicht eindimensional diskretisiert und lokale Konzentrationsabhängigkeit berück-

2 Stand des Wissens

sichtigen kann. Im Gegensatz zu den existierenden rigorosen Modellen wird die Struktur der Membran vereinfacht, aber die physikalischen Zusammenhänge möglichst realitätsnah abgebildet. Dieses neue 1D Modell soll damit ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand sein und zum Verständnis der Transportmechanismen in der Membran beitragen.

3 Grundlagen zur mathematischen Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten und Stofftransport

Das neue MMM Modell benötigt mathematische Formulierungen für Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichte und Stofftransport durch Polymere und poröse Systeme. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze vorgestellt.

3.1 Adsorptionsgleichgewichte an Aktivkohle

3.1.1 Einzelgasadsorption

Die wahrscheinlich bekannteste Beschreibung eines Adsorptionsgleichgewichtes ist die 1918 von I. Langmuir veröffentlichte Beziehung [60]. Die Langmuir Gleichung beschreibt die Adsorption aus der Gasphase an einer flachen Oberfläche mit einem kinetischen Ansatz, bei dem die Adsorptionsrate im Gleichgewicht mit der Desorptionsrate ist. Dabei werden folgende Vereinfachungen getroffen [29, 3, 60]:

- Die Oberfläche ist homogen, d. h. die Adsorptionsenergie ist an allen Belegungsplätzen gleich groß.
- Die Adsorption findet nur bis zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht statt.
- Benachbarte Moleküle beeinflussen sich nicht gegenseitig.

Unter diesen Voraussetzungen gilt folgender Zusammenhang zwischen der adsorbierten Konzentration q und dem Druck p in der Gasphase [29]

$$q = q_{max} \frac{b p}{1 + b p} \quad (3.1)$$

Darin repräsentiert q_{max} die adsorbierte Konzentration einer monomolekularen Schicht und daher den Maximalwert des Modells, b ist ein anpassbarer Parameter. In dieser Arbeit wird die adsorbierte Konzentration q als Quotient aus adsorbierter Stoffmenge und Adsorbensvolumen gebildet und in $[\text{mol}/\text{m}^3]$ angegeben. Alternativ dazu ist es auch möglich die Stoffmenge auf die Adsorbensmasse oder die verfügbare Oberfläche zu beziehen. In dieser Arbeit wird die massenspezifische adsorbierte Menge abgrenzend zur Konzentration q als Beladung g bezeichnet und in $[\text{mg}/\text{g}]$ angegeben.

Das Langmuir Modell findet in vielen verschiedenen Fällen Anwendung. Jedoch ist es zur

Beschreibung von Adsorptionsisothermen an Aktivkohle selten geeignet. Denn zum einen ist die Oberfläche von Aktivkohlen üblicherweise heterogen und bietet Bindungsplätze mit verschiedenen Energieniveaus. Zum anderen wird in porösen Systemen häufig keine monomolekulare Adsorbatschicht ausgebildet, da es zu Porenfüllung kommen kann.

Eine Reihe weiterer Modelle wurde entwickelt, die teils theoretisch hergeleitet und teils empirisch ermittelt wurden [29]. Ein für Adsorption an Aktivkohle sehr häufig genutztes und gut anpassbares Modell ist das empirische Modell nach Toth, welches die Form der Langmuir Isotherme adaptiert [29]. Für die adsorbierte Konzentration gilt:

$$q = q_{max} \frac{b p}{[1 + (b p)^t]^{(1/t)}} \quad (3.2)$$

Darin sind q_{max} die maximale Beladung und b und t anpassbare Parameter. Der Parameter t kennzeichnet die Heterogenität der Oberfläche und ist üblicherweise kleiner eins. Für $t \rightarrow 1$ geht die Toth Isotherme in die Langmuir Isotherme über. Alle Parameter sind stoffspezifisch und temperaturabhängig [29]. Die Temperaturabhängigkeit wird folgendermaßen formuliert:

$$b = b_0 \exp \left[\frac{Q}{RT} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (3.3)$$

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.4)$$

$$q_{max} = q_{max,0} \exp \left[\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (3.5)$$

Darin ist T_0 eine Referenztemperatur und b_0 , t_0 und $q_{max,0}$ die Isothermenparameter bei dieser Temperatur [29]. Die weiteren Parameter Q , α und χ werden angepasst.

3.1.2 Gasgemische

Zur Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte wird in dieser Arbeit die Ideal-Adsorbed-Solution Theory (IAST) von Myers und Prausnitz [79] verwendet. Ein großer Vorteil der Theorie ist, dass sie nur die Adsorptionsgleichgewichte der einzelnen Komponenten benötigt und mit jeder Isothermengleichung verwendet werden kann. Die Verwendung der IAST mit der Toth Isotherme ist üblich [29].

In der IAST wird die Adsorbatphase als ideale Lösung der adsorbierten Moleküle betrachtet, in der das chemische Potenzial einer Komponente i folgendermaßen formuliert werden kann [79]

$$\mu_i(T, \pi, x_1, \dots) = g_{i,0}(T, \pi) + RT \ln(x_i) \quad (3.6)$$

Darin ist x_i der Stoffmengenanteil der Komponente i im Adsorbat, $g_{i,0}$ die freie Enthalpie in einem Referenzzustand und π der Spreizdruck der Adsorbatphase. Anschaulich versteht

man unter dem Spreizdruck die Tendenz der adsorbierten Phase sich auf der Oberfläche auszubreiten. Er entspricht dem negativen Wert der Oberflächenspannung und wird gemäß Gibbscher Adsorptionsgleichung folgendermaßen formuliert [79]:

$$A d\pi = \sum N_i d\mu_i.$$

Darin ist A die Oberfläche, N_i die adsorbierte Stoffmenge und μ_i das chemische Potenzial der Komponente i . Unter der Voraussetzung, dass das chemische Potenzial in der Gasphase mit dem chemischen Potenzial in der adsorbierten Phase übereinstimmt und sich die Gasphase wie ein Gemisch idealer Gase verhält, entwickelten Myers und Prausnitz [79] für die IAST folgende Gleichgewichtsbeziehung:

$$p y_i = p_i^*(\pi) x_i \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 entspricht formal dem Raoultischen Gesetz von Gas-Flüssig Gleichgewichten. Jedoch ist p_i^* hier nicht der Sättigungsdampfdruck, sondern ein Gleichgewichtsdruck, der für die Komponente i zum Spreizdruck π korrespondiert [79]. Es ist ein theoretischer Wert, der nicht praktisch auftritt oder messbar wäre [29]. Für den Zusammenhang des Gleichgewichtsdrucks p_i^* und des Spreizdrucks π leiten Myers und Prausnitz [79] unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbeziehung her

$$\pi (p_i^*) = \frac{RT}{A} \int_0^{p_i^*} \frac{N_i(p_i)}{p_i} dp_i$$

bzw.

$$\frac{A \pi}{RT} = \int_0^{p_i^*} \frac{N_i(p_i)}{p_i} dp_i = \text{const.}$$

Darin entspricht $N_i(p_i)$ der Stoffmenge der Komponente i , die gemäß Einzelgasadsorption mit dem Druck p_i im Gleichgewicht steht. Üblicherweise werden die Isothermen in der Form $q_i(p_i)$ formuliert, wobei q_i die auf die Fläche, Volumen oder Adsorbensmasse bezogene Stoffmenge ist. In dieser Arbeit ist q_i auf das Volumen des Adsorbens bezogen, vgl. S 21. Es gilt

$$\frac{a\pi}{RT} = \int_0^{p_i^*} \frac{q_i(p_i)}{p_i} dp_i = \text{const.} \quad (3.8)$$

a ist dann die volumenspezifische Oberfläche des Adsorbens. Des Weiteren gilt im Gleichgewicht für die gesamte adsorbierte Menge N [79]:

$$\frac{1}{N} = \sum \frac{x_i}{N_i(p_i^*)}$$

Analog lässt sich formulieren:

$$\frac{1}{q} = \sum \frac{x_i}{q_i(p_i^*)} \quad (3.9)$$

Durch die Gleichungen 3.7 bis 3.9 und die Summenbeziehungen der Stoffmengenanteile x und y ist das Adsorptionsgleichgewicht von Gemischen bei bekannten Einzelgasisothermen vollständig beschrieben.

Einschränkungen der IAST

Laut D. Do lässt sich die Adsorption von Paraffinen an Aktivkohle durch die IAST gut beschreiben [29]. Jedoch hängt der Erfolg der IAST generell stark davon ab, wie gut die Einzelgasisothermen angepasst sind und wie genau sie das Gleichgewicht in niedrigen oder hohen Druckbereichen wiedergeben, in denen der Gleichgewichtsdruck p_i^* liegen kann [29]. Darüber hinaus funktioniert die IAST nur dann gut, wenn das System sich hinreichend ideal verhält. Prinzipiell kann die Adsorbed Solution Theory von Myers und Prausnitz auch für nicht ideale Systeme formuliert werden. In der Gasphase wären dann Fugazitätskoeffizienten und in der Adsorbatphase Aktivitätskoeffizienten zu berücksichtigen [79].

3.2 Gaslöslichkeit in gummiartigen Polymeren

Bei der Beschreibung der Löslichkeitsgleichgewichte von Gasen in gummiartigen Polymeren wird zwischen geringer Löslichkeit und hoher Löslichkeit unterschieden [85]. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Stoffsystem sind beide Kategorien vertreten, da Methan in den Polymeren gering und Butan sehr gut löslich ist. Die hier vorgestellten Gleichungen werden in Kapitel 5 an die gemessenen Löslichkeitsgleichgewichte angepasst und in Kapitel 8 zur Modellierung verwendet.

3.2.1 Geringe Löslichkeit

Im Fall geringer Löslichkeit ist das Henry Gesetz anwendbar und die Löslichkeitsisothermen verlaufen linear [85]:

$$c = S p \quad (3.10)$$

Darin ist c die Konzentration des gelösten Gases im Polymer und S der Löslichkeitskoeffizient. Angewandt auf die Lösung eines realen Gases in einem Polymer, ergibt sich folgender Zusammenhang [21]:

$$c = S f \quad (3.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten lässt sich folgendermaßen formulieren [4, 89]:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Darin ist ΔH_S die Löslichkeitsenthalpie und S_0 eine Konstante. Geringe Löslichkeiten, die mit diesem Gesetz beschreibbar sind, können sowohl bei glasartigen als auch bei gummiartigen Polymeren auftreten [85].

3.2.2 Hohe Löslichkeit

Im Fall hoher Löslichkeit verlaufen die Löslichkeitsisothermen in gummiartigen Polymeren konvex. Zur Beschreibung kann die Flory-Huggins Isotherme verwendet werden [85]. Für binäre Polymer-Lösemittelsysteme lautet sie:

$$\ln(a) = \ln(\varphi_L) + (1 - \varphi_L) + \chi(1 - \varphi_L)^2 \quad (3.13)$$

Darin ist φ_L der Volumenanteil des Lösungsmittels im Polymer und a dessen Aktivität. Diese ist das Verhältnis zwischen der Fugazität bei vorliegenden Bedingungen zur Fugazität am Sättigungspunkt [44].

$$a = \frac{f}{f_s(T)} \quad (3.14)$$

Gleichung 3.13 ist zur Formulierung der Löslichkeit von Gasen und Dämpfen in gummiartigen Polymermembranen üblich, wenn das Henry Gesetz nicht mehr gilt [85]. Das Gas wird dabei als Lösemittel betrachtet. Da der Volumenbruch φ_L auf das gesamte Volumen bezogen ist, muss eine Quellung des Polymers durch den Lösungsvorgang bei der Berechnung des Volumenanteils berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird entsprechend des in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Quellverhaltens für den Volumenanteil des Butans formuliert:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_0 + V_B} = \frac{g_B \frac{v_{B,m}}{M_B}}{\frac{1}{\rho_P} + g_B \frac{v_{B,m}}{M_B}} \quad (3.15)$$

Darin ist g_B die Beladung des Polymers mit Butan, $v_{B,m}$ das partielle molare Volumen des Butans, M_B die molare Masse und ρ_P die Dichte des ungequollenen Polymers. Der Volumenanteil φ_B kann mithilfe des partiellen molaren Volumens in eine molare Konzentration c_B umgerechnet werden. Diese drückt dann die Stoffmenge des gelösten Butans bezogen auf das Gesamtvolumen aus.

$$c_B = \varphi_B \frac{1}{v_{B,m}} \quad (3.16)$$

3.2.3 Gasgemische

Für die Löslichkeit binärer Methan/Butan Gemische in PDMS zeigten Raharjo et al. [89], dass die Löslichkeit des Methans durch vorhandenes Butan erhöht wird, während die Löslichkeit von Butan durch Methan unbeeinflusst bleibt. Die gesamte Methanlöslichkeit lässt sich mithilfe folgender Gleichung beschreiben [89]:

$$\ln S_{M,ges} = \varphi_P \ln S_{M,P} + \varphi_B \ln S_{M,B} \quad (3.17)$$

Darin sind $S_{M,P}$ und $S_{M,B}$ die volumenbezogenen Löslichkeiten von Methan im Polymer und in flüssigem Butan. φ_B entspricht dem Volumenanteil von Butan und φ_P dem des Polymers. Unter Vernachlässigung des Volumenanteils des gelösten Methans gilt

$$\varphi_P = 1 - \varphi_B$$

Die Quellung des Polymers ist über die Volumenanteile berücksichtigt. Gleichung 3.17 ist eines der ältesten und simpelsten Modelle zur Beschreibung der Löslichkeit binärer Gemische und wurde 1937 von Krichevsky veröffentlicht [103]. Die Funktion zur temperaturabhängigen Beschreibung der Löslichkeit des Methans in Butan passten Raharjo et al. [89] als Ausgleichsfunktion an Messwerte dreier Literaturstellen an. Demnach gilt:

$$S_{M,B} = 1,78 \cdot \left(\frac{1000}{T} - 3 \right) + 0,67 \quad (3.18)$$

Dabei wird die Temperatur in [K] eingesetzt und die Löslichkeit in $\left[\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{cm}^3} \right]$ berechnet. Gleichung 3.18 ist im Temperaturbereich -10°C bis 50°C gültig.

3.3 Stofftransport in porösen Systemen

In porösen Medien kann Stofftransport auf verschiedene Arten erfolgen. In Abbildung 3.1 sind sechs verschiedene Mechanismen dargestellt [97, 29]:

- a) Viskoser Gasfluss
- b) Gewöhnliche Diffusion
- c) Knudsendiffusion
- d) Oberflächendiffusion
- e) Kapillarkondensation
- f) Konfigurelle Diffusion

Obwohl in der hier verwendeten Aktivkohle letztlich nur ein Transportmechanismus identifiziert wird, werden im Folgenden für alle mathematische Formulierungen vorgestellt, die in das neue Stofftransportmodell für MMM (s. Kapitel 7) eingebunden werden könnten. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass das in dieser Arbeit entwickelte Stofftransportmodell einen methodischen Ansatz verfolgt und für verschiedene Stoffsysteme verwendet werden kann.

3.3.1 Viskoser Gasfluss

Dieser Transport beruht auf einem Druckgradienten zwischen Anfang und Ende der Pore, durch den sich eine Strömungsgeschwindigkeit ausbildet. Er wird auch als konvektiver Transport bezeichnet und ist nicht selektiv, da alle Komponenten gleichermaßen in der

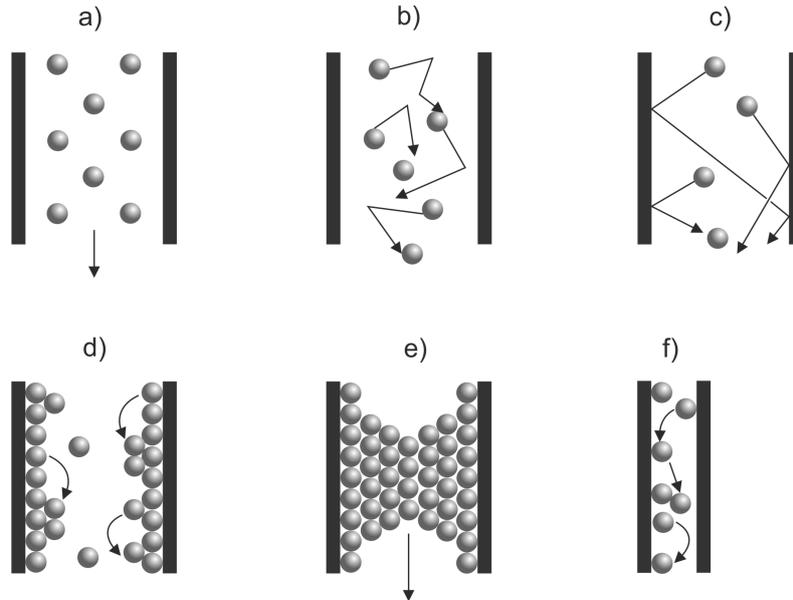


Abb. 3.1: Transportmechanismen in porösen Medien, a: Viskoser Gasfluss, b: Gewöhnliche Diffusion, c: Knudsen Diffusion, d: Oberflächendiffusion, e: Kapillarkondensation, f: Konfigurelle Diffusion

Strömung transportiert werden. Tritt viskoser Fluss in Membranen auf, ist dieser aufgrund der geringen Porendurchmesser meist laminar. Für den druckgetriebenen Volumenstrom in einer zylindrischen Pore gilt daher die Hagen-Poiseuille Gleichung [8, 29]

$$\dot{V} = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{dp}{dx}$$

und für den auf die Porenfläche bezogenen Fluss der Komponente i ergibt sich:

$$\dot{n}_i = -z_i \frac{r^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (3.19)$$

Darin ist z_i die Konzentration der Komponente i und $\frac{dp}{dx}$ der Druckgradient über die Pore. Die molare Konzentration der gasförmigen Komponente i in der Pore, wird in dieser Arbeit mit z_i bezeichnet, um sie gegen die im Polymer gelöste Konzentration c_i (vgl. Gleichung 3.16) und die Konzentration in der Adsorbatphase q_i (vgl. Gleichung 3.27) abzugrenzen. Zur Beschreibung des viskosen Flusses in einem realen porösen Medium wird der Faktor $r^2/8$ in Gleichung 3.19 durch die charakteristische Durchlässigkeit B ersetzt, in der die Eigenschaften des Mediums erfasst werden:

$$\dot{n}_i = -z_i \frac{B}{\eta} \frac{dp}{dx}$$

B kann durch verschiedene Modelle formuliert [29, 56, 97] und experimentell bestimmt werden.

3.3.2 Gewöhnliche Diffusion

Gewöhnliche Diffusion oder auch Kontinuumsdiffusion beschreibt Stofftransport, der durch eine Relativbewegung verschiedener Moleküle zustande kommt [113], die auf der Brownschen Molekularbewegung beruht. In einem freien Raum wird diese Diffusion durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben, welches besagt, dass der Stofffluss Produkt aus Diffusionskoeffizient und Konzentrationsgradient ist:

$$\dot{n}_{m,i} = -D_{m,i} \frac{dz_i}{dx} \quad (3.20)$$

Darin ist z_i die Konzentration der Komponente i in der Pore und x die Ortskoordinate. Bei der Diffusion durch ein poröses System wird das Gesetz mit der Tortuosität τ und der Porosität ϵ erweitert [29]. Die Porosität ist definiert als das Porenvolumen bezogen auf das gesamte Volumen und entspricht bei einer homogenen Porenverteilung auch dem Verhältnis der freien Porenfläche zur Gesamtfläche. Die Tortuosität ist definiert als tatsächliche Weglänge bezogen auf die direkte Weglänge. Für den gewöhnlichen diffusiven Fluss in einem porösen System gilt folglich:

$$\dot{n}_{m,i} = -\frac{\epsilon}{\tau} D_{m,i} \frac{dz_i}{dx} \quad (3.21)$$

Berechnungsansätze für den Diffusionskoeffizienten $D_{m,i}$ finden sich zum Beispiel in den Lehrbüchern von Bird, Steward und Lightfoot [16] und von Taylor und Krishna [112] oder im VDI Wärmeatlas [24]. Modelle für die Tortuosität sind im Buch von Do [29] zusammengestellt.

3.3.3 Knudsendiffusion

Liegt der Porendurchmesser in der Größenordnung der mittleren Weglänge oder darunter kann keine gewöhnliche Diffusion stattfinden, da die Moleküle mit den Porenwänden zusammenstoßen. Der Diffusionsstrom, der sich zwischen den Porenwänden hin und her bewegenden Moleküle, wird als Knudsendiffusion bezeichnet und ist ebenfalls mit dem 1. Fickschen Gesetz beschreibbar

$$\dot{n}_{k,i} = -D_{k,i} \frac{dz_i}{dx}$$

Für den Diffusionskoeffizienten der Komponente i in einer zylindrischen Kapillare kann folgender Zusammenhang hergeleitet werden [29]:

$$D_{k,i} = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.22)$$

Darin ist r der Porenradius, R die universale Gaskonstante und M_i die molare Masse der diffundierenden Komponente. Für ein komplexes poröses Medium wird der Diffusionskoeffizient mit einem charakteristischen Parameter K_0 gebildet, der den Eigenschaften des

Mediums Rechnung trägt und an Messwerte angepasst wird [29].

$$D_{k,i} = \frac{4}{3} K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.23)$$

Zur Beurteilung, ob Knudsendiffusion vorliegt, wird die Knudsenzahl Kn verwendet. Sie ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zum Porendurchmesser d :

$$Kn = \frac{\lambda}{d}$$

Über den Wert von Kn werden folgende Fälle unterschieden [29]:

- $Kn < 1$: Porendurchmesser ist deutlich größer als freie Weglänge.
Viskoser Fluss und gewöhnliche Diffusion treten in den Poren auf.
- $Kn \approx 1$: Porendurchmesser ist in der Größenordnung der freien Weglänge.
An den Porenwänden tritt ein Stofftransport auf, der durch Molekülstöße zustande kommt und dafür sorgt, dass die Geschwindigkeit an der Wand nicht mehr null ist. Damit gelten die Gleichungen für viskosen Fluss nicht mehr und der Diffusionsstrom wird bereits durch die Zusammenstöße beeinflusst (Übergangsbereich).
- $Kn > 1$: Porendurchmesser ist deutlich kleiner als freie Weglänge.
Zusammenstöße zwischen Molekülen und Porenwänden dominieren die Diffusion. Es tritt Knudsendiffusion auf, solange der Porendurchmesser nicht so klein ist, dass er in der Größenordnung der Moleküldurchmesser liegt.

Die mittlere freie Weglänge kann folgendermaßen berechnet werden [29]:

$$\lambda = \frac{kT}{\pi \sigma^2 p \sqrt{2}} \quad (3.24)$$

darin ist k die Boltzmann Konstante, σ der Durchmesser des Moleküls, p der Gesamtdruck und T die Temperatur. Für die Berechnung des Moleküldurchmessers existieren verschiedene Ansätze. Eine Möglichkeit ist, aus dem Teilchenvolumen den kugeläquivalenten Durchmesser σ zu bestimmen:

$$\sigma = 2 \cdot \sqrt[3]{V_T \frac{3}{4\pi}} \quad (3.25)$$

Das Teilchenvolumen kann zum Beispiel mit einer Zustandsgleichung ermittelt werden. Der Parameter b der Redlich-Kwong-Gleichung repräsentiert das Eigenvolumen der Teilchen [44]. Für diesen Parameter gilt [61, 44]:

$$b = 0,08664 \frac{RT_{kr}}{p_{kr}} \quad (3.26)$$

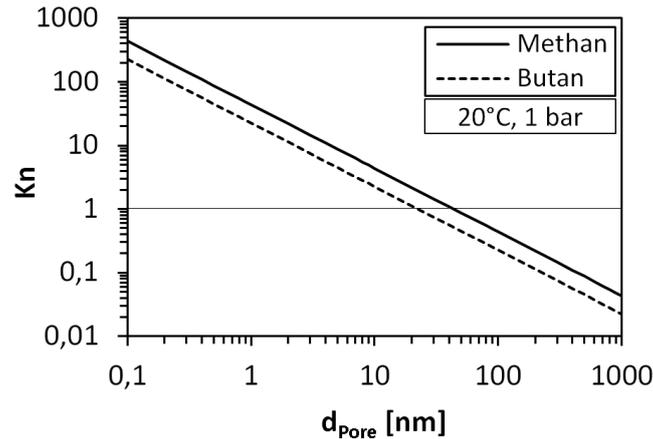


Abb. 3.2: Knudsenzahl von Methan und Butan in Abhängigkeit des Porendurchmessers, berechnet mit Werten in Tabelle 3.1

und daher für das Volumen eines Teilchens

$$V_T = 0,08664 \frac{RT_{kr}}{p_{kr}} \frac{1}{N_A}$$

Darin ist R die universale Gaskonstante, T_{kr} die Temperatur am kritischen Punkt, p_{kr} der Druck am kritischen Punkt und N_A die Avogadrokonstante.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Gase Methan und n-Butan sind die Parameter zur Berechnung der Knudsenzahl in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Knudsenzahl vom Porendurchmesser für beide Komponenten.

	Einheit	Methan	Butan	Quelle
T_{kr}	K	190,6	425,1	[80]
p_{kr}	bar	46,1	38,0	[80]
b	m ³ /mol	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	Glg.(3.26)
σ	m	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	Glg.(3.25)
λ	m	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	Glg.(3.24)

Tab. 3.1: Parameter zur Berechnung der Knudsenzahl für Methan und n-Butan, (λ berechnet bei 20°C und 1 bar)

3.3.4 Oberflächendiffusion

Während die bisher genannten Mechanismen Stofftransport in der Gasphase umfassen, ist Oberflächendiffusion ein Transport der adsorbierten Phase. Der diffusive Stofffluss wird mit folgender Gleichung beschrieben [29]

$$\dot{n}_{s,i} = -D_{s,i} \frac{dq_i}{dx} \quad (3.27)$$

Darin ist $D_{s,i}$ der Oberflächendiffusionskoeffizient und q_i die adsorbierte Konzentration der Komponente i . In der Literatur existieren verschiedene Ansätze zur Formulierung des Diffusionskoeffizienten, die zumeist auf theoretischen Überlegungen beruhen. Umfassende Zusammenstellungen der Modelle finden sich in den Artikeln der Gruppe von Do [25, 30] und in dessen Lehrbuch [29]. An dieser Stelle wird nur das Modell von Seidel und Carl [100] für heterogene Oberflächen vorgestellt, welches in dieser Arbeit verwendet wird.

Modell von Seidel und Carl

Seidel und Carl [100] veröffentlichten einen universellen Ansatz zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten auf einer heterogenen Oberfläche. Sie setzten dabei eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der adsorbierten Konzentration in folgender Form voraus:

$$E_{ads} = E_{ads}(q(\hat{c})) \quad (3.28)$$

\hat{c} ist darin die sogenannte Kondensationskonzentration der Bulk Phase, die sich dadurch auszeichnet, dass die Bindungsplätze mit der Energie E_{ads} belegt werden, wenn diese Konzentration vorliegt. Für diese Konzentration leiten Seidel und Carl [100] die folgende Beziehung her

$$\hat{c} = \hat{c}_0 \exp\left(\frac{E_{ads}}{RT}\right) \quad (3.29)$$

Darin ist \hat{c}_0 die Konzentration, bei der die Plätze mit minimaler Energie belegt werden. Geht man davon aus, dass diese zuletzt belegt werden, ist \hat{c}_0 die Konzentration bei der alle Plätze belegt sind, also zum Beispiel die Sättigungskonzentration. Zur Ermittlung der Abhängigkeit in Gleichung 3.28 benötigt man Gleichung 3.29 und eine Gleichung für die Adsorptionsisotherme, die den Zusammenhang $q(\hat{c})$ beschreibt. Die konzentrationsabhängige Aktivierungsenergie setzen Seidel und Carl [100] in folgende Gleichung für den Oberflächendiffusionskoeffizienten ein, die von Gilliland [43] entwickelt wurde.

$$D_s = D_{s0} \exp\left(-\frac{a E_{ads}(q)}{RT}\right) \quad (3.30)$$

Dabei ist a ein konstanter Faktor. Der Stofffluss berechnet sich laut Seidel und Carl [100] dann gemäß

$$\dot{n}_s = -D_s \frac{dq}{dx} \quad (3.31)$$

was ebenfalls dem Modell von Gilliland [43] entspricht.

3.3.5 Bewegung der Kondensatphase

Die Adsorption von Gas in einer Pore nimmt mit dem Druck sukzessive zu. Wenn der kapillare Kondensationsdruck erreicht ist, füllt sich die Pore komplett mit Adsorbatphase,

was auf dem durch die Oberflächenkrümmung abgesenkten Kondensationsdruck beruht. Dieser ist im Fall einer zylindrischen Kapillare mit der Kelvin Gleichung beschreibbar:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = -\frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (3.32)$$

Darin ist p der Kondensationsdruck in der Kapillare, p_s der Sättigungsdampfdruck, M die molekulare Masse, ρ die Dichte des Kondensates, σ die Oberflächenspannung, θ der Kontaktwinkel zwischen Adsorbatphase und Porenwand und r der Porenradius. Der kapillare Saugdruck p_c kann mithilfe der Kelvin- und der Laplace Gleichung folgendermaßen formuliert werden [62]:

$$p_c = \frac{\rho RT}{M} \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \quad (3.33)$$

Aufgrund von Unterschieden dieses Drucks innerhalb der Pore kann sich die Kondensatphase bewegen. Dies ist zum Beispiel beim Transport von Feuchtigkeit in Trocknungsprozessen von Bedeutung [62]. Im Gegensatz zum statischen Vorgang der Kapillarkondensation, der sehr gut erforscht und verstanden ist, wurde der dynamische Transport bisher wesentlich weniger untersucht [25, 62, 110]. Da in einer porösen Membran mit diesem Transportregime jedoch sehr hohe Permeabilitäten erreicht werden können, ist es durchaus von hohem Interesse den Vorgang korrekt beschreiben und vorhersagen zu können [25].

Beschreibungen des Transportes durch Kapillarkondensation wurden zum Beispiel von Lee und Hwang [62] und Tamon und Okazaki [110] veröffentlicht. Lee und Hwang [62] ergänzen die Gleichung des kapillaren Saugdruckes (Gleichung 3.33) um einen Faktor, der die Schichtdicke des Adsorbates mit dem Porenradius vergleicht. Das Modell benötigt daher einen verlässlichen Ansatz zur Berechnung der Schichtdicke. In dem Modell von Tamon und Okazaki [110] wird die Kozeny-Carman Gleichung als Grundlage für den Transport der Kondensatphase verwendet. Sie gehen davon aus, dass die Poren nur zu einem gewissen Teil ψ mit Kondensat gefüllt sind und formulieren für den Stofffluss:

$$\dot{n}_{kk} = -\frac{1}{v_{c,m}^2} \epsilon^3 \psi^3 RT \frac{d \ln p}{dx} \frac{1}{\eta K_c a^2} \quad (3.34)$$

Darin ist $v_{c,m}$ das molare Volumen des Kondensates, ϵ die Porosität, η die Viskosität des Kondensates, a die volumenspezifische Porenoberfläche, ψ der Porenfüllgrad und K_c die sogenannte Kozeny Konstante. Für die Kozeny Konstante geben Tamon und Okazaki [110] den Richtwert von $K_c = 5$ an. Dieser Wert passt gut für unregelmäßige Schüttungen aus Granulaten oder Sandkörnern [110]. Der Wert kann gemäß den Autoren aber auch experimentell bestimmt oder mit dem Tortuositätsfaktor in Beziehung gesetzt werden.

3.3.6 Konfigurale Diffusion

Wenn die Abmessungen der diffundierenden Komponente in der Größenordnung des Porendurchmessers liegen, findet so genannte konfigurale Diffusion statt. Dies ist bei

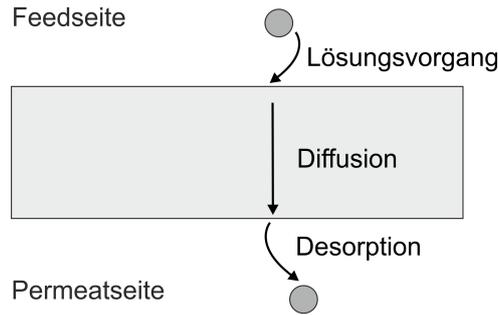


Abb. 3.3: Stofftransport in dichten Polymermembranen gemäß Lösungs-Diffusions Modell

mikroporösen Materialien wie Zeolithen oder mikroporösem Kohlenstoff der Fall [25]. Die intermolekularen Kräfte sind durch die kurzen Abstände besonders hoch, so dass in diesem Diffusionsregime hohe Aktivierungsenergien, starke Konzentrationsabhängigkeiten und sehr niedrige Diffusionskoeffizienten vorliegen [97]. Roque-Malherbe [97] gibt für konfigurale Diffusionskoeffizienten den Bereich 10^{-12} bis $10^{-18} \frac{m^2}{s}$ an. Der Diffusionsvorgang wird als aktivierter Prozess von Adsorption und Diffusion aufgefasst. Konfigurale Diffusion hat daher viel mit Oberflächendiffusion gemeinsam und dieselben Modelle können zur Modellierung des Vorgangs herangezogen werden [25].

3.4 Stofftransport durch dichte Polymermembranen

Da das in dieser Arbeit neu entwickelte Stofftransportmodell für MMM die Modellvorstellung des Lösungs-Diffusions Modells aufgreift, wird es an dieser Stelle näher erläutert. Es folgen mit dem Modell der aktivierten Diffusion und dem Free-Volume Modell Ansätze zur Formulierung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten in Polymeren. Beim Free-Volume Modell wird zwischen der originalen Formulierung von Fang et al. [35] und der Weiterentwicklung von Alpers [4] unterschieden. Alle genannten Modelle werden später an gemessene Permeabilitäten von Polymermembranen angepasst und miteinander verglichen.

3.4.1 Das Lösungs-Diffusions Modell

Das in Abschnitt 2.2 bereits angesprochene Lösungs-Diffusions Modell ist allgemein zur Beschreibung des Stofftransportes durch dichte Polymermembranen akzeptiert [10, 115]. Wie Abbildung 3.3 veranschaulicht, wird der Transport darin in drei Schritte geteilt:

1. Lösung auf der Feedseite
2. Diffusion durch das Membranmaterial
3. Desorption auf der Permeatseite

Die feedseitigen und permeatseitigen Konzentrationen befinden sich im Löslichkeitsgleichgewicht mit Feed und Permeat. Des Weiteren geht das Modell davon aus, dass innerhalb der Membran kein Druckgradient auftritt und daher der Gradient des chemischen Potentials in der Membran nur durch einen Konzentrationsgradienten repräsentiert wird [10]. Für die Formulierung des diffusiven Stoffstroms wird das erste Ficksche Gesetz verwendet [10, 115]. Es gilt für eine Komponente i :

$$\dot{N}_i = -D_{p,i} \frac{dc_i}{dx} A_M \quad (3.35)$$

Dabei wird von einem eindimensionalen Stofftransport senkrecht zur Membranoberfläche ausgegangen. $D_{p,i}$ wird als effektiver, lokaler Diffusionskoeffizient bezeichnet [70, 88], c_i ist auch hier die im Polymer gelöste Konzentration der Komponente i . Sind Diffusionskoeffizient und Löslichkeit unabhängig von der Konzentration, ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 3.11

$$\dot{N}_i = D_{p,i} \cdot S_i \frac{f_{i,F} - f_{i,P}}{\delta} A_M$$

und es gilt für die Permeabilität (vgl. S. 8)

$$P_i = D_{p,i} \cdot S_i.$$

Wenn die Eigenschaften des Polymers durch den gelösten Stoff verändert werden, ist der effektive, lokale Diffusionskoeffizient jedoch konzentrationsabhängig. Beim Transport höherer Kohlenwasserstoffe in gummiartigen Polymeren ist dies der Fall, da die Kohlenwasserstoffe das Polymer aufquellen. Integration von Gleichung 3.35 über die Membrandicke führt zu

$$\frac{\dot{N}_i \delta}{A_M} = \int_{c_{i,P}}^{c_{i,F}} D_{p,i}(c_i) dc_i.$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in die Definition der Permeabilität (Gleichung 2.1) folgt für diese

$$P_i = \frac{1}{f_{i,F} - f_{i,P}} \int_{c_{i,P}}^{c_{i,F}} D_{p,i}(c_i) dc_i \quad (3.36)$$

Gleichung 3.36 ist gültig, solange der Diffusionskoeffizient der Komponente i ausschließlich von der Konzentration c_i abhängt. Bei Gemischpermeation kann der Diffusionskoeffizient jedoch auch von den Konzentrationen anderer Komponenten abhängen, wenn diese die Membraneigenschaften verändern. Bewirkt die Komponente i eine Veränderung der Membran, wird der Stoffstrom der Komponente j folgendermaßen formuliert (vgl. Raharjo et al.[88]):

$$\dot{N}_j = -D_{p,j}(c_i) \frac{dc_j}{dc_i} \frac{dc_i}{dx} A_M$$

Für die Permeabilität folgt nach Division dieser Gleichung durch Gleichung 3.35 und Integration über die Membran:

$$P_j = P_i \frac{f_{i,F} - f_{i,P}}{f_{j,F} - f_{j,P}} (c_{j,F} - c_{j,P}) \left[\int_{c_{i,P}}^{c_{i,F}} \frac{D_{p,i}(c_i)}{D_{p,j}(c_i)} dc_i \right]^{-1} \quad (3.37)$$

Im folgenden Abschnitt werden drei Ansätze zur Beschreibung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten in Polymer vorgestellt.

3.4.2 Ansätze für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten

3.4.2.1 Modell der aktivierten Diffusion

Raharjo et al. [88] und Prabhakar et al. [87] verwenden zur temperatur- und konzentrationsabhängigen Formulierung der Diffusion in PDMS das Modell der aktivierten Diffusion. Der Diffusionskoeffizient wird darin für jede Komponente mit einem Arrheniusansatz beschrieben:

$$D_p = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.38)$$

In diesen Ansatz werden zwei zusätzliche Informationen eingesetzt:

1. Die Parameter D_0 und E_D sind bei der Gaspermeation durch gummiartige Polymere miteinander gekoppelt. Van Amerongen [5] entwickelte dafür bereits in den 1940er Jahren die folgende Beziehung:

$$\ln D_0 = a \frac{E_D}{R} - b. \quad (3.39)$$

2. Um den Einfluss der gelösten Konzentration c auf den Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen, ergänzten Prabhakar et al. [87] das Modell um eine Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Diese nahmen sie in erster Näherung als linear an, ausgedrückt durch die Parameter E_{D0} und k :

$$E_D = E_{D0}(1 - k c) \quad (3.40)$$

Mit Gleichungen 3.38 bis 3.40 ergibt sich für den lokalen, effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_p = \exp(-b + \alpha E_{D0}(1 - k c)) \quad (3.41)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{R} (a + 1/T). \quad (3.42)$$

Gleichungen 3.38 bis 3.42 gelten für die Permeation reiner Gase. Die Beschreibung der Gemischgaspermeation von Methan und Butan formulierten Raharjo et al. [88] so, dass

die Aktivierungsenergien beider Komponenten durch die vom Butan hervorgerufene Polymerquellung gleichermaßen beeinflusst wird. Gleichzeitig ist der Einfluss der Methankonzentration auf die Aktivierungsenergien vernachlässigbar. Für die Diffusionskoeffizienten folgt daraus:

$$D_{p,M} = \exp(-b_M + \alpha E_{M,D0}(1 - k_B c_B)) \quad (3.43)$$

$$D_{p,B} = \exp(-b_B + \alpha E_{B,D0}(1 - k_B c_B)). \quad (3.44)$$

Unter Verwendung dieser Beziehungen ergibt sich für die Butanpermeabilität durch Einsetzen in Gleichung 3.36

$$P_B = \frac{\exp(-b_B)}{f_{B,F} - f_{B,P}} [\exp(\alpha E_{B,D0} - \alpha E_{B,D0} k_B c_{B,F}) - \exp(\alpha E_{B,D0} - \alpha E_{B,D0} k_B c_{B,P})] \quad (3.45)$$

Für die Methanpermeabilität folgt im Fall von Einzelgaspermeation durch Einsetzen in Gleichung 3.36

$$P_M = \exp(-b_M + \alpha E_{M,D0}) \frac{c_{M,F} - c_{M,P}}{f_{M,F} - f_{M,P}} \quad (3.46)$$

und im Fall von Gemischgaspermeation durch Einsetzen in Gleichung 3.37

$$P_M = P_B \frac{f_{B,F} - f_{B,P}}{f_{M,F} - f_{M,P}} (c_{M,F} - c_{M,P}) \frac{\exp(-b_M + \alpha E_{M,D0})}{\exp(-b_B + \alpha E_{B,D0})} \cdot \frac{\alpha k_B (E_{M,D0} - E_{B,D0})}{\exp[\alpha k_B (E_{M,D0} - E_{B,D0}) c_{B,F}] - \exp[\alpha k_B (E_{M,D0} - E_{B,D0}) c_{B,P}]} \quad (3.47)$$

Parameteranpassung

Die Parameter b , E_{D0} und k müssen für jede Komponente mithilfe experimenteller Daten angepasst werden. Für den Steigungsparameter a in Gleichung 3.42 kann jedoch ein konstanter Wert von $0,002 \text{ K}^{-1}$ eingesetzt werden. Dies zeigten Van Amerongen [5] und Prabhakar et al. [87] durch den Vergleich zahlreicher Messdaten. Zur Erläuterung sind in Tabelle 3.2 die angepassten Parameter von Prabhakar et al. [87] und Raharjo et al. [88] angegeben.

3.4.2.2 Free-Volume Modell nach Fang et al. [35]

Ein weiteres, sehr bekanntes Modell für die Konzentrations-, Temperatur- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in einem Polymer ist das Free-Volume Modell, das in den 1970er Jahren von Stern, Fang und Frisch entwickelt wurde [41, 109, 35]. Laut Yampolskii [118] ist das Free-Volume Modell das wesentliche Konzept, mit dem heutzutage Diffusion in Polymeren beschrieben wird.

Quelle	Gas	Polymer	a K^{-1}	b $(D_0 \text{ in } \frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	E_{D0} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	k $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3_{\text{STP}}}$
Prabhakar et al. [87]	Propan	PDMS	0,002	10,2	11,3	5,35
	Halothan	PDMS	0,002	10,6	15	0,1
Raharjo et al. [88]	Methan	PDMS	0,002	8,7	13,5	0
	n-Butan	PDMS	0,002	9,8	14,8	0,0041

Tab. 3.2: Veröffentlichte Parameter zum Modell der aktivierten Diffusion

Bei der Permeation eines Gasgemisches mit n Komponenten wird für den Diffusionskoeffizienten der Komponente i folgender Zusammenhang angesetzt:

$$D_{p,i} = RT A_{d,i} \exp\left(-\frac{B_{d,i}}{\varphi_f}\right) \quad (3.48)$$

Darin ist φ_f der freie Volumenanteil im Polymer, welcher sich durch thermische Expansion und Quellung vergrößern oder durch Kompression verkleinern kann. $A_{d,i}$ und $B_{d,i}$ sind anpassbare Parameter. Für das freie Volumen wird ein additiver Zusammenhang angesetzt [35]:

$$\varphi_f = \varphi_{f0} + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0) + \sum_{j=1}^n \gamma_j \varphi_j \quad (3.49)$$

In dieser Gleichung stehen φ_{f0} für den freien Volumenanteil des reinen Polymers in einem Referenzzustand (T_0 , p_0 , $\varphi_i = 0$), α für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, β für die Kompressibilität, φ_i für den Volumenanteil der Komponente i im Polymer und γ_i für die Quelleigenschaft der Komponente i . Den freien Volumenanteil, der nicht durch Quellung entsteht und somit konzentrationsunabhängig ist, fassen die Autoren zusammen:

$$\varphi_f^* = \varphi_{f0} + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0) \quad (3.50)$$

Für die Permeabilität einer Komponente A in einem binären Gemisch aus A und B gilt dann unter Berücksichtigung von Gleichungen 3.36 und 3.48 bis 3.50

$$P_A = \frac{1}{f_{A,F} - f_{A,P}} \int_{\varphi_{A,P}}^{\varphi_{A,F}} RT A_{d,A} \exp\left(\frac{-B_{d,A}}{\varphi_f^* + \gamma_A \varphi_A + \gamma_B \varphi_B}\right) d\varphi_A \quad (3.51)$$

Zur analytischen Lösung des Integrals verwendeten Fang et al. [35] folgende weitere Annahmen:

- Vernachlässigung der Konzentrationen auf der Permeatseite
- Linearer Zusammenhang zwischen der gelösten Konzentration und dem Volumenanteil

- Linearer Zusammenhang zwischen den Volumenanteilen verschiedener Komponenten an jeder Stelle der Membran

Die Vernachlässigung der Konzentration auf der Permeatseite geht von sehr niedrigen Partialdrücken aller Komponenten im Permeat aus und wird zum Beispiel durch einen Sweep Strom erfüllt. Der lineare Zusammenhang zwischen gelöster Konzentration und dem Volumenanteil setzt für jede gelöste Komponente ein konstantes molares Volumen $v_{i,m}$ voraus (vgl. Seite: 25)

$$\varphi_i = c_i \frac{1}{v_{i,m}} \quad (3.52)$$

Raharjo et al. [89] konnten für die gelösten Gase Butan und Methan in PDMS experimentell zeigen, dass das molare Volumen $v_{i,m}$ tatsächlich konstant ist (vgl. Abschnitt 4.2.3). Ein linearer Zusammenhang zwischen den Volumenanteilen verschiedener Komponenten liegt laut Fang et al. [35] vor, wenn die Moleküle annähernd gleiche Größe und Form haben. Für die Permeabilität einer Komponente i im Gemisch aus n Komponenten ergibt sich dann:

$$P_i = C_i \frac{c_{i,F} - c_{i,P}}{f_{i,F} - f_{i,P}} \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{d,i}}{B_{d,j}} m_j c_{j,F} \right) \right] \quad (3.53)$$

mit

$$C_i = \exp \left(\frac{B_{d,i}}{\varphi_f^*} \right) RT A_{d,i}$$

$$m_i = \frac{B_{d,i}}{2 \varphi_f^{*2}} \gamma_i v_{i,m}.$$

Falls ein linearer Zusammenhang zwischen gelöster Konzentration c_i und Fugazität in der Gasphase f_i vorliegt, ist eine weitere Schreibweise von Gleichung 3.53 möglich:

$$P_i = \tilde{C}_i \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{d,i}}{B_{d,j}} \tilde{m}_j f_{j,F} \right) \right] \quad (3.54)$$

mit

$$S_i = \frac{c_i}{f_i} = \text{const.}$$

$$\tilde{C}_i = C_i S_i$$

$$\tilde{m}_i = m_i S_i$$

Parameteranpassung

Die Modellparameter müssen mithilfe von Regression an experimentelle Daten angepasst werden. Dabei sind B_d , A_d und γ komponentenspezifisch und α , β , und φ_{f0} membranspezifisch. Das Verhältnis der Modellparameter B_d zweier Komponenten entspricht

näherungsweise dem Verhältnis der quadrierten Moleküldurchmesser σ [35, 41].

$$\frac{B_{i,d}}{B_{j,d}} \cong \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \right)^2 \quad (3.55)$$

Dies gilt für kleine Moleküle in Elastomeren und wird mit einem Zusammenhang zwischen B_d und der Aktivierungsenergie der Diffusion begründet, die wiederum mit dem Moleküldurchmesser korreliert [35, 41].

3.4.2.3 Free-Volume Modell nach Alpers [4]

In ihrer Dissertation hat A. Alpers [4] das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Modell erweitert, so dass die Permeatkonzentrationen nicht mehr vernachlässigt werden. Als Modellgleichung für die Permeabilität einer Komponente i im Gemisch aus n Komponenten leitet Alpers her:

$$P_i = C_i \frac{c_{i,F} - c_{i,P}}{f_{i,F} - f_{i,P}} \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{i,d}}{B_{j,d}} m_j \frac{c_{j,F} + c_{j,P}}{2} \right) \right] \quad (3.56)$$

Die Permeabilität ist also von den arithmetischen Mittelwerten der Konzentration auf Feed- und Permeatseite abhängig. Bei Gültigkeit der Henry-Isotherme ist auch eine Schreibweise in Abhängigkeit der mittleren Fugazitäten möglich:

$$P_i = \tilde{C}_i \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{i,d}}{B_{j,d}} \tilde{m}_j \frac{f_{j,F} + f_{j,P}}{2} \right) \right] \quad (3.57)$$

Darüber hinaus führt Alpers [4] die Parameter in Gleichung 3.57 nicht mehr auf die von Fang et al. [35] zurück, sondern nimmt stattdessen folgende Parametrisierung vor:

1. Für geringe Kompressibilitatskoeffizienten $\beta \ll 1$ resultiert die Druckabhängigkeit des freien Volumens in einem zusätzlichen Faktor in Gleichung 3.57. Dieser lautet:

$$\exp(-\beta(p_F - p_P))$$

2. Für den Quellungsparameter \tilde{m} wird eine empirische Funktion angesetzt.

$$\tilde{m}_i = \tilde{m}_{i,0} \exp(\tilde{m}_{i,T} T)$$

3. Für die Parameter B_d gilt der von Fang und Frisch [35, 41] gefundene Zusammenhang.

$$\frac{B_{d,i}}{B_{d,j}} \cong \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \right)^2$$

4. Die Parameterkombination \tilde{C}_i entspricht der Permeabilität der ungequollenen Membran und ist mit einem Arrheniusansatz beschreibbar.

$$\tilde{C}_i = P_{i,0} \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{i,A}}{RT}\right)$$

Die Aktivierungsenergie setzt sich darin aus einer Aktivierungsenergie der Diffusion und der Löslichkeitsenthalpie zusammen.

$$\tilde{E}_{i,A} = E_{i,D} + \Delta H_{i,S}$$

Für die Permeabilität einer Komponente i im Gemisch mit n Komponenten gilt dann

$$P_i = P_{i,0} \exp\left[-\frac{\tilde{E}_{i,A}}{RT} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j}\right)^2 \tilde{m}_{i,0} \exp(\tilde{m}_{i,T} T) \cdot f_{j,m}\right) - \beta(p_F - p_P)\right] \quad (3.58)$$

mit

$$f_{j,m} = \frac{f_{j,F} + f_{j,P}}{2}$$

Gleichung 3.58 wird in der Praxis zur Beschreibung des Permeationsverhaltens in PDMS und POMS verwendet [21]. Wie jedoch in Abschnitt 5.2 gezeigt werden wird, ist die Annahme konstanter Löslichkeiten innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Parameterbereichs für n-Butan nicht erfüllt. Daher wird hier die Parametrisierung nach Alpers [4] auf Gleichung 3.56 angewendet, in welche diese Annahme noch nicht eingeflossen ist. Die ersten drei Punkte lassen sich direkt übernehmen. Für den Parameter C_i gilt

$$C_i = D_{i,0} \exp\left(-\frac{E_{i,A}}{RT}\right)$$

wobei die Aktivierungsenergie nur aus der Aktivierungsenergie der Diffusion besteht.

$$E_{i,A} = E_{i,D}$$

Für die Permeabilität folgt daraus:

$$P_i = D_{i,0} \exp\left[-\frac{E_{i,A}}{RT} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j}\right)^2 m_{i,0} \exp(m_{i,T} T) \cdot c_{j,m}\right) - \beta(p_F - p_P)\right] \quad (3.59)$$

mit

$$c_{j,m} = \frac{c_{j,F} + c_{j,P}}{2}$$

Parameteranpassung

Die Größen $P_{0,i}$, $\tilde{E}_{i,A}$, $\tilde{m}_{i,0}$, $\tilde{m}_{i,T}$ und β in Gleichung 3.58 bzw. $D_{0,i}$, $E_{i,A}$, $m_{i,0}$, $m_{i,T}$ und β in Gleichung 3.59 sind mithilfe von Regressionen an Messdaten anzupassen.

Formulierung des Diffusionskoeffizienten zum Free-Volume Modell nach Alpers [4]

Das Free-Volume Modell nach Alpers [4] kann aufgrund der Parametrisierung nicht auf das Free-Volume Modell nach Fang et al. [35] zurückgeführt werden. Um das Modell nach Alpers [4] im neuen MMM Modell verwenden zu können, muss daher eine neue Definition des lokalen Diffusionskoeffizienten hergeleitet werden. Dazu wird folgender vereinfachender Ansatz genutzt:

Für den mittleren Diffusionskoeffizienten in einer Membran gilt

$$\bar{D}_i = P_i \frac{f_{i,F} - f_{i,P}}{c_{i,F} - c_{i,P}}. \quad (3.60)$$

Der Vergleich von Gleichung 3.56 mit 3.60 liefert für den mittleren Diffusionskoeffizienten der Komponente i :

$$\bar{D}_i = C_i \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{i,d}}{B_{j,d}} m_j \frac{c_{j,F} + c_{j,P}}{2} \right) \right] \quad (3.61)$$

Anwendung von Gleichung 3.61 auf eine infinitesimal dünne Membranschicht ergibt:

$$D_i(c_j) = C_i \cdot \exp \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{B_{i,d}}{B_{j,d}} m_j c_j \right) \right] \quad (3.62)$$

Fasst man die gesamte Membran als Schicht mehrerer infinitesimal dünner Membranschichten auf, so gilt Gleichung 3.62 auch für den lokalen Diffusionskoeffizienten in einer Membran. Mit der Parametrisierung von Alpers folgt daraus:

$$D_i(c_j) = D_{i,0} \exp \left[-\frac{E_{i,A}}{RT} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \right)^2 m_{0,i} \exp(m_{i,T} T) \cdot c_j \right) - \beta(p_F - p_P) \right] \quad (3.63)$$

Laut Paul [85] ist die Form

$$D_i = D_{i,0} \exp(-A c_i)$$

ein häufig genutzter Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gelöster Gase in Polymer. Der neu formulierte Diffusionskoeffizient in Gleichung 3.63 entspricht im Wesentlichen dieser Form.

3.5 Beschreibung des Realgasverhaltens

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen liegt Butan Gas teilweise bei Drücken bzw. Partialdrücken nahe des Sättigungspunktes vor. Aus diesem Grund wird das Realgasverhalten berücksichtigt und zum Beispiel die treibende Differenz zwischen Feed- und

Permeatseite als Fugazitätsdifferenz gebildet, vgl. S. 5. Die Berechnung der Fugazitäten erfolgt gemäß Lüdecke und Lüdecke [61] mithilfe der Virialgleichung und der von Kaul und Prausnitz [53] für Mischungen mit Kohlenwasserstoffen veröffentlichten Virialkoeffizienten. Prinzipiell kann auch eine andere Zustandsgleichung verwendet werden, zum Beispiel die Soave-Redlich-Kwong Gleichung oder die Peng-Robinson Gleichung [21].

Reine Gase

Für ein reines Gases ist die Fugazität f als Produkt des Fugazitätskoeffizienten ϕ und des Druckes p definiert

$$f = \phi p \quad (3.64)$$

Der Fugazitätskoeffizient ϕ definiert sich durch folgendes Integral für dessen Lösung eine Zustandsgleichung benötigt wird [61].

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_m - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (3.65)$$

Unter Verwendung der nach dem zweiten Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung ergibt sich

$$\phi = \exp \left(B \frac{p}{RT} \right). \quad (3.66)$$

Die Berechnung des Koeffizienten B nach Kaul und Prausnitz [53] ist auf der nächsten Seite beschrieben.

Gasgemische

Die Fugazität einer Komponente i im Gemisch berechnet sich aus dem Fugazitätskoeffizienten und dem Partialdruck der Komponente.

$$f_i = \phi_i y_i p \quad (3.67)$$

Der Fugazitätskoeffizient ist analog zu (3.65) definiert, wobei im Integral das partielle molare Volumen der Komponente i steht [61]

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_{i,m} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (3.68)$$

Bei der Anwendung der Virialgleichung auf Gemische werden die Koeffizienten als Mischungsgrößen berechnet. Das Ergebnis der Integration von Gleichung 3.68 lautet dann

$$\phi_i = \exp \left[\left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B_{mix} \right) \frac{p}{RT} \right]$$

mit

$$B_{mix} = \sum_j \sum_k y_j y_k B_{jk}$$

Für ein binäres System berechnen sich die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten 1 und 2 daher folgendermaßen:

$$\phi_1 = \exp \left[(2(y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - B_{mix}) \frac{p}{RT} \right] \quad (3.69)$$

$$\phi_2 = \exp \left[(2(y_1 B_{12} + y_2 B_{22}) - B_{mix}) \frac{p}{RT} \right] \quad (3.70)$$

mit

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (3.71)$$

B_{11} und B_{22} bezeichnen dabei die zweiten Virialkoeffizienten der reinen Komponenten, B_{12} ein Kreuzkoeffizient, der sich durch die Wechselwirkungen beider Komponenten ergibt.

Berechnung der Virialkoeffizienten

Die Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten erfolgt in dieser Arbeit nach Kaul und Prausnitz [53]. Diese geben dafür die folgende Gleichung an

$$B_{ij} = \left[1 - \left(\left(\frac{\sigma_{ij} + 2}{\sigma_{ij}} \right)^3 - 1 \right) \left(\exp \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) - 1 \right) \right] \frac{2\pi N_A}{3} \sigma_{ij}^3 \quad (3.72)$$

Darin ist N_A die Avogadro-Zahl und k die Boltzmann Konstante. Die Parameter σ_{ij} ¹ und $\frac{\epsilon_{ij}}{k}$ sind stoffspezifisch und wurden von Kaul und Prausnitz [53] für verschiedene Kohlenwasserstoffe, anorganische Gase und deren binäre Mischungen veröffentlicht. Die verwendeten Werte sind in Tabelle 3.3 angegeben. Die Virialkoeffizienten B_{ij} sind nur von der Temperatur abhängig, da alle anderen Größen in Gleichung (3.72) konstant sind.

Das mit den Gleichungen 3.64 bis 3.72 berechnete Realgasverhalten von Methan und n-Butan in binären Mischungen beider Gase ist in den Abbildung 3.4 und 3.5 dargestellt. Die linken Diagramme zeigen jeweils die Abhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten von Gesamtdruck und Butananteil. Der maximale Butananteil im Gemisch ist durch den Sättigungsdampfdruck des Butans beschränkt. Die rechten Diagramme stellen den Vergleich zwischen Partialdruck und Fugazität dar. Butan zeigt ein deutlich stärkeres Realgasverhalten als Methan. Beide Komponenten zeigen für höhere Drücke eine stärkere Abweichung vom Idealgasverhalten ($\phi = 1$).

¹einzusetzen in Å

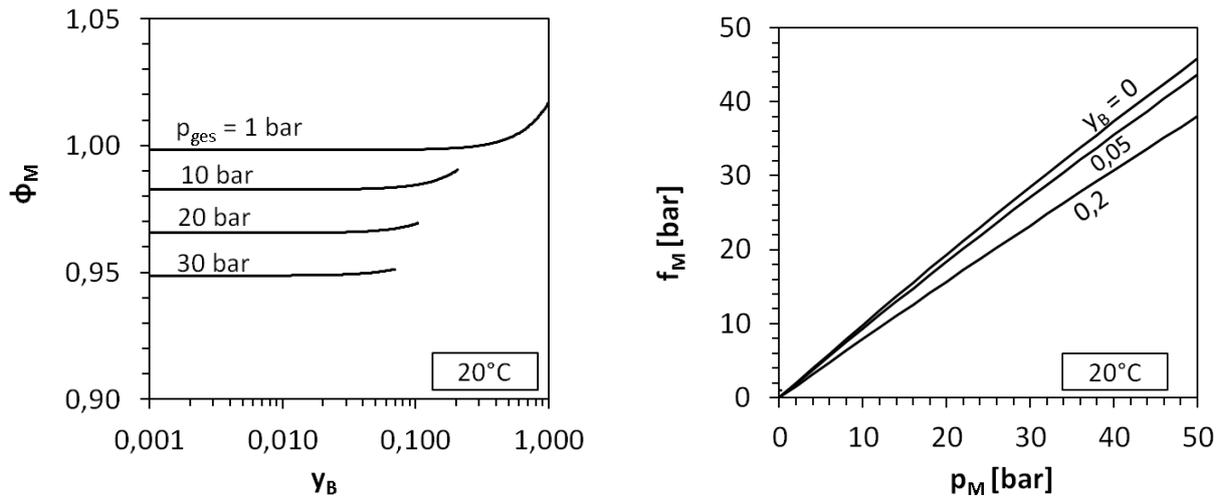


Abb. 3.4: Realgasverhalten von Methan in binären Mischungen aus Methan und n-Butan, gemäß Virialgleichung und Kaul und Prausnitz [53]

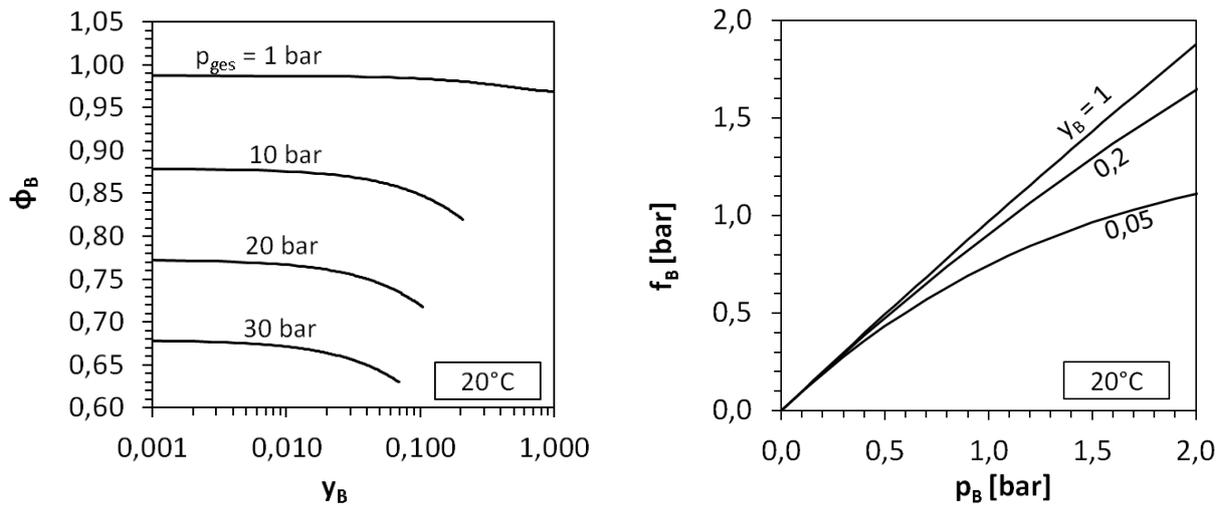


Abb. 3.5: Realgasverhalten von n-Butan in binären Mischungen aus Methan und n-Butan, gemäß Virialgleichung und Kaul und Prausnitz [53]

	σ_{ij} [Å]	ϵ_{ij}/k [K]	T Bereich [K]
Methan	3,35	141,25	110-600
n-Butan	5,14	425,38	250-560
Methan/n-Butan	4,24	245	298 - 510

Tab. 3.3: Parameter zur Berechnung der Virialkoeffizienten mit Gleichung (3.72) nach [53]

4 Materialien

4.1 Gase

Als Beispiel für einen höheren Kohlenwasserstoff und ein Permanentgas werden in dieser Arbeit n-Butan und Methan betrachtet. Butan permeiert bevorzugt durch die Membranen, Methan wird zurückgehalten. Mit dieser Gasauswahl liegt der Fokus möglicher Anwendungen auf der Erdgasaufbereitung. Prinzipiell ist das Konzept löslichkeitsselektiver MMM aber nicht an das verwendete Stoffsystem gebunden. In Tabelle 4.1 sind die Reinheiten der in den Permeationsexperimenten eingesetzten Gase angegeben.

Komponente	Lieferant	Bezeichnung	Reinheit
Methan	Air-Liquide	N25	$\geq 99,5\%$ (vol.) sonstige KW < 2000 ppmv Rest (u.a. O_2, N_2, H_2O, CO_2) < 3000 ppmv
n-Butan	Air-Liquide	N25	$\geq 99,5\%$ (vol.) sonstige KW < 3800 ppmv Rest (u.a. $O_2, N_2, H_2O, CO_2, H_2$) < 1200 ppmv

Tab. 4.1: Verwendete Gase

4.2 Polymere

4.2.1 Allgemeine Informationen

Die beiden gummiartigen Polymere Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und Poly(octylmethylsiloxan) (POMS) wurden als kontinuierliche Phase in den MMM verwendet. Beide Polymere sind Silikone und einander in ihren Eigenschaften ähnlich. Die Strukturformeln der Monomere unterscheiden sich durch einen Liganden. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt ist, sind bei PDMS an jedem Siliziumatom zwei Methylgruppen gebunden, beim POMS eine Methyl- und eine Octylgruppe. Membranen mit Trennschichten aus diesen Polymeren werden bereits industriell für die Abtrennung höherer Kohlenwasserstoffe aus Abluftströmen eingesetzt [83].

PDMS wird nicht nur für Gaspermeationsmembranen verwendet, sondern ist ein sehr häufig und in vielen verschiedenen Industriebereichen eingesetztes Polymer. Es wird zum Beispiel in der Lebensmittel- und Papierindustrie zur Beschichtung von Produkten verwendet oder ist in Haarshampoos enthalten. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten PDMS

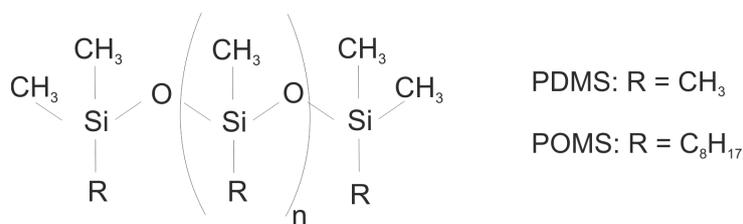


Abb. 4.1: Strukturformel der Polymere PDMS und POMS

handelt es sich um das Produkt Dehesive 944 der Firma Wacker Chemie. Es wird als hochviskose 30%ige Lösung in Toluol geliefert und muss unter Zugabe eines Vernetzers und eines Katalysators polymerisiert werden. Die Vernetzung wurde gemäß Herstellerangaben mit dem Vernetzer V24, dem Katalysator OL und unter Zugabe weiteren Lösemittels bei Raumtemperatur durchgeführt, siehe dazu Abschnitt 4.4. An der Universität of Texas in Austin wurden an einem sehr ähnlichen PDMS (Dehesive 940, gleicher Vernetzer und Katalysator) bereits die Permeationseigenschaften und Gaslöslichkeiten von n-Butan, Methan und deren binärer Gemische intensiv untersucht [70, 87, 89, 88]. Die Veröffentlichungen dieser Gruppe, insbesondere von Raharjo et al. [89, 88], sind wichtige Referenzen für diese Arbeit.

POMS ist ein Spezialpolymer, das für Gaspermeation eingesetzt wird. Das Material weist im Vergleich zu PDMS höhere Selektivitäten und geringere Permeabilitäten auf [83].

4.2.2 Dichte

Die Dichten der Polymere werden in dieser Arbeit unter anderem für Umrechnungen von massen- in volumenbezogene Größen benötigt. Sie wurden für die vernetzten, ausgeheizten und ungequollenen Polymere experimentell am Helmholtz-Zentrum Geesthacht mit einer Mettler Toledo Präzisionswaage bestimmt. Die Messergebnisse liefern für die Dichte des PDMS einen Wert von 0,984 g/cm³ und für die des POMS einen Wert von 0,961 g/cm³. Damit liegen die Werte in üblichen Größenordnungen für Silikone im Allgemeinen und PDMS im Speziellen. Von Raharjo et al. [89] wird für die Dichte von PDMS ebenfalls 0,98 g/cm³ angegeben, Khanbabaei et al. [54]) nennen einen Wert von 0,97 g/cm³.

Polymer	Dichte [g/cm ³]	T [°C]
PDMS	0,984 ± 0,001	20°C
POMS	0,961 ± 0,001	20°C

Tab. 4.2: Polymerdichten

4.2.3 Quellverhalten

Die Polymere PDMS und POMS quellen durch verschiedene äußere Einflüsse. Dazu zählen thermische Expansion und gelöste Stoffe. Die Quellung von PDMS durch Butan, Methan und Temperatureinwirkung wurde von Raharjo et al. [89] intensiv untersucht. Demnach sind thermische Quellung und Quellung durch Methan gegenüber der durch Butan vernachlässigbar. Über die Temperaturspanne von 10°C bis 40°C macht die thermische Quellung nur 2,5% Volumenzunahme aus. Innerhalb der hier untersuchten Fugazitätsbereiche kann die Zunahme durch Lösung von Methan bis zu 3% und von Butan mehr als 30% betragen [89]. In Abschnitt 5.2 wird gezeigt, dass die Butanlöslichkeiten des von Raharjo et al. [89] untersuchten PDMS und der in dieser Arbeit verwendeten Polymere gleich sind. Es wird daher vereinfachend davon ausgegangen, dass auch das Quellverhalten übereinstimmt.

Unter der Annahme, dass es sich bei dem Polymer und darin gelöstem Butan um eine ideale Mischung handelt, kann das Gesamtvolumen unter Vernachlässigung eines Exzessvolumens als folgende Summe dargestellt werden

$$V = V_0 + \Delta V$$

Darin ist V_0 das Volumen des ungequollenen Polymers und ΔV die Volumenzunahme durch Quellung. Das partielle molare Volumen des gelösten Butans $v_{B,m}$ ist folgendermaßen definiert [89, 44]:

$$v_{B,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_B} \right)_{N_i, p, T} \quad (4.1)$$

Zur Bestimmung von $v_{B,m}$ ermittelten Raharjo et al. [89] sowohl das Gesamtvolumen V als auch die gelöste Butanmenge N_B als Funktion der Butanfugazität. Sie stellten fest, dass die Größe mit der Temperatur variiert, aber unabhängig von der gelösten Stoffmenge ist. Dabei liegen die Werte ca. 10% höher als die molaren Volumina siedenden Butans bei entsprechenden Temperaturen, wie der Vergleich in Abbildung 4.2 zeigt.

$$v_{B,m}(T) \approx 1,1 \cdot v_{B,fl}(T) \quad (4.2)$$

Aufgrund der Unabhängigkeit des molaren Volumens von der gelösten Stoffmenge folgt aus Gleichung 4.1

$$\Delta V = N_B \cdot v_{B,m}$$

und für die relative Volumenzunahme ergibt sich

$$\frac{\Delta V}{V_0} = g_B \frac{\rho_P}{M_B} v_{B,m} \quad (4.3)$$

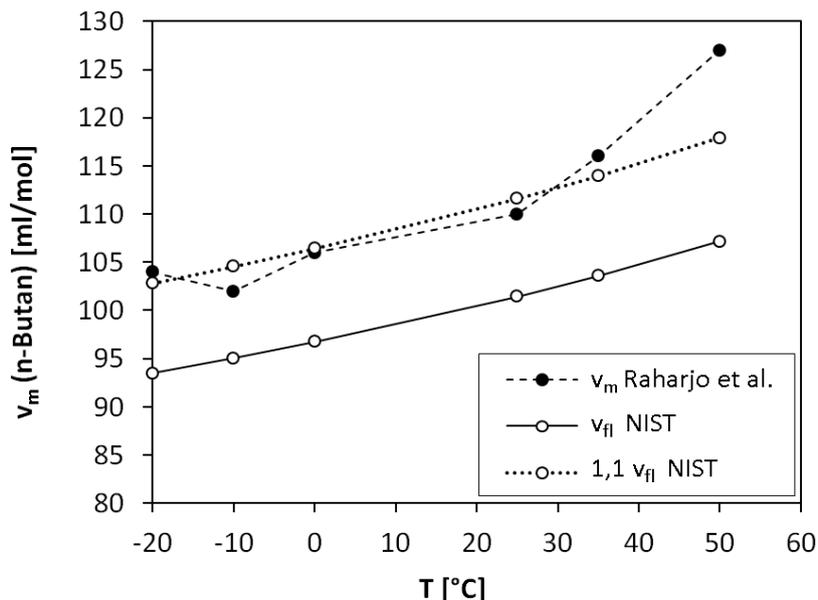


Abb. 4.2: Molares Volumen von gelöstem Butan in PDMS (Messwerte nach Raharjo et al. [89], molares Volumen der siedenden Flüssigkeit nach NIST Stoffdatenbank [80])

Darin ist g_B die Beladung des Polymers mit gelöstem Butan, ρ_P die Dichte des ungequollenen Polymers und M_B die molare Masse von Butan. Eine Berechnung der relativen Volumenzunahme unter Verwendung der von Raharjo et al. [89] ermittelten molaren Volumina $v_{B,m}$ und Beladungen g_B liefert die in Abbildung 4.3 eingetragenen, durchgezogenen Linien. Diese geben die experimentellen Werte sehr gut wieder. Eine beinahe ebenso gute Übereinstimmung wird erreicht, wenn statt der von Raharjo et al. [89] ermittelten molaren Volumina das um den Faktor 1,1 korrigierte molare Volumen der siedenden Butanflüssigkeit verwendet wird (gestrichelte Linien in Abbildung 4.3). In dieser Arbeit wird das molare Volumen nach Gleichung 4.2 berechnet, da so die Berechnung des Quellverhaltens gemäß Gleichung 4.3 bei jeder Temperatur möglich ist. Die thermische Quellung und die Quellung durch Methan werden vernachlässigt.

4.3 Aktivkohle

4.3.1 Allgemeine Informationen

Bei der verwendeten Aktivkohle handelt es sich um ein gemahlenes Kohlenstoffadsorbens der Firma Blücher bzw. deren Tochtergesellschaft Saratech. Als Rohstoff für ihre Adsorbentien verwendet Saratech Polymerkugeln definierter Zusammensetzung, die in einem speziellen Verfahren carbonisiert und aktiviert werden [18]. Dabei kann der Hersteller das Porensystem und die Oberflächenchemie gezielt modifizieren und reproduzieren [18], was ein wesentlicher Vorteil des Materials als Komponente einer MMM ist.

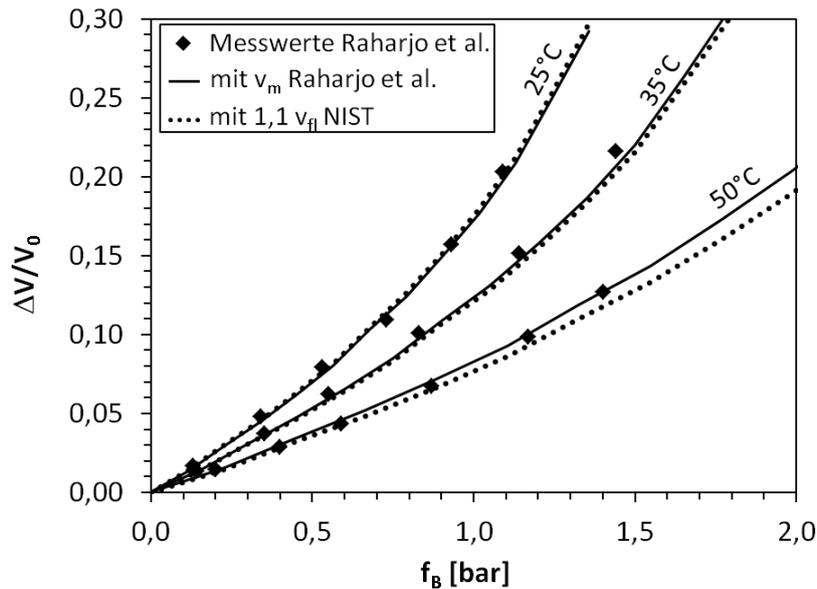


Abb. 4.3: Quellung von PDMS durch gelöstes Butan. Messwerte nach [89], Berechnung nach 4.3 mit molaren Volumina gemäß Abbildung 4.2

Aktivkohlen sind in der Regel hydrophob und zeigen höhere Adsorptionskapazitäten für Kohlenwasserstoffe als für leichte Gase. Für die erfolgreiche Verwendung der Aktivkohle in einer MMM ist jedoch nicht nur eine selektive Adsorption, sondern auch ein selektiver Transport der adsorbierten Phase nötig, wie er durch Oberflächendiffusion, konfigurale Diffusion oder Transport der Kondensatphase auftreten kann, vgl. Abschnitt 3.3. Ein solcher Transport konnte von verschiedenen Autoren [90, 107, 42] in mikroporösem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Mesoporen, die so groß sind, dass darin normale Diffusion oder Knudsendiffusion stattfinden kann, begünstigen dagegen den Transport leichter Gase und würden die Selektivität einer sorptionsselektiven MMM herabsetzen.

Es wurden zwei verschiedene Aktivkohlen mit niedrigem Aktivierungsgrad¹ ausgewählt, deren Porensysteme wie nachfolgend gezeigt aus Mikroporen bestehen. Im Folgenden werden diese beiden Aktivkohlen als AK 050 und AK 877 bezeichnet.

4.3.2 Porengrößenverteilung

Da der Stofftransport in porösen Medien wesentlich vom Porensystem abhängt, wurde für die Aktivkohlen eine Porengrößenanalyse durchgeführt, um mögliche Transportmechanismen zu identifizieren.

Die International Union of Applied Chemistry (IUPAC) unterteilt Poren anhand ihrer Durchmesser in drei Kategorien [105]:

- Makroporen: $50 \text{ nm} < d$

¹(Art. Nr. 100050 und Art. Nr. 100877 der Firma Blücher)

4 Materialien

- Mesoporen: $2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$
- Mikroporen: $d < 2 \text{ nm}$

Manche Autoren ziehen die Grenze zwischen Meso- und Makroporen erst bei 100 nm [3, 29]. Wichtige Basis jeder Porengrößenanalyse ist ein geeignetes Modell für die Porengeometrie und den Vorgang der Porenfüllung. Mögliche Geometrien sind zum Beispiel zylindrisch, spalt-, keil- oder flaschenhalsförmig [3]. Mikroporen in Aktivkohle sind spaltförmig, da sie durch Verschiebungen zweier planarer Grafitschichten entstehen [49]. Meso- und Makroporen in Aktivkohle können unterschiedliche, irreguläre Formen aufweisen. Poren in einem Zeolithen sind dagegen aufgrund des Kristallgitters sehr regelmäßig und von definiertem Durchmesser, ihre Form ist eher zylindrisch [98]. Bei der Gasadsorption werden Mikroporen im Gegensatz zu Mesoporen nicht durch Kapillarkondensation gefüllt, sondern kontinuierlich und bei sehr geringen Drücken in der Gasphase. Ein sehr steiler Anstieg der Beladung bei geringen Drücken kennzeichnet das Vorhandensein von Mikroporen [3]. Da die in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien ein solches Verhalten zeigen (s. zum Beispiel Abbildung 4.11), erfolgt die Porengrößenanalyse gemäß DIN 66135-4 „Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption“ [28] unter Verwendung des Modells von Horvath und Kawazoe [49].

4.3.2.1 Mikroporenanalyse nach Horvath und Kawazoe

Horvath und Kawazoe [49] entwickelten ihr Modell speziell für die Porenanalyse in mikroporösem Kohlenstoff. Darin wird mithilfe einer Adsorptionsisotherme aus dem adsorbierten Gasvolumen auf das Porenvolumen geschlossen. Grundlage ist der Ansatz einer Potenzfunktion für die Wechselwirkungsenergie zwischen Graphitoberfläche und Gasmolekül, in welche die Abstände der Moleküle und verschiedene stoffspezifische Konstanten eingehen [49]. In einer Schlitzpore mit dem Durchmesser d_p gilt bei Adsorption für den Relativdruck p/p_0 des Adsorptivs

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (l - 2d_0)} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3(l - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_0^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_0^9} \right] \cdot F \quad (4.4)$$

mit

$$\begin{aligned} d_0 &= \frac{d_a + d_s}{2} \\ \sigma &= \left(\frac{2}{5} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot d_0 \\ A_s &= \frac{6 m_e c^2 \alpha_s \alpha_d}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}} \\ A_a &= \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_a \chi_a \\ d &= l - d_0 \end{aligned}$$

Die Werte und Quellen der verschiedenen Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Als Bezugsdruck p_0 wird der Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ eingesetzt. Abbildung 4.4 zeigt zur Veranschaulichung eine Skizze der Modellvorstellung. Der Faktor F in Gleichung 4.4 ist lediglich zur Einheitenumrechnung nötig und beträgt $F = 10^{24}$, wenn die Parameter wie in Tabelle 4.3 angegeben in Gleichung 4.4 eingesetzt werden. Die Polarisierbarkeit und die magnetische Suszeptibilität sind pro Molekül angegeben. Die Oberflächendichte des Adsorbats N_a entspricht der Anzahl der Moleküle pro m^2 . Sie wurde aus dem molaren Volumen der siedenden Flüssigkeit v_{fl} und der Avogadrozahl N_A folgendermaßen berechnet:

$$N_a = \left(\frac{1}{v_{fl}} \cdot N_A \right)^{(2/3)} \quad (4.5)$$

Die Stoffdaten von v_{fl} wurden der Datenbank NIST Chemistry Webbook [80] entnommen. Die so ermittelten Werte von N_a für die ausgewerteten Isothermen sind in Tabelle 4.4 angegeben. Mitunter wird in Gleichung 4.5 noch ein zusätzlicher Packungsfaktor berücksichtigt, zum Beispiel zitiert Webster [114] den Faktor 1,091 nach Hill. In dieser Arbeit wird jedoch auf einen Packungsfaktor verzichtet, da der nach Gleichung 4.5 berechnete Wert von Stickstoff mit der Angabe in der Norm [28] übereinstimmt ($N_a = 6,7 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$).

4.3.2.2 Ergebnisse

Für die Porenanalyse wurden je drei Butan Isothermen (10°C , 25°C und 40°C) verwendet, die am INC Leipzig gravimetrisch bestimmt wurden. Sie sind in Abbildung 4.5 dargestellt und werden in Kapitel 5 ebenfalls genutzt. Das spezifische Adsorbatvolumen V_{Ads} wurde aus der gemessenen Beladung g folgendermaßen berechnet:

$$V_{Ads} = g \frac{1}{\rho_{fl}} \quad (4.6)$$

Die verwendeten Werte der Dichte sind in Tabelle 4.4 angegeben. Abbildung 4.6 zeigt für beide Aktivkohlen das adsorbierte Volumen als Funktion des Relativdruckes. Für jeden Messpunkt i wurde gemäß Gleichung 4.4 durch Nullstellenbestimmung die zum Relativdruck korrespondierende Porengröße ermittelt. Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die daraus folgende Porengrößenverteilungsdichte und das kumulative Porenvolumen. Die Verteilungsdichtefunktion wurde folgendermaßen berechnet [3]:

$$\left(\frac{dV_{Ads}}{dd} \right)_i = \frac{V_{Ads,i+1} - V_{Ads,i-1}}{\log(d_{i+1}) - \log(d_{i-1})}$$

Darin ist d der Porendurchmesser. Zwischen den Ergebnissen der drei verschiedenen Isothermen treten bei AK 877 keine und bei AK 050 nur geringfügige Unterschiede auf, was für die Zuverlässigkeit der Analyse spricht. Im Fall der AK 050 werden für die drei Temperaturen leicht unterschiedliche maximale Porenvolumina erreicht. Diese

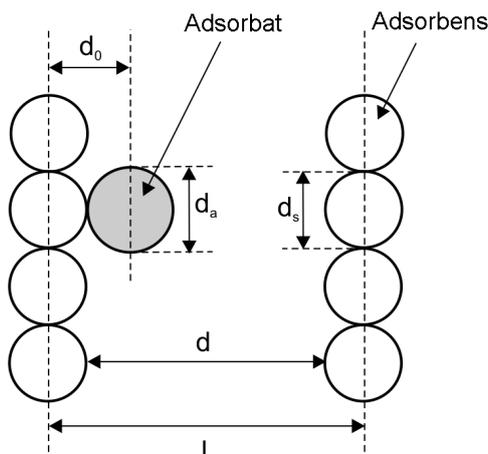


Abb. 4.4: Pore gemäß des Modells nach Horvath und Kawazoe in DIN 66135-4

Parameter	Bedeutung	Einheit	Wert	Quelle
Konstanten:				
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s	$2,9979 \cdot 10^8$	[65]
m_e	Masse eines Elektrons	kg	$9,10938 \cdot 10^{-31}$	[65]
N_A	Avogadrozahl	1/mol	$6,022 \cdot 10^{23}$	[65]
R	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)	8,314	[65]
Werte des Adsorbens Graphit:				
α_s	Polarisierbarkeit	cm ³	$1,02 \cdot 10^{-24}$	[28]
χ_s	magn. Suszeptibilität	cm ³	$13,5 \cdot 10^{-29}$	[28]
N_s	Oberflächendichte	m ⁻²	$3,84 \cdot 10^{19}$	[28]
d_s	Durchmesser	nm	0,34	[28]
Werte des Adsorptivs n-Butan:				
α_a	Polarisierbarkeit	cm ³	$8,2 \cdot 10^{-24}$	[65]
χ_a	magn. Suszeptibilität	cm ³	$8,3 \cdot 10^{-29}$	[13]
N_a	Oberflächendichte	1/m ²	$3,21 - 3,34 \cdot 10^{18}$	Tabelle 4.4
d_a	Durchmesser	nm	0,45	[114]

Tab. 4.3: Parameter zur Porengrößenberechnung nach DIN 66135-4 (Gleichung 4.4)

Komponente	T [K]	v_{fl} [m ³ /mol]	ρ_{fl} [kg/m ³]	N_a [1/m ²]
Stickstoff	77	$3,47 \cdot 10^{-5}$	807,4	$6,71 \cdot 10^{18}$
n-Butan	283	$9,85 \cdot 10^{-5}$	589,8	$3,34 \cdot 10^{18}$
n-Butan	298	$1,01 \cdot 10^{-4}$	572,8	$3,28 \cdot 10^{18}$
n-Butan	313	$1,05 \cdot 10^{-4}$	554,9	$3,21 \cdot 10^{18}$

Tab. 4.4: Molares Volumen, Dichte und Oberflächendichte des Adsorbats (v_{fl} und ρ_{fl} aus [80], N_a nach Gleichung 4.5)

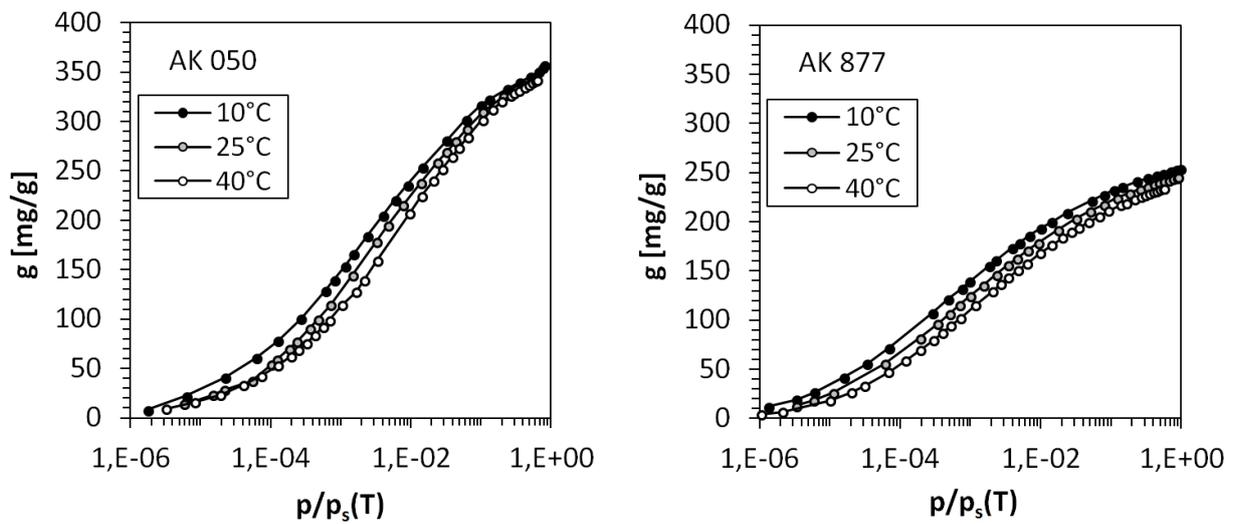


Abb. 4.5: Zur Porengrößenanalyse verwendete Sorptionsisothermen (Butan)

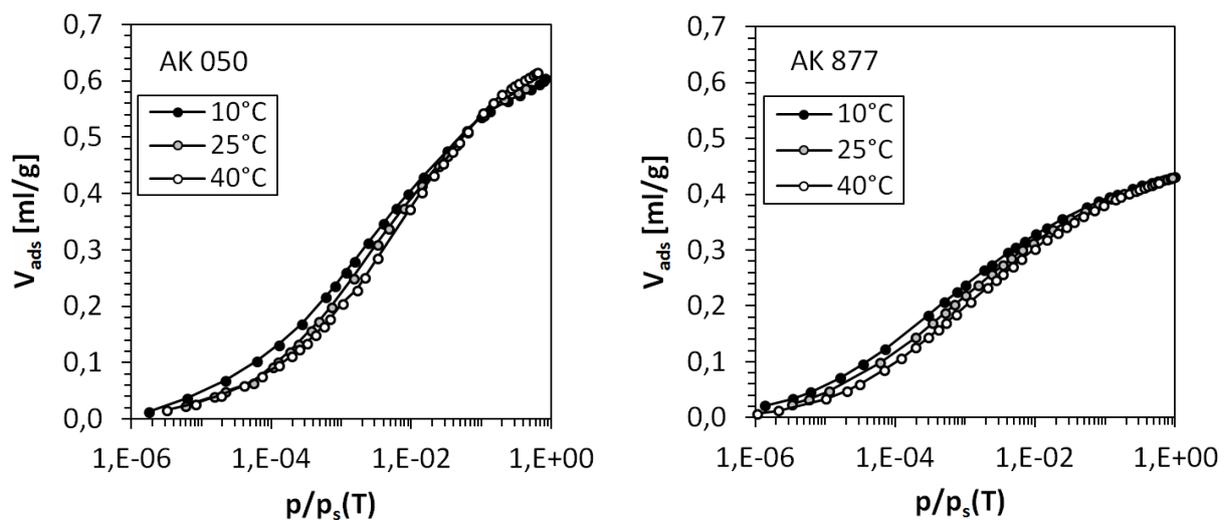


Abb. 4.6: Adsorbiertes Volumen als Funktion des Relativdruckes (Butan)

liegen zwischen 0,59 und 0,61 ml/g. Der Grund für die geringe Differenz von 0,02 ml/g kann in Ungenauigkeiten der Volumenberechnung nach Gleichung 4.6 oder auch der Messung liegen. Allerdings spricht die gute Übereinstimmung der Messungen von AK 877 gegen Ungenauigkeiten in der Volumenberechnung. Im Vergleich der Ergebnisse beider Aktivkohlen ist zu erkennen, dass die Kapazität der Aktivkohle 877 deutlich geringer ist als die der Aktivkohle 050. Das gesamte adsorbierte Volumen beträgt bei dieser 0,43 ml/g und bei AK 050 ca. 0,6 ml/g. Darüber hinaus sind die Poren von AK 877 geringfügig kleiner. So beträgt der volumengewichtet häufigste Durchmesser in AK 877 0,58 nm und in AK 050 0,67 nm. Der am häufigsten auftretende Durchmesser ist etwas kleiner als der mittlere Durchmesser d_{50} gemäß DIN 66135-4, welcher als der Durchmesser definiert ist, bei dem das kumulative Probenvolumen 50% des Gesamtvolumens beträgt. Dies trifft für AK 050 auf $d = 0,76$ nm und für AK 877 auf $d = 0,66$ nm zu. Bei beiden Aktivkohlen besteht nahezu das ganze Porenvolumen aus Mikroporen. Im Fall von AK 877 beträgt das Mikroporenvolumen (bis 2 nm) 0,4 ml/g, was 93% des Gesamtvolumens ist. Im Fall von AK 050 sind es ca. 0,57 ml/g, was 95% des Gesamtvolumens ausmacht. Alle genannten Zahlenwerte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Die Ergebnisse sprechen für eine Verwendung der AK 050 in der Mixed Matrix Membran, da aufgrund des höheren Porendurchmessers und Porenvolumens von einer besseren Durchlässigkeit ausgegangen werden kann.

	AK 050	AK 877
häufigster Porendurchmesser	0,67 nm	0,58 nm
mittl. Porendurchmesser d_{50}	0,76 nm	0,66 nm
Gesamtes Porenvolumen	0,60 ml/g	0,43 ml/g
Mikroporenvolumen	0,57 ml/g	0,40 ml/g
Mikroporenvolumenanteil	95%	93%

Tab. 4.5: Ergebnisse der Porenanalyse von Aktivkohle 050 und 877

4.3.2.3 Resultierender Transportmechanismus

Aus den mittleren Durchmessern resultiert für Methan eine Knudsenzahl von $Kn \approx 70$ und für Butan von $Kn \approx 30$, vgl. Abbildung 3.2. Die Porendurchmesser sind also wesentlich kleiner als die mittleren freien Weglängen beider Gase. Sie liegen sogar in derselben Größenordnung wie die molekularen Abmessungen von Methan und n-Butan, die zwischen 0,38 und 0,79 nm betragen [114], siehe Tabelle 4.6. Die Darstellung in Abbildung 4.9 veranschaulicht, dass aufgrund der Größenverhältnisse in den Poren nur konfigurale Diffusion stattfinden kann.

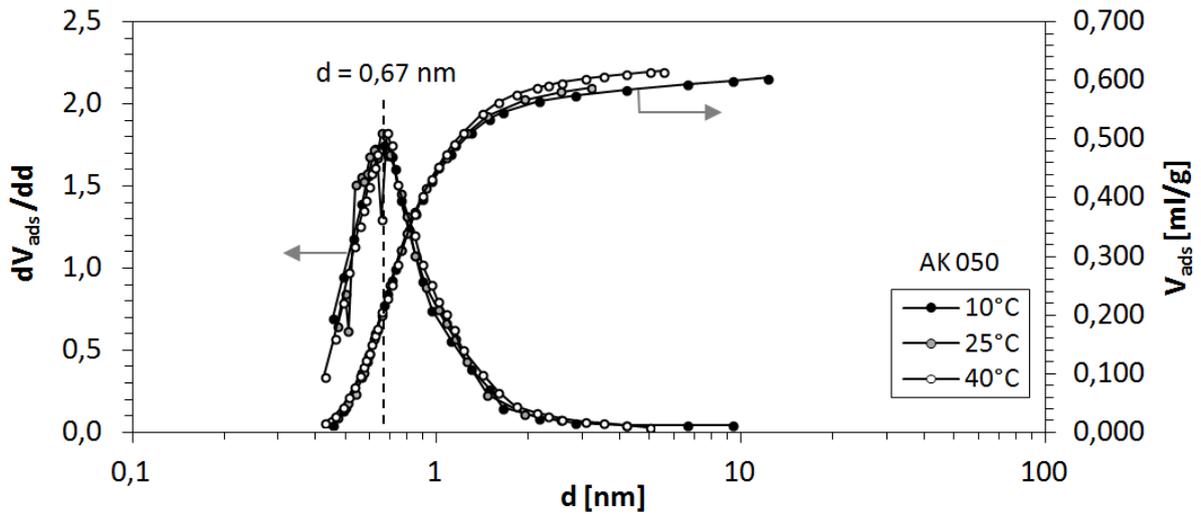


Abb. 4.7: Porengrößenverteilung der Aktivkohle 050

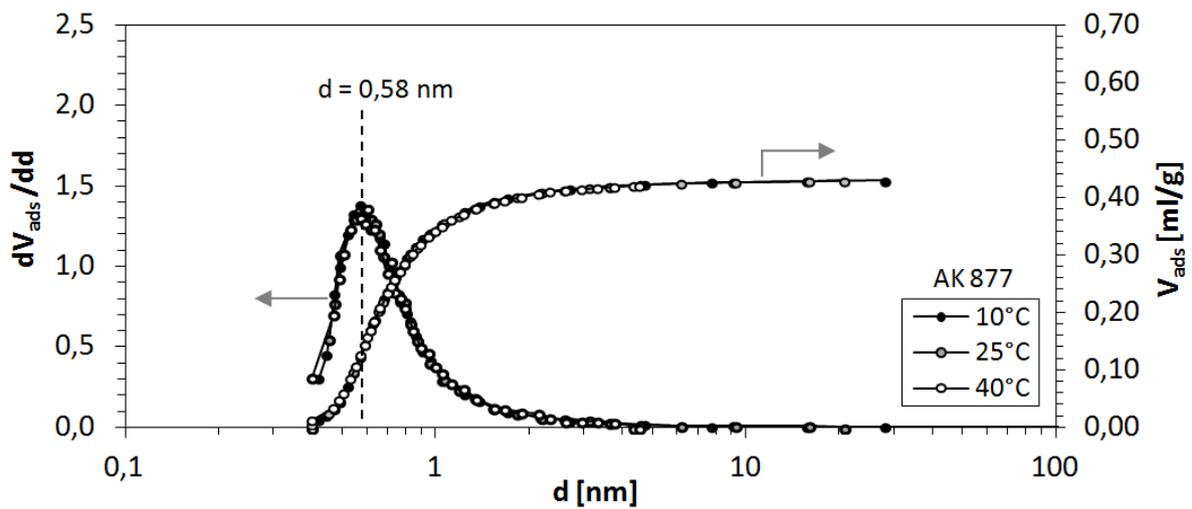


Abb. 4.8: Porengrößenverteilung der Aktivkohle 877

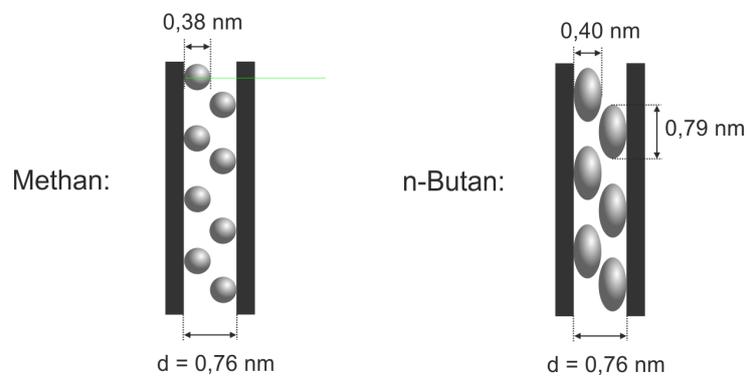


Abb. 4.9: Molekulare Abmessungen von Methan und n-Butan im Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser. Molekülabmessungen nach Webster [114]

Molekül	x	y	z
Methan	0,38	0,41	0,39
n-Butan	0,79	0,45	0,40

Tab. 4.6: Molekulare Abmessungen von Methan und n-Butan in nm [114], x,y,z stehen für drei Raumrichtungen

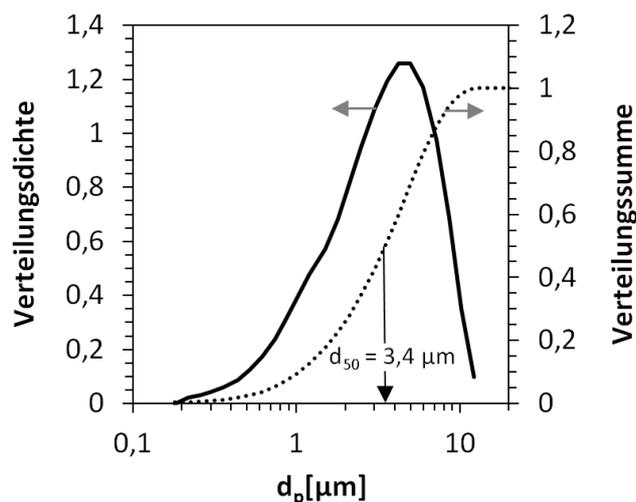


Abb. 4.10: Partikelgrößenverteilung der gemahlenden AK 050

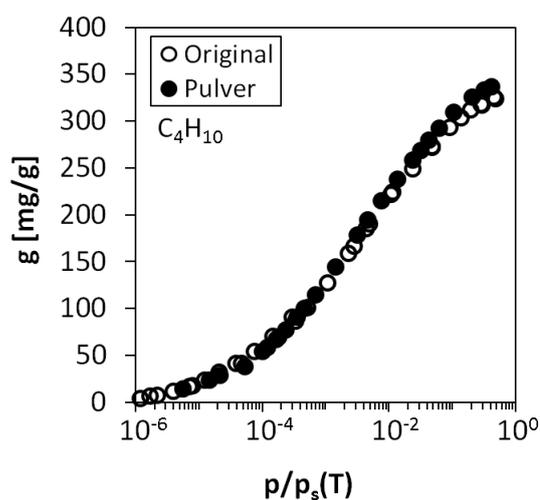


Abb. 4.11: Sorption an sphärischer und gemahlener AK 050

4.3.3 Partikelgrößenverteilung

Die Aktivkohle AK 050 ist kugelförmig mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $430 \mu\text{m}$. Die sphärischen Adsorbentien wurden zermahlen und eine Fraktion mit mittlerem Partikeldurchmesser von $d_{50} = 3,4 \mu\text{m}$ für die Membranherstellung verwendet. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Für die Modellierung wird in Kapitel 8 vereinfachend nur der mittlere Partikeldurchmesser verwendet. In Abbildung 4.11 ist zu sehen, dass die Adsorptionsisothermen von Butan an der sphärischen Aktivkohle und an der zermahlenden Aktivkohle übereinstimmen. Daraus lässt sich schließen, dass die Zerkleinerung keinen Einfluss auf die Porenstruktur hat. Die Messwerte wurden am Institut für nichtklassische Chemie in Leipzig (INC Leipzig) mit einer Magnetschwebewaage aufgenommen.

4.3.4 Weitere Daten

Blücher gibt zu dem Produkt AK 050 ein inneres Porenvolumen von $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ an mit einem Mikroporenvolumen von $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$ (88%). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Analyse konnte das Gesamtporenvolumen bestätigen, liefert aber einen noch höheren Anteil

der Mikroporen (vgl. Tabelle 4.5). Die innere Oberfläche beträgt laut Herstellerangaben $1480 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET MP-Messung), die Rütteldichte $0,588 \text{ g/ml}$ und die reine Partikeldichte (inkl. Poren) $0,891 \text{ g/ml}$. Die Partikeldichte wird in dieser Arbeit für Umrechnungen von massen- in volumenbezogene Größen verwendet. Aus dem spezifischen Porenvolumen und der Partikeldichte ergibt sich eine Porosität von 54%.

4.4 Membranen

4.4.1 Kompositmembranen

In den Permeationsmessungen wurden kreisförmige Membranproben von 74 mm Durchmesser aus flachen Kompositmembranen untersucht. Diese bestanden aus einer porösen Stützstruktur und einer dichten aktiven Trennschicht, was dem Aufbau industriell einsetzbarer Membranen entspricht.

Die Herstellung der PDMS und PDMS Mixed Matrix Membranen (PDMS/AK) erfolgte am Fachgebiet Verfahrenstechnik der TU Berlin im Rahmen der Arbeit von Hülägü [48]. Das Helmholtz-Zentrum Geesthacht stellte dafür die Stützstruktur zur Verfügung. Diese besteht aus einem mit poröser PAN Struktur beschichteten Polyestervlies, ist ca. $250 \mu\text{m}$ dick und hochpermeabel. Der Einfluss der Struktur auf die Trenneigenschaften der Kompositmembran soll vernachlässigbar sein. Die Struktur wurde mithilfe eines an einen Vorschubmotor montierten Filmapplikators beschichtet. Für die PDMS Membranen bestand die Beschichtungslösung aus 9%(ma.) PDMS in Toluol und Isooktan (s. Abschnitt 4.2.1). Für die PDMS/AK Membranen wurde eine Suspension aus dieser PDMS Lösung und gemahlener Aktivkohle aufgebracht. Die Kohle wurde vor der Vermischung mit Ethanol vorgesättigt, um Porenverblockung zu vermindern. Nach der Beschichtung wurden die Membranen für 24 h bei Raumtemperatur unter einem Laborabzug getrocknet und danach für weitere 24 h in einem Vakuumtrockenschrank bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und 110 mbar ausgeheizt. Die resultierende Trennschichtdicke auf der Stützstruktur betrug je nach Beschichtungsdicke zwischen 10 und $30 \mu\text{m}$. Die Auswertung der Schichtdicken erfolgte anhand von Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Aufnahmen der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie an der TU Berlin (ZELMI). Weitere Informationen sind in der Arbeit von Hülägü [48] zu finden.

Die Herstellung der POMS und POMS Mixed Matrix Membranen (POMS/AK) erfolgte am Helmholtz-Zentrum Geesthacht im Rahmen der Arbeit von Mushardt [77]. Die Stützstruktur wurde dort mit einer zusätzlichen Gutterlayer aus PDMS versehen, bevor die eigentliche aktive Trennschicht aus POMS bzw. POMS und Aktivkohle aufgebracht wurde. Die Gutterlayer ist sehr dünn (150-200 nm) und verhindert, dass die niedrig viskose POMS Lösung in die Poren der Stützstruktur eindringt. Dadurch werden sehr dünne aktive

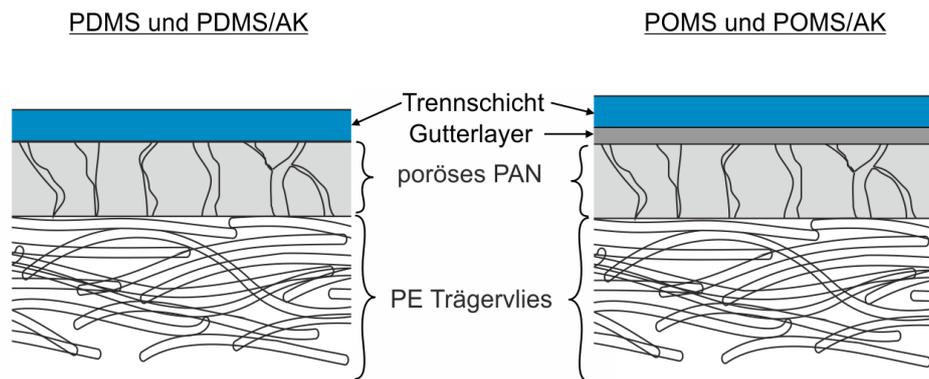


Abb. 4.12: Schematischer Aufbau der Kompositmembranen

Trennschichten ermöglicht [10]. Die Beschichtung der Stützstruktur erfolgte an Beschichtungsmaschinen im m^2 Maßstab. Die resultierende Trennschichtdicke betrug zwischen 3 und 9 μm . Weitere Informationen sind der Arbeit von Mushardt [77] zu entnehmen.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.12 der Aufbau der Kompositmembranen schematisch dargestellt und in Abbildung 4.13 eine REM - Aufnahme einer PDMS/AK Trennschicht gezeigt. Die Probe wurde in flüssigem Stickstoff gebrochen und mit Gold beschichtet. Die Trennschicht zeigt eine gleichmäßige Dicke. Im Querschnitt sind verschieden große Partikel oder Partikelanschnitte zu sehen und winzige Vertiefungen in der Polymermatrix. Bei letzteren kann es sich um Effekte handeln, die durch den Bruch der Membranprobe zu Stande kommen. Die Haftung zwischen Polymer und Partikeln erscheint gut und die Partikelverteilung wirkt homogen. Unterhalb der Trennschicht ist in dieser Aufnahme die poröse PAN Struktur zu sehen, in welcher auch größere Kavernen vorkommen. Vom Trägervlies sind nur am unteren Rand des Bildes die Anfänge zu erkennen.

4.4.2 Dicke Membranfilme

Zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte im Polymer und einer Mixed Matrix Schicht wurden dicke Membranfilme ohne Stützstruktur verwendet. Die Herstellung der Filme erfolgte, indem die Polymerlösung bzw. die Polymer-Aktivkohle Suspension in einen Edelstahlring gefüllt und über mehrere Tage im Laborabzug getrocknet wurde. Nachdem das Lösemittel verdampft war, wurden die Filme im Vakuumtrockenschrank bei $110^\circ C$ und 110 mbar 48 h lang ausgeheizt. Die Dicke der Filme betrug zwischen 800 und 1500 μm . Der Aktivkohleanteil betrug im MMM Film 20%(gew.). Abbildung 4.14 zeigt zwei REM Aufnahmen vom Querschnitt eines solchen Films. Die Verteilung der Partikel erscheint homogen. Gleichzeitig sind in der höheren Vergrößerung Pinholes zu erkennen, die bei den Kompositmembranen in dieser Form nicht auftreten.

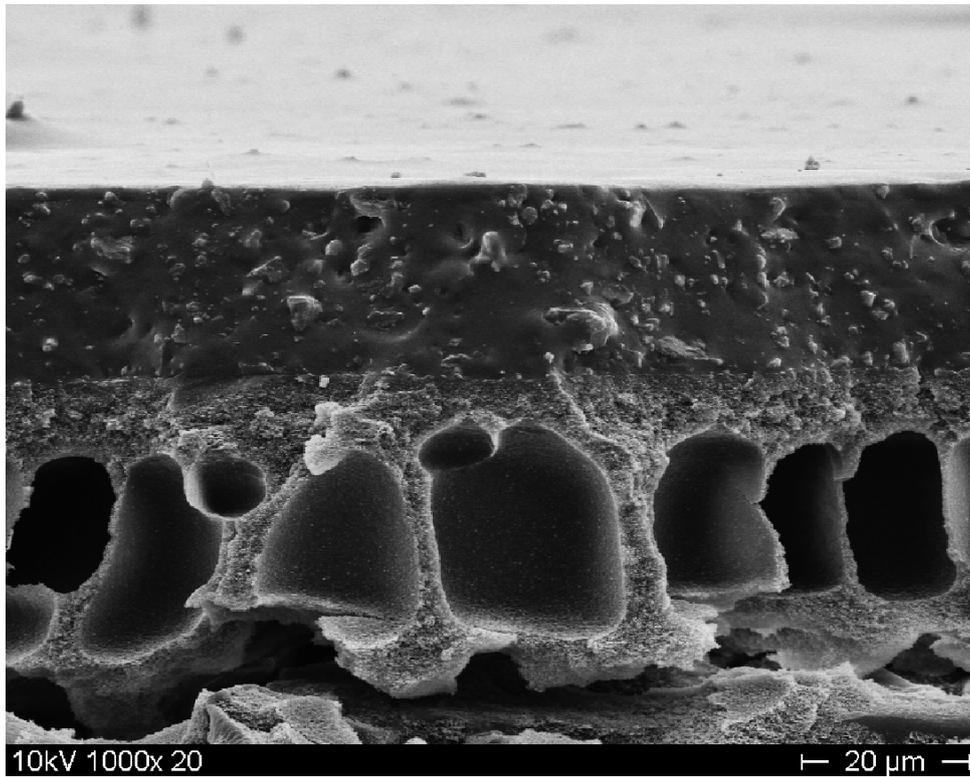


Abb. 4.13: REM Aufnahme einer Mixed Matrix Trennschicht (PDMS/AK) auf Stützstruktur

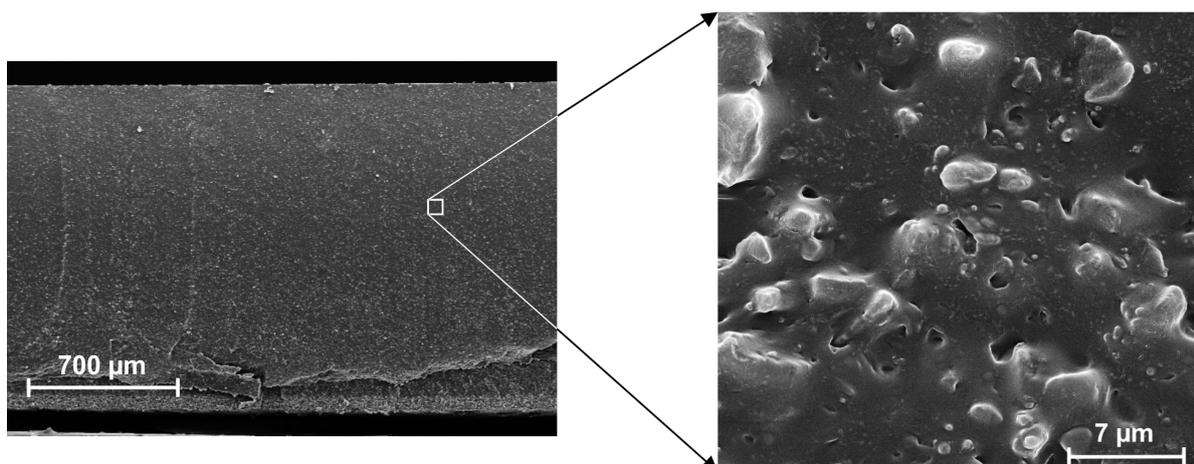


Abb. 4.14: REM Aufnahme eines dicken Mixed Matrix Films (PDMS/AK)

4.4.3 Berechnung des Massen- und Volumenanteils der Dispersphase

ξ_d	PDMS + AK		POMS + AK	
	φ_d	ρ_{ges} [g/ml]	φ_d	ρ_{ges} [g/ml]
0	0,000	0,984	0,000	0,961
0,2	0,216	0,964	0,212	0,946
0,4	0,424	0,945	0,418	0,932
0,6	0,624	0,926	0,618	0,918

Tab. 4.7: Dispersphasenanteile und Dichten von Mixed Matrix Membranen

Zur Auswertung und Modellierung der Sorptions- und Trenneigenschaften der MMM müssen die Massen- und Volumenanteile der dispersen Phase bekannt sein. Sie wurden aus den eingewogenen Massen von Polymerlösung und Partikeln und aus dem Polymergehalt der eingewogenen Lösung ermittelt. Unter den Vereinfachungen, dass in der Nachbehandlung das Lösemittel komplett verdampft und die Massen des Vernetzers und Katalysators vernachlässigbar sind, gilt für den Massenanteil in der MMM:

$$\xi_d = \frac{m_d}{m_P + m_d} \quad (4.7)$$

mit

$$m_P = m_{P,sol} \xi_{P,sol} \quad (4.8)$$

Darin ist m_d die Masse der Partikel, m_P die Masse des getrockneten Polymers, $m_{P,sol}$ die Masse der Polymerlösung und $\xi_{P,sol}$ der Massenanteil des Polymers in der Lösung. In dieser Arbeit ist $\xi_{P,sol} = 0,09$, vgl. Abschnitt 4.4.1. Der Volumenanteil der dispersen Phase in der Mixed Matrix Schicht lässt sich aus dem Massenanteil wie folgt berechnen:

$$\varphi_d = \xi_d \frac{\rho_{ges}}{\rho_d}$$

Unter der Annahme, dass die Anwesenheit der disperse Phase keinen Einfluss auf die Dichte des Polymers hat und unter Vernachlässigung eines eventuellen Pinhole Volumens gilt für die Gesamtdichte ρ_{ges} einer Mixed Matrix Membran:

$$\frac{1}{\rho_{ges}} = \xi_d \frac{1}{\rho_P} + (1 - \xi_d) \frac{1}{\rho_P} \quad (4.9)$$

Darin ist ρ_P die Dichte des Polymers (s. Abschnitt 4.2.2) und ρ_d die Dichte der dispersen Phase inkl. Poren (s. Abschnitt 4.3.4). Da die Dichten des vernetzten und getrockneten Polymers und der Aktivkohle ähnlich groß sind, ist der Unterschied zwischen dem Massenanteil ξ_d und dem Volumenanteil φ_d gering. In Tabelle 4.7 sind zur Veranschaulichung einige Werte dargestellt.

5 Vermessung und Beschreibung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens

Die Adsorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte von Methan und Butan wurden an den Polymeren und Aktivkohlen experimentell bestimmt und die in Abschnitt 3.1 und 3.2 vorgestellten Gleichungen an die Messwerte angepasst. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden sowohl zur Bewertung der Materialkombination als auch zur Modellierung der MMM in Kapitel 8 herangezogen.

Die Messwerte wurden an der TU Berlin (TUB), am Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) und am Institut für nichtklassische Chemie in Leipzig (INC) ermittelt. In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht der Sorptionsmessungen zusammengestellt. Als Proben wurden gemahlene Aktivkohle und Stücke dicker Membranfilme verwendet, siehe Abschnitt 4.3.3 und 4.4.2.

Substrat	Gas	Temperaturen [°C]	Methode	Ort
AK 050	Butan	10, 25, 40	gravim.	INC
	Methan	10, 25, 40	gravim.	INC
	Gemisch	25	volum.	INC
AK 877	Butan	10, 25, 40	gravim.	INC
	Methan	10, 25, 40	gravim.	INC
	Gemisch	25	volum.	INC
PDMS	Butan	10, 25, 40	volum.	TUB
	Methan	10, 25, 40	gravim.	INC
POMS	Butan	20, 30, 50	gravim.	HZG
	Methan	20, 30, 50	gravim.	HZG
PDMS/AK	Butan	10, 25, 40	volum.	TUB
	Methan	10, 25, 40	gravim.	INC

Tab. 5.1: Übersicht der Sorptionsmessungen

5.1 Messmethoden

5.1.1 Gravimetrische Messungen

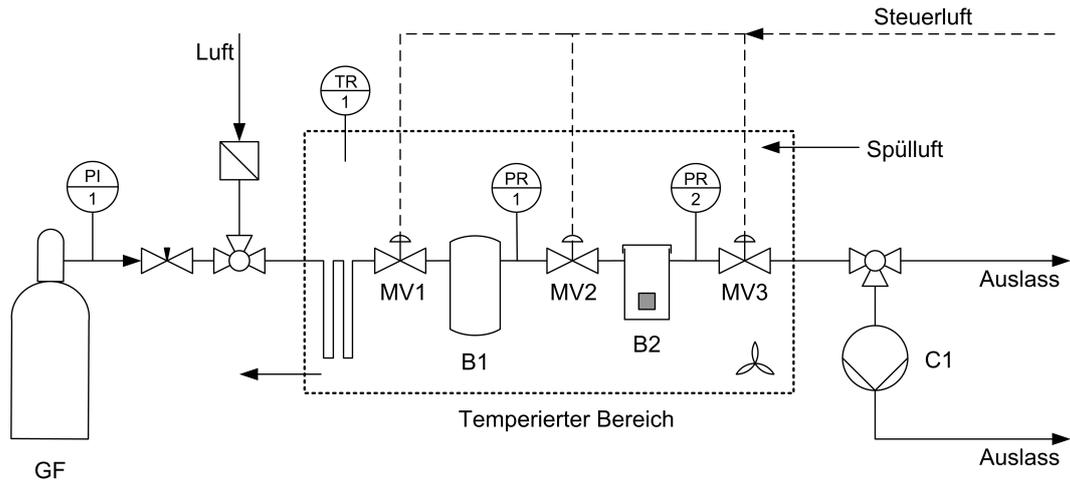
Sowohl am INC Leipzig als auch am Helmholtz-Zentrum Geesthacht wurde zur Messung der Einzelgasadsorptionen eine Magnetschwebewaage der Firma Rubotherm eingesetzt. Die Waage umfasst einen Probenhalter, der durch eine Magnetkupplung in einem Gasraum gehalten wird. Eine Veränderung des Druckes im Gasraum bewirkt eine Gewichtsveränderung der Probe, die detektiert wird. Die Berechnung der Beladung erfolgt unter Berücksichtigung einer Auftriebskorrektur. Detaillierte Beschreibungen des Messprinzips haben unter anderem F. Dreisbach [31, 32] und J. Möllmer [75] veröffentlicht. Die Probenvorbereitung schloss bei den Aktivkohleproben eine Aktivierung bei 150°C unter Hochvakuum $p < 4 \mu\text{bar}$ ein. Die Polymerproben wurden nicht erhitzt, sondern nur evakuiert.

5.1.2 Volumetrische Messungen

Die Gemischadsorption am INC Leipzig wurde mit der dort entwickelten volumetrisch-gaschromatographischen Methode gemessen. Beschreibungen des Aufbaus sind in den Arbeiten von Möllmer zu finden [74, 75]. Für die Messungen der Butanlöslichkeit in den Membranfilmen wurde an der TU Berlin im Rahmen dieser Arbeit und zweier Bachelorarbeiten [69, 57] eine neue Messanlage nach dem volumetrischen Prinzip aufgebaut. Der Anlagenaufbau und die Messdatenauswertung sind nachfolgend beschrieben.

5.1.2.1 Anlagenaufbau

Abbildung 5.1 zeigt ein Anlagenfließbild. In einem temperierten Bereich befinden sich zwei Behälter, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Behälter B2 enthält die Probe. Das System kann aus einer Gasflasche mit n-Butan befüllt, mit einer Vakuumpumpe evakuiert und über Ventile entspannt werden. Der temperierte Bereich ist als Kupferbehälter mit Temperiermantel und isolierendem Deckel realisiert. Der Mantel wird von Wasser durchflossen. Um einen guten Wärmeübergang und eine homogene Temperaturverteilung sicherzustellen, ist im Kupferbehälter ein Ventilator platziert. Aus Sicherheitsgründen wird der Behälter außerdem mit temperierter Luft gespült. Die Behältergrößen wurden mithilfe der von Raharjo et al. [89] veröffentlichten Löslichkeitsisotherme von n-Butan in PDMS ausgelegt. Das genaue Vorgehen ist in der Bachelorarbeit von Mellerowicz [69] dargestellt. Die Volumina zwischen den Membranventilen wurden durch Ausliterung mit Stickstoff bestimmt. Das Volumen V_1 zwischen MV1 und MV2 beträgt $159,6 \pm 0,9$ ml, das Volumen V_2 zwischen MV2 und MV3 $32,58 \pm 0,24$ ml [69].



GF:	Gasflasche (n-Butan)		Regulier- und Absperrventil		Temperatursensor
B1:	Behälter		Drei-Wege-Ventil		Luftfilter
B2:	Probenbehälter		Membranventil		Probe
MV:	steuerbares Membranventil		Manometer		Ventilator
C1:	Vakuumpumpe		Drucksensor		

Abb. 5.1: Fließbild der Anlage zur Sorptionsmessung

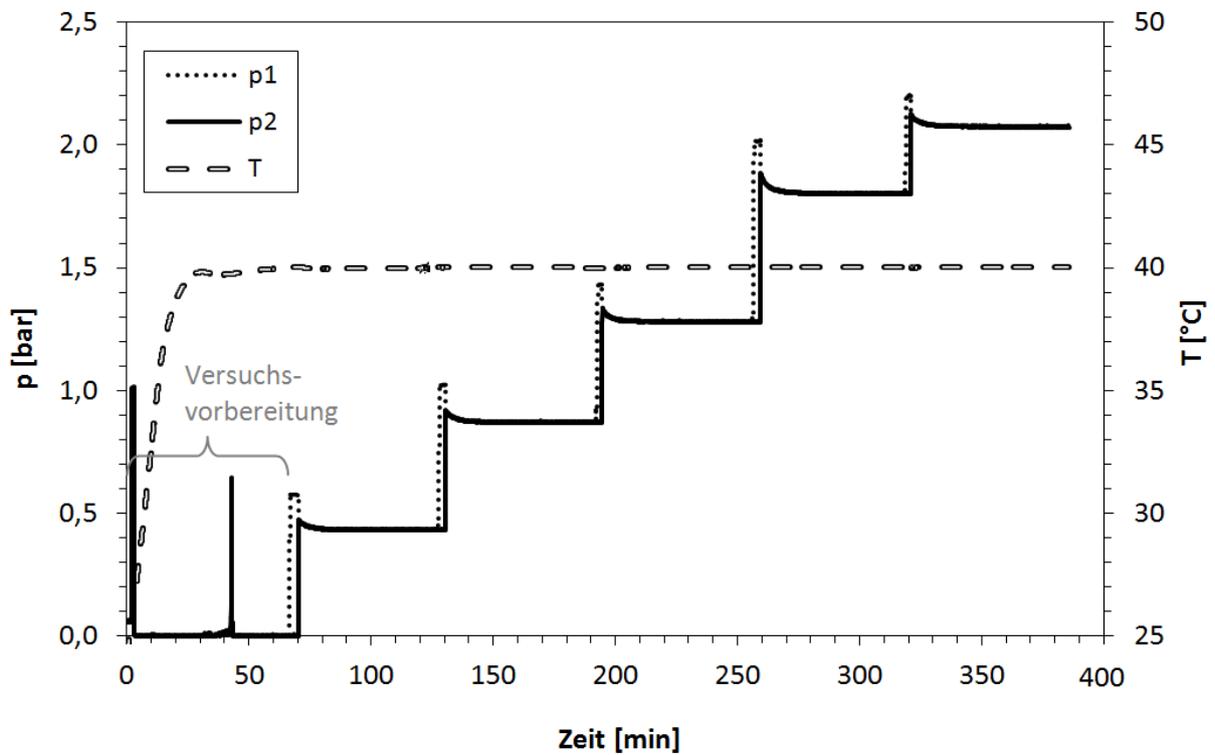


Abb. 5.2: Zeitliche Verläufe von Drücken und Temperatur während eines Butan Löslichkeitsversuchs bei 40°C

5.1.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Mit der Apparatur werden unter isothermen Bedingungen schrittweise Gleichgewichtspunkte bei steigenden Drücken aufgenommen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.2 die Druck- und Temperaturverläufe eines Versuches mit fünf Druckstufen dargestellt. Das System wird zunächst temperiert und evakuiert. Wenn eine konstante Temperatur erreicht ist, wird Ventil MV1 geöffnet, um Volumen V_1 zu befüllen, und danach wieder geschlossen. Ist der Druck in V_1 konstant, wird MV2 geöffnet. Das Gas strömt in Volumen V_2 und löst sich teilweise in der Probe. Es stellt sich in V_1 und V_2 ein konstanter Druck ein, der sich mit der gelösten Stoffmenge im Gleichgewicht befindet. Nachdem dieser erreicht ist, wird Ventil MV2 geschlossen und der nächste Gleichgewichtspunkt mit demselben Vorgehen angefahren.

Die Butan Beladung der Probe lässt sich über Massenerhaltung berechnen:

$$\rho_1 V_1 + \rho_2 (V_2 - V_{Pr}) + m_{B,Pr}(p_2) = \rho_{12} (V_1 + V_2 - V_{Pr}) + m_{B,Pr}(p_{12}). \quad (5.1)$$

mit

- p_1 : Druck vor der Überströmung in V_1
- p_2 : Druck vor der Überströmung in V_2
- p_{12} : Druck nach der Überströmung in V_1 und V_2
- ρ_1 : Dichte des Gases beim Druck p_1
- ρ_2 : Dichte des Gases beim Druck p_2
- ρ_{12} : Dichte des Gases beim Druck p_{12}
- $m_{B,Pr}(p)$: Masse des in der Probe gelösten Butans im Gleichgewicht mit p
- V_{Pr} : Volumen der Probe

Der Druck p_2 und die Masse $m_{B,Pr}(p_2)$ sind beim ersten Messpunkt des Versuches null. Für jeden weiteren entsprechen sie den Gleichgewichtswerten des vorher gemessenen Punktes. Die Beladung g im angesteuerten Gleichgewichtspunkt ergibt sich als Quotient der gelösten Masse und der eingewogenen Probenmasse m_{Pr} :

$$g = \frac{m_{B,Pr}(p_{12})}{m_{Pr}}$$

Bei der Berechnung der Gasdichten ρ_1 , ρ_2 , ρ_{12} ist das Realgasverhalten von Butan zu berücksichtigen. Unter Verwendung der Virialgleichung gilt:

$$\rho = \frac{M_B}{v_{B,m}} = \frac{M_B}{\frac{RT}{p} + B}$$

Darin ist M_B die Molare Masse Butans und B der zweite Virialkoeffizient gemäß Gleichung 3.72. Das Probenvolumen lässt sich aus der Probenmasse und Probendichte ρ_{Pr} berechnen.

$$V_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{\rho_{Pr}}$$

Bei einer Polymerprobe entspricht diese der Polymerdichte. Bei einer Mixed Matrix Probe berechnet sie sich gemäß Gleichung 4.9.

Wird bei der Auswertung die Änderung der Polymerdichte durch Quellung vernachlässigt, bleibt das Probenvolumen konstant und Gleichung 5.1 kann nach $m_{B,Pr}(p_{12})$ umgestellt werden.

$$m_{B,Pr}(p_{12}) = \rho_1 V_1 + \rho_2 (V_2 - V_{Pr}) + m_{B,Pr}(p_2) - \rho_{12} (V_1 + V_2 - V_{Pr})$$

Wird die Polymerquellung berücksichtigt, ist Gleichung 5.1 für $m_{B,Pr}(p_{12})$ implizit, da das Polymervolumen dann auch von der gelösten Butanmenge abhängt, s. Abschnitt 4.2.3. Die Berechnung von $m_{B,Pr}$ erfolgt in diesem Fall durch Nullstellenbestimmung. Die Berücksichtigung der Polymerquellung hat jedoch kaum Einfluss auf die berechnete Beladung, wie die Werte in Tabelle 5.2 veranschaulichen. Die mit Quellung berechneten Werte sind zwischen 0,2% und 1% höher als die ohne Quellung. Diese geringe Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass das durch Polymerquellung verdrängte Gasvolumen um einen Faktor 10^3 bis 10^4 kleiner ist als das Gesamtvolumen ($V_1 + V_2$) und daher vernachlässigbar. Eine Berücksichtigung des Realgasverhaltens ist jedoch unbedingt erforderlich, da ansonsten Abweichungen zwischen 5% und 10% auftreten können, siehe Tabelle 5.2.

	reales Gas ohne Quellung	reales Gas mit Quellung	ideales Gas ohne Quellung
p [bar]	g [mg/g]	g [mg/g]	g [mg/g]
0,43	20,68	20,72	19,72
0,87	45,52	45,70	42,92
1,28	72,96	73,39	68,08
1,80	117,53	118,52	107,73
2,08	147,11	148,55	133,98

Tab. 5.2: Nach drei verschiedenen Auswertemethoden berechnete Butan Beladung in PDMS bei 40°C

5.1.2.3 Einschränkungen der Messanlage

Die Messanlage wurde gezielt für die Ermittlung von Butanlöslichkeiten dimensioniert. Die Messung von Methanlöslichkeiten oder Adsorption an Aktivkohle ist mit der beschriebenen Methode zwar prinzipiell möglich, konnte aber mit dem realisierten Aufbau nicht durchgeführt werden. Die Beschränkung ergibt sich im Wesentlichen aus den verwendeten Drucksensoren, da für Methanlöslichkeiten höhere Drücke und für Adsorption eine höhere Auflösung benötigt wird.

5.1.2.4 Messgenauigkeit

Messunsicherheiten indirekt gemessener Größen

Bei der indirekten Messung einer Größe F , die von mehreren Einflussgrößen x_1, x_2, \dots, x_n abhängt, setzt sich die Messunsicherheit aus den Unsicherheiten der einzelnen Einflussgrößen zusammen. Dabei können sowohl zufällige als auch systematische Fehler auftreten. Zu den systematischen Messfehlern gehören Fehler in der Versuchsdurchführung, Vernachlässigung unbekannter Einflussgrößen oder Abweichungen der tatsächlichen Messbedingungen von den beabsichtigten Messbedingungen [58, 40]. Den zufälligen Fehler einer Messung macht die zufällige Streuung der Messgröße um den tatsächlichen Wert aus. Der gesamte zufällige Fehler einer indirekt gemessenen Größe kann mithilfe der Gesetze der Fehlerfortpflanzung aus den zufälligen Fehlern der Einflussgrößen berechnet werden [58]:

- Für den maximalen Fehler der indirekt gemessenen Größe $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ gilt [58, 40]

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (5.2)$$

Darin ist $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ die partielle Ableitung der Zielgröße F nach der Einflussgröße x_i und Δx_i deren maximaler Fehler. Dieser kann zum Beispiel den Fehlergrenzen des Messgerätes entnommen oder sinnvoll abgeschätzt werden [58]. Der maximale Fehler ΔF stellt damit den schlimmsten und gleichzeitig unwahrscheinlichen Fall da, dass die maximalen Abweichungen aller Einflussgrößen gleichzeitig auftreten.

- Für den mittleren Fehler einer indirekt gemessenen Größe bzw. deren Standardabweichung gilt nach dem quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss [58, 40]:

$$\sigma_F = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2} \quad (5.3)$$

Darin ist σ_x die Standardabweichung der Einflussgröße x . Gleichung 5.3 gilt, wenn die Messgrößen untereinander nicht korrelieren [40], wovon in dieser Arbeit ausgegangen wird. Die Standardabweichung kann aus mehrfacher Messung der Größe bestimmt werden. Für die absolute Standardabweichung einer Messdatenmenge gilt [33]

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})^2}. \quad (5.4)$$

Darin ist N die Anzahl der Messungen und \bar{x} der Mittelwert der Messgröße x . Unter der Voraussetzung, dass es sich bei x um eine normalverteilte Messgröße handelt, ist es möglich, die Standardabweichung und den maximalen Fehler ineinander umzurechnen. Denn für eine um den Mittelwert \bar{x} normalverteilte Größe x gilt [33]

- Im Intervall $\pm\sigma$ liegen 68% aller Messwerte x_i
- Im Intervall $\pm 2\sigma$ liegen 95% aller Messwerte x_i
- Im Intervall $\pm 3\sigma$ liegen 99% aller Messwerte x_i

und daher

$$\sigma_x \approx \frac{\Delta x}{3}. \quad (5.5)$$

Die angegebenen Intervalle werden Konfidenzintervalle genannt und die zum Konfidenzintervall genannte Prozentzahl statistische Sicherheit P [58].

- Wird eine Größe mehrfach gemessen und ein Mittelwert aus den Einzelmessungen gebildet, so ist die Unsicherheit des Mittelwertes geringer als die Unsicherheit einer Einzelmessung. Die Standardabweichung des Mittelwertes \bar{x} aus n Einzelmessungen kann folgendermaßen berechnet werden [58]:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{t}{\sqrt{n}} \sigma_x \quad (5.6)$$

Darin ist σ_x die Standardabweichung einer Einzelmessung der Größe x und t ein Parameter, der von der Anzahl der Messungen n und von der statistischen Sicherheit P abhängt. In Tabelle 5.3 sind einige Werte von t gemäß [58] zusammengestellt.

n	1	2	3	4	5	10	20	50
t (P = 68%)	1,84	1,32	1,20	1,15	1,11	1,06	1,03	1,01
t (P = 95%)	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,23	2,09	2,01

Tab. 5.3: Parameter zur Berechnung der Unsicherheit eines Mittelwertes aus mehreren Einzelmessungen

Anwendung der Fehlerfortpflanzungsgesetze

Die Messgenauigkeit der Sorptionsmessungen wird mithilfe der oben beschriebenen Fehlerfortpflanzungsgesetze berechnet. Die Auswertung und Fehlerberechnung erfolgte mit konstantem Probenvolumen. Die Beladung wird dabei indirekt über folgende Größen bestimmt:

$$p_1, p_2, p_{1,2}, T, m_P, V_1, V_2, \rho_P$$

Während die Größen $p_1, p_2, p_{1,2}, T$ und m_P zufälligen Fehlern unterliegen, machen sich Fehler von V_1, V_2 und ρ_P als systematische Fehler bemerkbar, welche die Messwerte verschieben. Zur Beurteilung der Messgenauigkeit werden drei Fehler betrachtet:

1. Standardabweichung der Beladung aufgrund zufälliger Messfehler

$$\sigma_g = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2}$$

Darin sind x_i die Messgrößen p_1 , p_2 , T , m_P und die Beladung g des vorigen Messpunktes, da diese Größen mit zufälligen Fehlern behaftet sind.

2. Standardabweichung der Butanaktivität aufgrund zufälliger Messfehler

In den meisten Diagrammen ist die Beladung nicht über dem Gleichgewichtsdruck, sondern über der Gleichgewichtsaktivität aufgetragen, s. Gleichung 3.14. Die Standardabweichung von a berechnet sich als

$$\sigma_a = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2}$$

Darin sind x_i die Messgrößen p_{12} und T .

3. Maximaler Shift der Beladung aufgrund systematischer Fehler durch Volumen- und Dichtebestimmung

$$\Delta g = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial g}{\partial x_i} \Delta x_i \right|$$

Darin sind x_i die Messgrößen V_1 , V_2 , ρ_P .

Die in dieser Arbeit an den Messwerten eingezeichneten Fehlerbalken setzen sich folgendermaßen zusammen:

- Fehler der Beladung = $2\sigma_g + \Delta g$
- Fehler der Aktivität = $2\sigma_a$

Die partiellen Ableitungen werden als Differenzenquotient mit einer relativen Schrittweite von 0,02% berechnet. Die berücksichtigten Ungenauigkeiten der Messgrößen sind in Tabelle 5.4 angegeben. Dabei wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass die zufälligen Schwankungen der Messgrößen normal verteilt sind und die Standardabweichung einem Drittel des maximalen Fehlers entspricht (s. Gleichung 5.5). Die zufällige Streuung der Temperatur musste abgeschätzt werden, da die Temperaturmessung nur an einer Stelle im temperierten Bereich erfolgt und eventuelle Temperaturunterschiede im System nicht erfasst werden.

Größe	maximaler Fehler (\pm)	Standardabweichung (\pm)	Quelle
x_i	Δx_i	σ_{abs,x_i}	
p	4 mbar	$\Delta p_F/3$	Herstellerangabe
m_{Pr}	2 mg	$\Delta m_{Pr}/3$	Ablesegenauigkeit
T	1 K	$\Delta T/3$	abgeschätzte Temperiergenauigkeit
V_1	0,9 ml	--	exp. Bestimmung
V_2	0,24 ml	--	exp. Bestimmung
ρ_p	0,001 g/ml	--	Angabe des HZG

Tab. 5.4: In der Fehlerfortpflanzung berücksichtigte Messfehler

5.2 Gaslöslichkeiten in PDMS und POMS

5.2.1 Butan

Abbildung 5.3 und 5.4 stellt die Butanbeladung g in PDMS und POMS in Abhängigkeit des Druckes bei verschiedenen Temperaturen dar. Es zeigt sich eine hohe Löslichkeit mit konvexem Verlauf der Isothermen. Dieselben Messwerte sind in Abbildung 5.5 über der Aktivität aufgetragen, so dass sich ein temperaturunabhängiger Verlauf ergibt. Es ist zu erkennen, dass die Abhängigkeit der Butanbeladung von der Butanaktivität in PDMS und POMS identisch ist und auch exakt mit den Literaturdaten von Raharjo et al.[89] übereinstimmt¹. An den Messwerten für PDMS, die mit der oben beschriebenen Anlage aufgenommen wurden, sind die in Abschnitt 5.1.2.4 erläuterten Fehlerbalken eingezeichnet. Die vertikalen Fehlerbalken sind so gering, dass sie hinter den Symbolen der Datenpunkte kaum zu erkennen sind. Die horizontalen Fehlerbalken sind in Abbildung 5.5 insbesondere bei hohen Drücken deutlich größer. Diese Unsicherheit in der Aktivitätsbestimmung geht im Wesentlichen auf die Unsicherheit der Temperatureinstellung zurück.

Die Messwerte können mit der in Abschnitt 3.2 vorgestellte Flory-Huggins Gleichung (s. Gleichung 3.13) beschrieben werden. Für die Butanisotherme ergibt sich dann:

$$\ln(a_B) = \ln(\varphi_B) + (1 - \varphi_B) + \chi(1 - \varphi_B)^2$$

Zu jedem Messpunkt wurde der Volumenanteil φ_B gemäß Gleichung 3.15 und 4.2 ermittelt und der Parameter χ für beide Polymere unter Minimierung der Fehlerquadrate angepasst.

¹Die von Raharjo et al. [89] in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{P,0}$ angegebenen Werte wurden mit der dort angegebenen Polymerdichte $0,98 \text{ g/cm}^3$ umgerechnet.

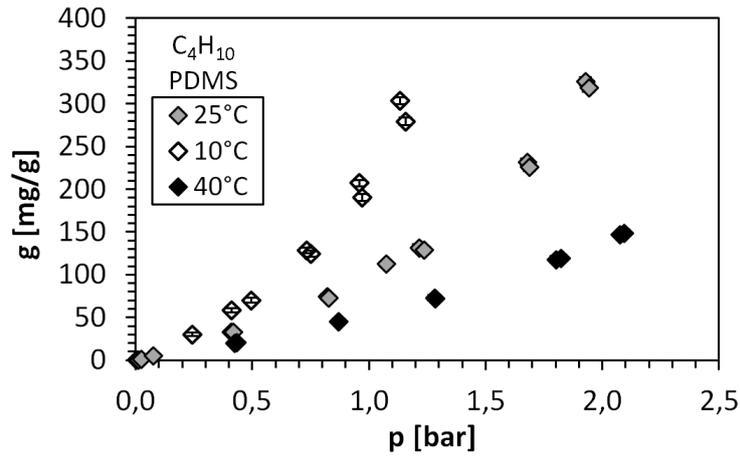


Abb. 5.3: Gemessene Butan Löslichkeit in PDMS (TUB)

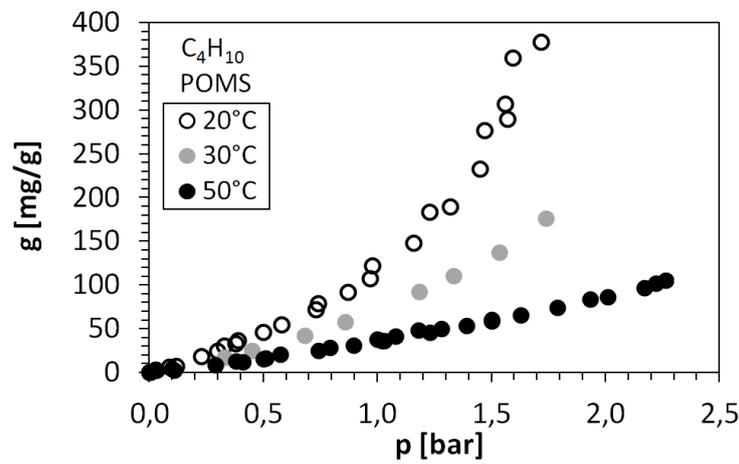


Abb. 5.4: Gemessene Butan Löslichkeit in POMS (HZG)

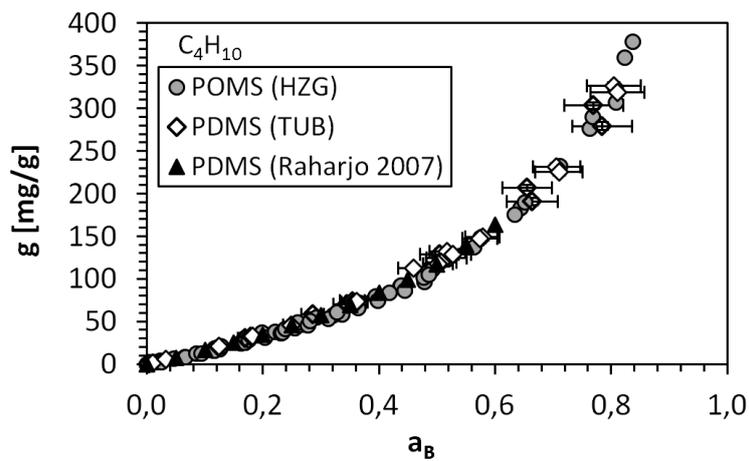


Abb. 5.5: Gemessene Butan Löslichkeiten in PDMS und POMS als Funktion der Aktivität und Vergleich mit Literaturdaten (Raharjo et al. [89])

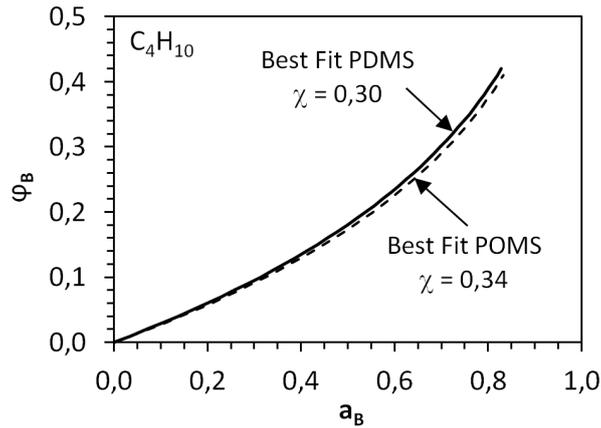


Abb. 5.6: Mit angepasster Flory Huggins Gleichung berechnete Butanbeladung

Die optimalen Parameter lauten:

$$\chi_{PDMS} = 0,30$$

$$\chi_{POMS} = 0,34$$

Diese leicht unterschiedlichen Werte kommen nicht nur durch Messwertstreuung zustande, sondern auch dadurch, dass die Dichten der ungequollenen Polymere verschieden sind (vgl. Abschnitt 4.2.2), was sich auf den berechneten Volumenanteil φ_B auswirkt. Abbildung 5.6 verdeutlicht jedoch, dass dieser Unterschied minimal ist.

Aus den Volumenanteilen lassen sich mit Gleichung 3.16 und 4.2 die gelösten Konzentrationen berechnen. Abbildung 5.7 zeigt die berechneten und gemessenen Konzentrationen als Funktion der Aktivität in arithmetischer und logarithmischer Darstellung. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte auch im Bereich niedriger Aktivitäten sehr gut mit der angepassten Isothermengleichung übereinstimmen und einen linearen Verlauf zeigen. Bei hohen Aktivitäten steigen die mit der Flory-Huggins Gleichung berechneten Löslichkeiten sehr stark an. Dieser Verlauf kann mit den vorliegenden Messdaten aber nur bis zu einer Butanaktivität $a_B = 0,83$ bestätigt werden. Aufgrund des Wertebereichs der Messungen ergibt sich folgender Gültigkeitsbereich der Anpassung:

$$0,001 < a_B < 0,83$$

5.2.2 Methan

Die Methanlöslichkeit wurde in beiden Polymeren bei denselben Temperaturen gemessen wie die Butanlöslichkeit. Die Messwerte sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 dargestellt. Auf der primären Ordinate ist jeweils die Beladung g in [mg/g] aufgetragen und auf

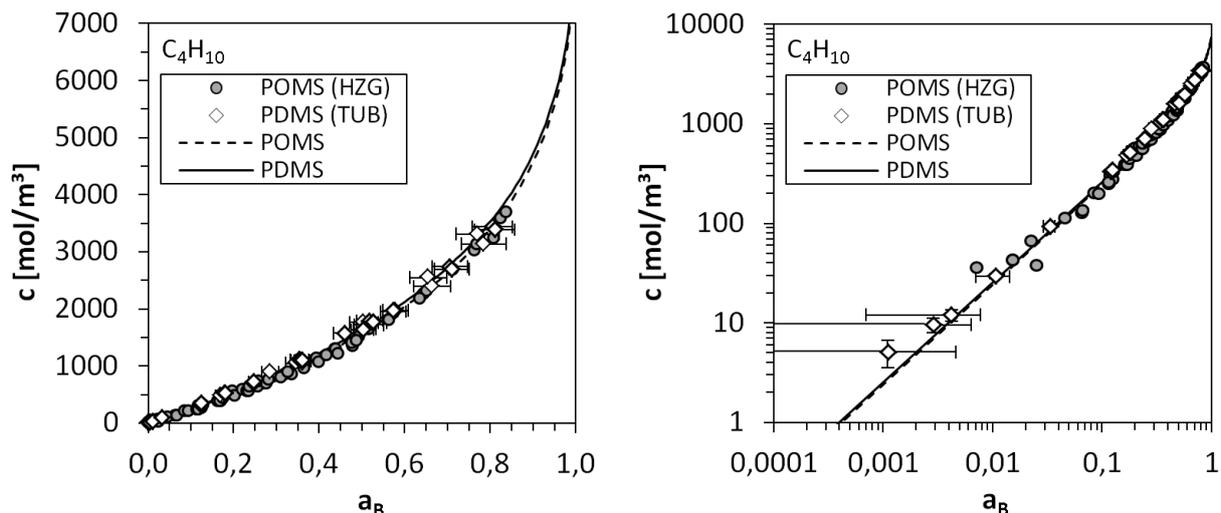


Abb. 5.7: Butanlöslichkeit, Messwerte und Anpassung

der sekundären die gelöste Konzentration c in $[\text{mol}/\text{m}^3]$.² Bei beiden Polymeren ist die gelöste Konzentration linear von der Fugazität abhängig. Die Verläufe können durch die in Abschnitt 3.2 vorgestellten Gleichungen 3.11 und 3.12 für geringe Löslichkeit beschrieben werden. Für die Löslichkeit von Methan gilt damit

$$c_M = S_{MP} f_M$$

$$S_{MB} = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right)$$

Die Anpassung der Parameter S_0 und ΔH_S wurde unter der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate durchgeführt. Die optimalen Werte lauten

$$S_{0,POMS} = 0,970 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ bar})$$

$$\Delta H_{s,POMS} = -6730 \text{ J/mol}$$

$$S_{0,PDMS} = 1,623 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ bar})$$

$$\Delta H_{s,PDMS} = -6221 \text{ J/mol}$$

In Abbildung 5.8 und 5.9 sind die angepassten Funktionen ebenfalls eingezeichnet. Es wird deutlich, dass sich in POMS weniger Methan löst als in PDMS. Zum direkten Vergleich sind in Abbildung 5.10 Methanlöslichkeiten dargestellt, die mit den angepassten Funktionen für dieselben Temperaturen berechnet wurden. Die im POMS gelöste Methanmenge beträgt jeweils nur ca. drei Viertel des bei gleicher Fugazität in PDMS gelösten Methans. Abbildung 5.10 zeigt außerdem, dass die für das PDMS Dehesive 944 gemessenen Methanlöslichkeiten von denen abweichen, die Raharjo et al. [89] für das PDMS Dehesive 940 ermittelten, obwohl die Butanlöslichkeiten identisch sind (vgl. Abbildung 5.5).

²Da im Fall reiner Methansorption keine Polymerquellung auftritt sind diese Werte proportional zueinander. Bei Butan- und Gemischsorption ist dies nicht der Fall

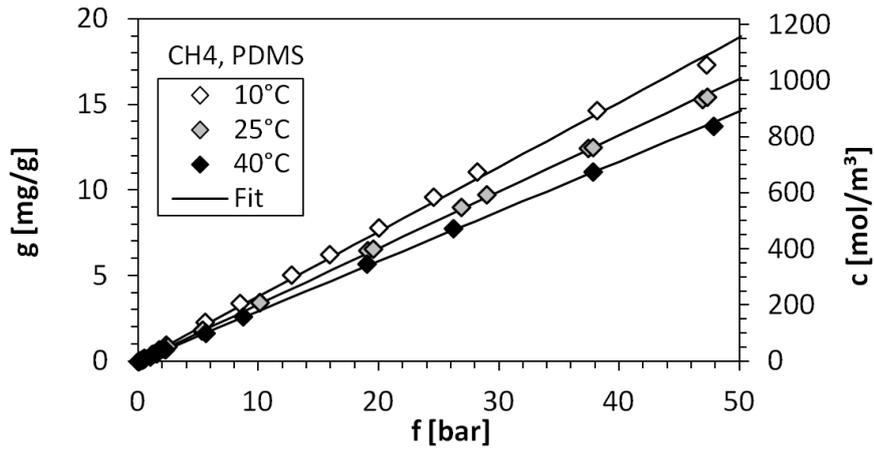


Abb. 5.8: Methan Löslichkeit in PDMS, Messwerte (INC) und Anpassung

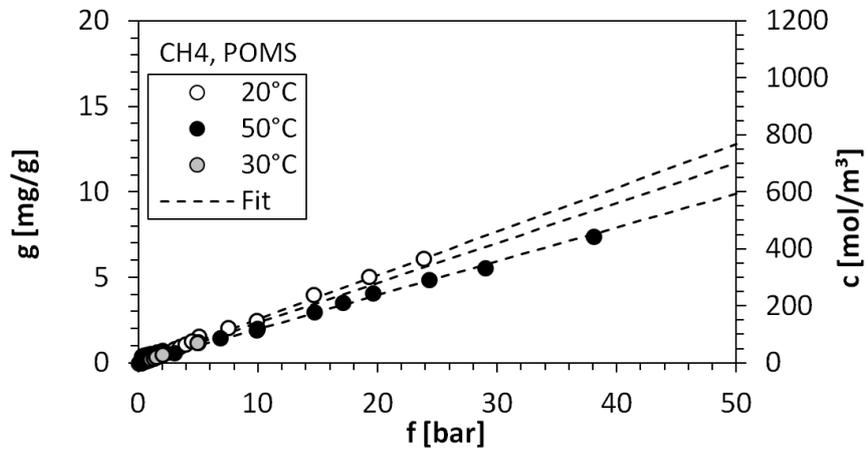


Abb. 5.9: Methan Löslichkeit in POMS, Messwerte (HZG) und Anpassung

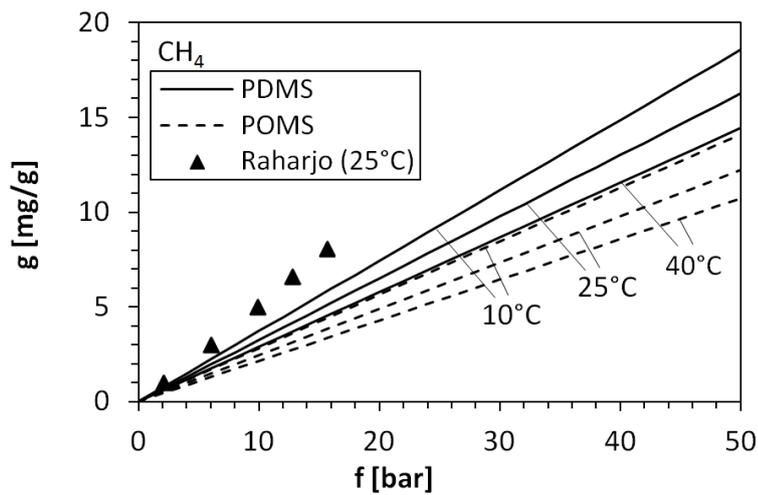


Abb. 5.10: Vergleich der Methan Löslichkeit in PDMS und POMS und mit Literaturdaten [89]

5.2.3 Gemische

Die Löslichkeitsgleichgewichte der binären Mischungen werden mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode formuliert. Demnach wird die Löslichkeit von Methan durch das vorhandene Butan erhöht und die gesamte Methanlöslichkeit lässt sich über Gleichung 3.17 beschreiben:

$$\ln S_{M,ges} = \varphi_P \ln S_{M,P} + \varphi_B \ln S_{M,B} \quad (3.17)$$

Die Berechnung erfolgt unter Verwendung der angepassten Löslichkeitsisothermen von Methan im Polymer ($S_{M,P}$), der von Raharjo et al.[89] genannten Methanlöslichkeit in Butan ($S_{M,B}$) und Gleichungen 3.15 und 4.2 zur Berechnung des Volumenanteils (φ_B). Abbildung 5.11 zeigt, dass die Konzentration gelösten Methans durch Butan deutlich erhöht werden kann. Zum Beispiel lösen sich bei 25°C und einer Methanfugazität von 20 bar 399 mol/m³ reinen Methans in PDMS. Bei einem Gemisch aus Methan und Butan, mit 10% Butan ($y_B = 0,1$) lösen sich bei gleicher Methanfugazität bereits 502 mol/m³. Je mehr Butan vorhanden ist, desto stärker wird die Methanlöslichkeit erhöht. Die Abhängigkeit ist so ausgeprägt, dass die gelöste Konzentration bei hohen Butananteilen sogar eine konvexe Abhängigkeit von der Fugazität zeigt, wie sie auch die Butanisotherme aufweist.

Mit den genannten Gleichungen ist es möglich einen Trennfaktor bzw. eine Löslichkeitselektivität der Polymere anzugeben. Diese wird analog zur Selektivität einer Gemischadsorption [29] formuliert, wobei in Konsistenz zu Gleichung 3.11 anstelle der Partialdrücke Fugazitäten eingesetzt werden:

$$\alpha_S = \frac{c_B}{f_B} \cdot \frac{f_M}{c_M} \quad (5.7)$$

Die Löslichkeitsselektivität ist nur von der Butanaktivität a_B und der Temperatur abhängig. Abbildung 5.12 zeigt die berechneten Selektivitäten bei 10°C, 25°C und 40 °C. Die Werte variieren zwischen 40 und 130, steigen mit der Butanaktivität und sinken mit der Temperatur. Die Aktivitätsabhängigkeit ist mit der konvexen Form der Butanisotherme zu begründen, deren Steigung bei geringen Aktivitäten deutlich kleiner und bei hohen deutlich größer ist als die der Methanisotherme. Die Temperaturabhängigkeit beruht darauf, dass die Butanlöslichkeit stärker temperaturabhängig ist als die Methanlöslichkeit. Die Werte von POMS liegen höher als die des PDMS, was dadurch zustande kommt, dass die Methanlöslichkeit in POMS geringer ist.

5.3 Adsorption an der Aktivkohle

5.3.1 Butan und Methan als Einzelgase

In den Abbildungen 5.13 bis 5.18 sind die Messwerte der Einzelgasadsorptionsisothermen für beide Aktivkohlen dargestellt (AK 050 in Abbildung 5.13 bis 5.15, AK 877 in Abbildung

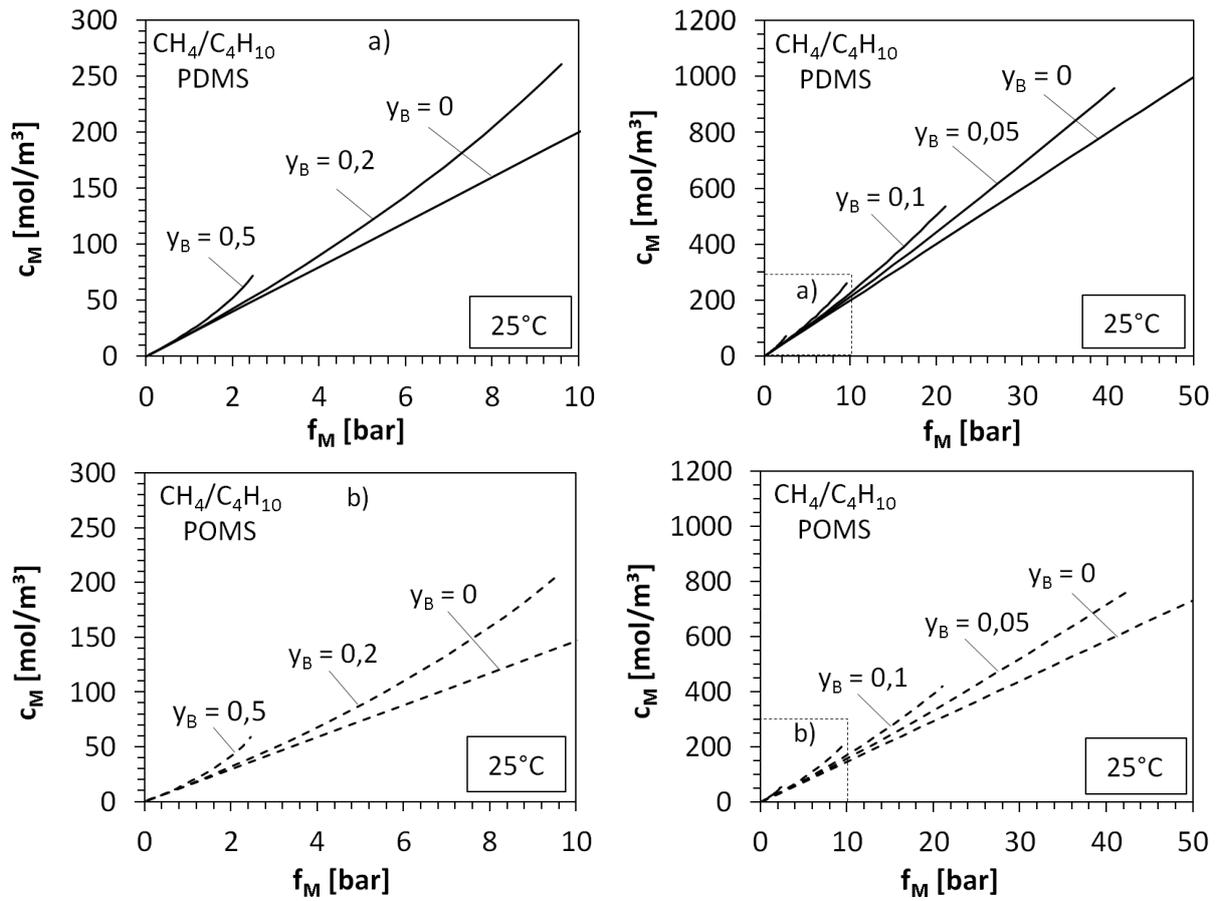


Abb. 5.11: Berechnete Methanlöslichkeit in PDMS und POMS unter Einfluss von Butan

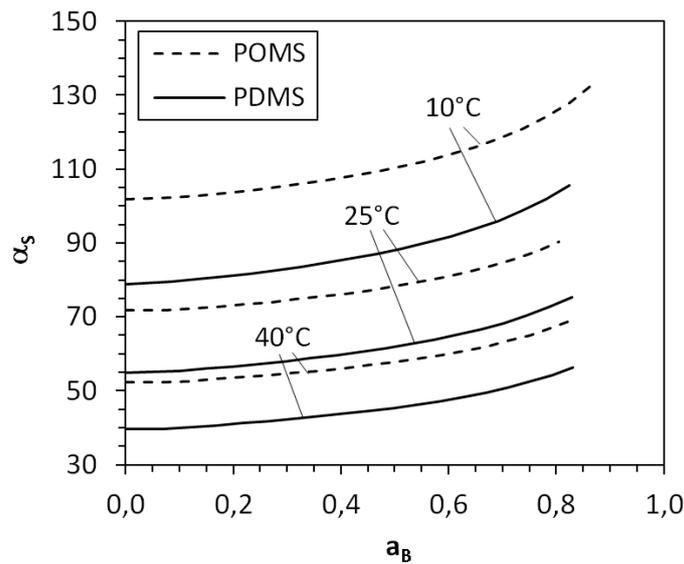


Abb. 5.12: Löslichkeitsselektivität von PDMS und POMS

5.16 bis 5.18). Alle Isothermen zeigen im Bereich unterer Drücke die höchste Steigung und nähern sich mit steigendem Druck einem konstanten Wert an. Dieser Verlauf ist für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an mikroporösem Kohlenstoff charakteristisch [29]. Die Butanisothermen verlaufen dabei im niedrigen Druckbereich noch steiler als die Methanisothermen.

Alle Isothermen können sehr gut mit dem Toth Modell beschrieben werden, das in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde. Für die adsorbierte Konzentration q gilt demnach:

$$q = q_{max} \frac{b p}{[1 + (b p)^t]^{(1/t)}} \quad (3.2)$$

mit

$$b = b_0 \exp \left[\frac{Q}{RT} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (3.3)$$

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.4)$$

$$q_{max} = q_{max,0} \exp \left[\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (3.5)$$

Die Parameter b_0 , Q , t_0 , α , $q_{max,0}$ und χ wurden an die Messwerte durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate angepasst. Als Referenztemperatur wurde für beide Aktivkohlen $T_0 = 313,15$ K verwendet. Die angepassten Parameter sind in Tabelle 5.5 angegeben. Die berechneten Verläufe sind als durchgezogene Linien in den Abbildungen eingetragen.

	Gas	b_0 [1/bar]	Q J/mol	t_0	α	χ	$q_{max,0}$ [mol/m ³]
AK 050	Butan	2749	58810	0,302	0,219	0	6647
	Methan	0,121	17270	0,690	0	0,332	7929
AK 877	Butan	12691	51950	0,302	0,065	0	4159
	Methan	0,172	22190	0,566	0,358	0,3018	7910

Tab. 5.5: Parameter der Sorptionsisothermen an Aktivkohle, Gleichung 3.2

5.3.2 Gemische

Die Gemischgasadsorption wird unter Verwendung der Einzelgasisothermen mit der Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) berechnet, die in Abschnitt 3.1 erläutert ist. In den Abbildungen 5.19 bis 5.21 sind einige Ergebnisse für die Gemischadsorption an AK 050 gezeigt. Abbildung 5.19 stellt die Abhängigkeit der adsorbierten Konzentration q beider Gase als Funktion des Butananteils in der Gasphase dar. Der Gasdruck ist als Scharparameter gewählt, die Temperatur beträgt konstant 25°C. Abbildung 5.20

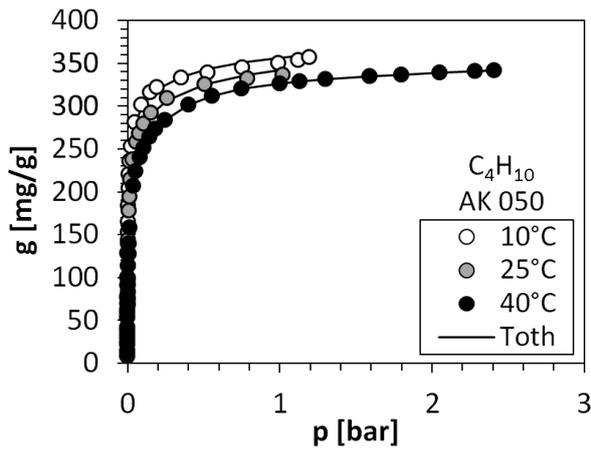


Abb. 5.13: Butanadsorption an AK 050

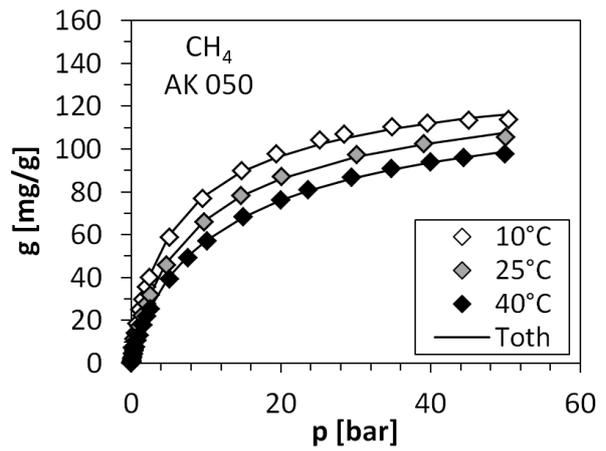


Abb. 5.14: Methanadsorption an AK 050

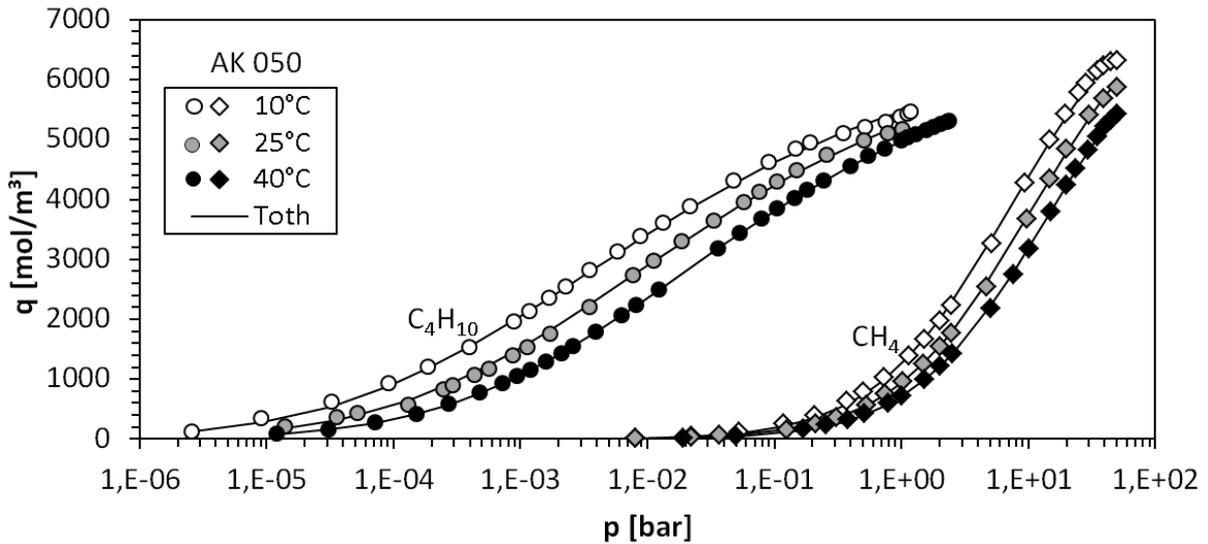


Abb. 5.15: Butan- und Methanadsorption an AK 050 (Einzelgasadsorption)

5 Vermessung und Beschreibung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens

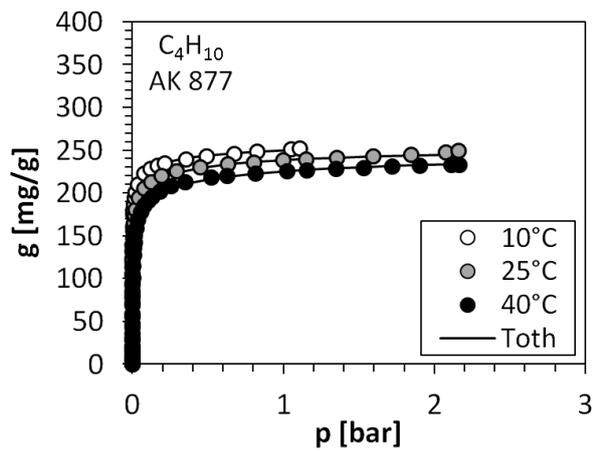


Abb. 5.16: Butanadsorption an AK 877

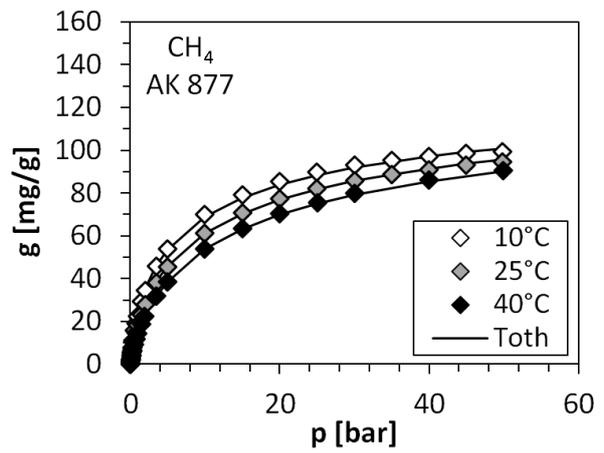


Abb. 5.17: Methanadsorption an AK 877

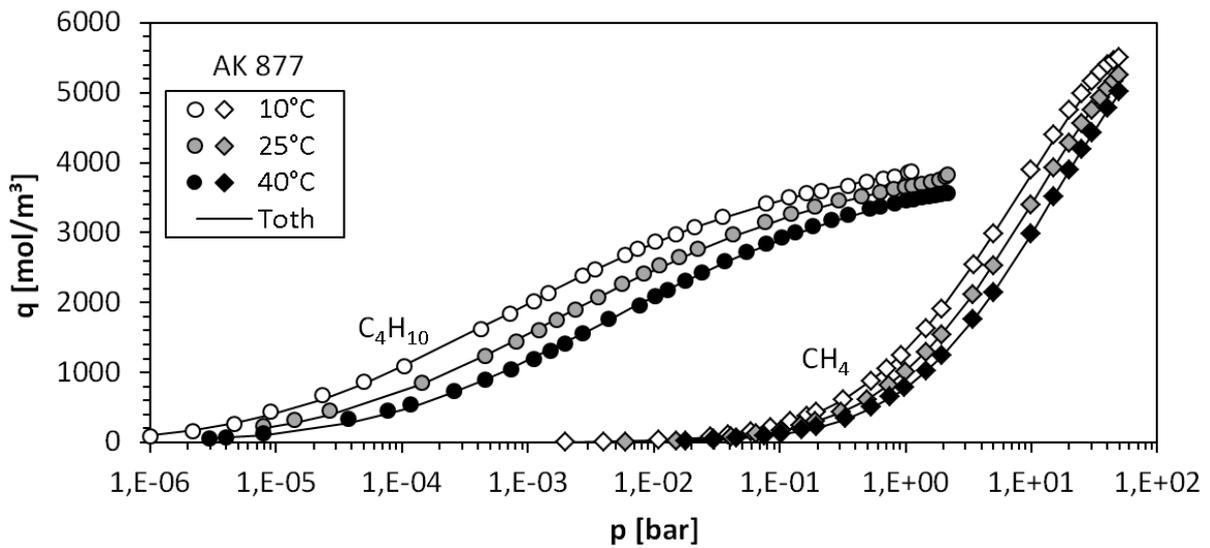


Abb. 5.18: Butan- und Methanadsorption an AK 877

stellt die dazu korrespondierende Zusammensetzung der Adsorbatphase dar. Es ist zu erkennen, dass die Adsorption stark butanselektiv ist. Schon geringe Butanmengen im Gasgemisch verringern die Methanadsorption drastisch. Bei einem Gasdruck von 5 bar beträgt zum Beispiel bei einem Butananteil von $y_B = 0,001$ die adsorbierte Methanmenge nur noch 1167 mol/m^3 und damit 43% der Menge, die bei demselben Druck im Falle reiner Methanadsorption adsorbiert wird (2705 mol/m^3). Das Adsorbat besteht an diesem Punkt schon zu 63% aus Butan. Bei einem Stoffmengenanteil von $y_B = 0,01$ in der Gasphase werden nur noch 421 mol/m^3 adsorbiert und das Adsorbat besteht zu 90% aus Butan. Die Berechnung einer Sorptionsselektivität gemäß [29] und analog zu Gleichung 5.7

$$\alpha_S = \frac{q_B}{f_B} \cdot \frac{f_M}{q_M}$$

liefert das in Abbildung 5.21 gezeigte Ergebnis. Wie die Löslichkeitsselektivitäten der Polymere (s. Abbildung 5.12) zeigt auch die Adsorptionsselektivität eine Zunahme mit sinkender Temperatur. Allerdings nimmt die Selektivität hier mit steigender Butanaktivität ab, was auf die konkave Form der Isothermen zurückzuführen ist. Die Werte der Adsorptionsselektivität bewegen sich im Bereich 200 bis 3000.

Abbildungen 5.22 bis 5.24 zeigen die Ergebnisse analoger Berechnungen für AK 877. Sie sind denen der AK 050 sehr ähnlich. Auch hier ist eine starke Verdrängung des Methans durch Butan zu beobachten, wobei die adsorbierten Mengen etwas geringer sind als bei AK 050. Dies ist darauf zurückzuführen, dass AK 877 in den Einzelgasexperimenten eine etwas geringere Butankapazität zeigte als AK 050. Auch die Sorptionsselektivität von AK 877 fällt im Vergleich zu AK 050 etwas kleiner aus. Zum Beispiel ergibt sich bei $a_B = 0,8$ und 40°C für AK 877 eine Sorptionsselektivität von 110 und für AK 050 von 200.

Mit beiden Aktivkohlen wurde am INC Leipzig je ein Experiment zur Ermittlung eines Gemischgasgleichgewichtes durchgeführt. Dabei wurden Gasdruck, Temperatur und Gaszusammensetzung vorgegeben und die adsorbierten Mengen und die Adsorbatzusammensetzung gemessen. Tabelle 5.6 stellt die experimentellen Ergebnisse und die bei äquivalenten Vorgaben mit der IAST berechneten Werte da. Die berechneten Ergebnisse stimmen im Fall von AK877 sehr gut mit den Messwerten überein. Die relative Abweichung beträgt für die Adsorbatzusammensetzung weniger als 1% und für die adsorbierte Menge 2%. Im Fall von AK 050 sind die Abweichungen etwas höher und betragen für die Adsorbatzusammensetzung 3% und für die adsorbierte Menge 13%. Insgesamt geben die berechneten Werte die Messergebnisse mit guter Genauigkeit wieder, so dass die Verwendung der IAST für die Gemischadsorption ein gerechtfertigter Ansatz ist.

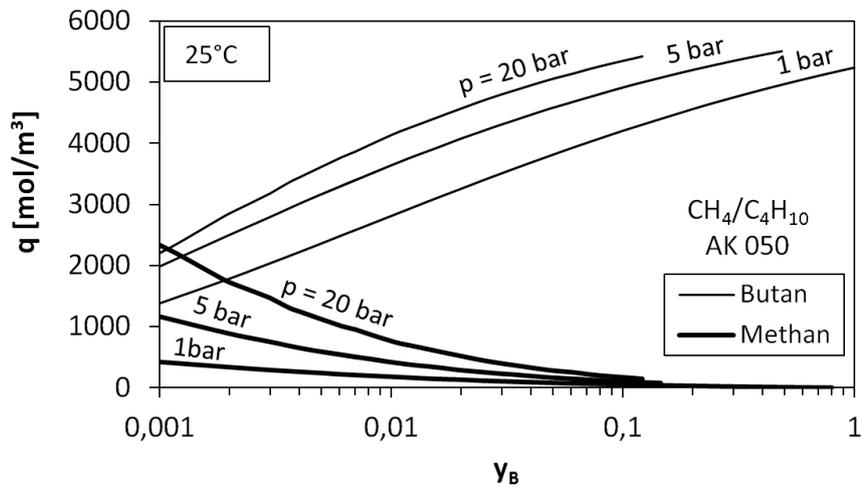


Abb. 5.19: Berechnete Gemischbelastung an AK 050

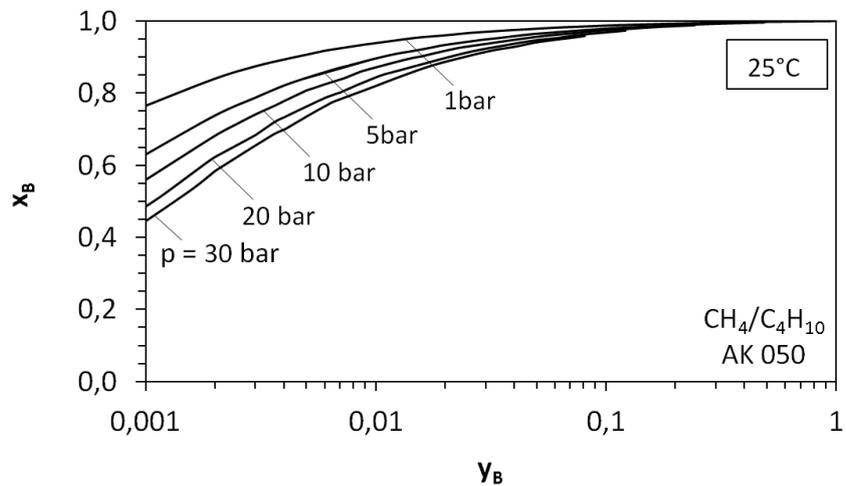


Abb. 5.20: Berechneter Butananteil in der Adsorbatphase an AK 050

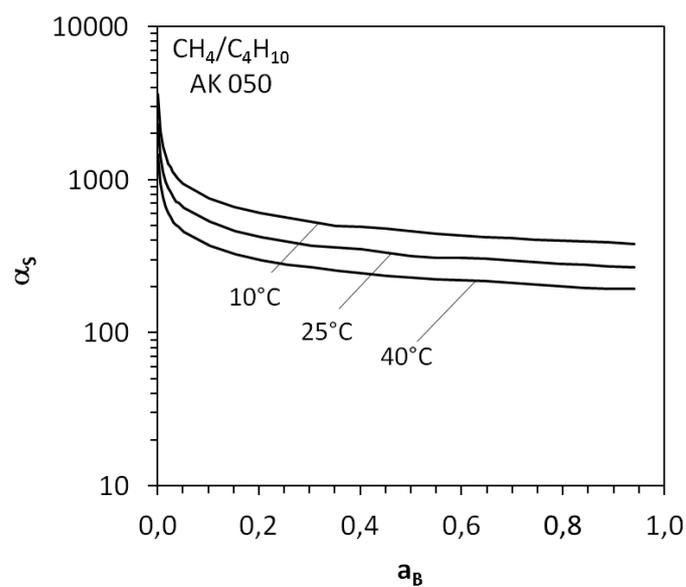


Abb. 5.21: Berechnete Adsorptionsselektivität von AK 050

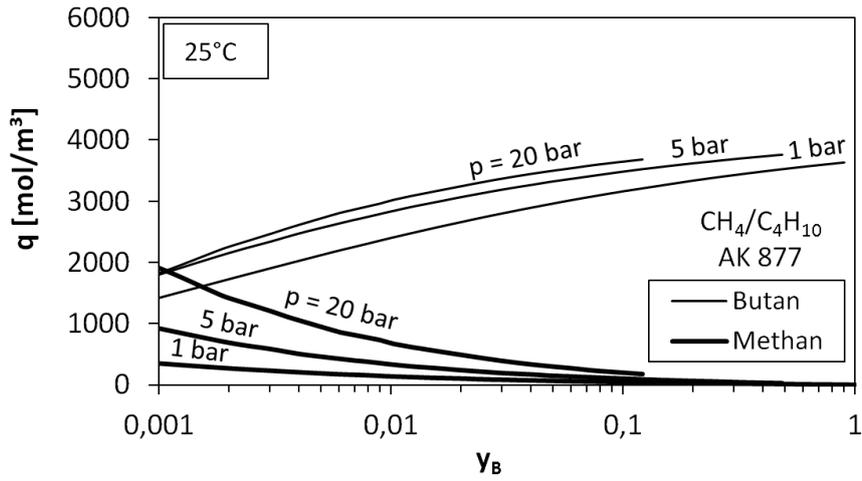


Abb. 5.22: Berechnete Gemischbeladung an AK 877

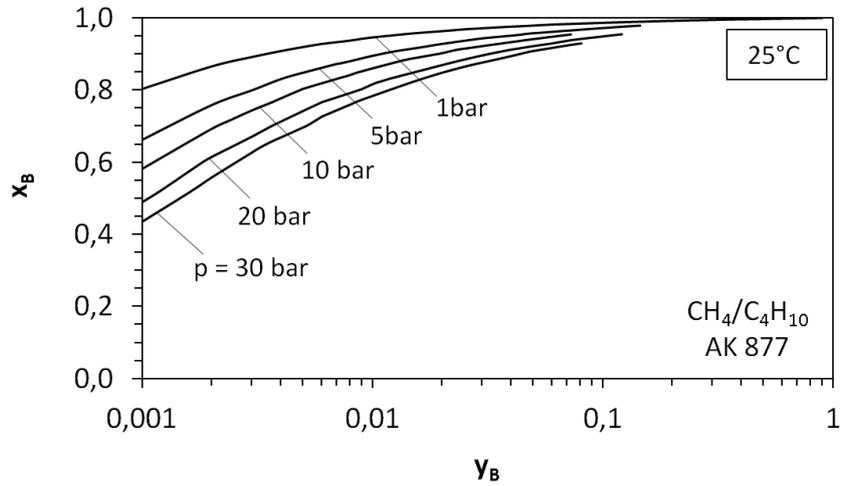


Abb. 5.23: Berechneter Butananteil in der Adsorbatphase an AK 877

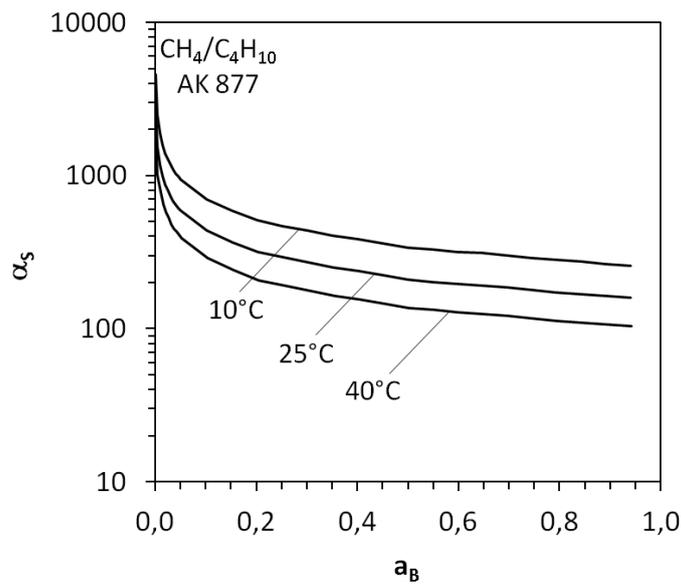


Abb. 5.24: Berechnete Adsorptionsselektivität von AK 877

		Vorgaben			Ergebnisse				
		p	T	y_B	x_B	x_M	q_B	q_M	q_{tot}
		[bar]	[°C]	[-]	[-]	[-]	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
AK 050	Messung:	0,529	25	0,06	0,987	0,013	3112	41	3153
	IAST:	0,529	25	0,06	0,985	0,015	3570	54	3570
AK 877	Messung:	0,988	25	0,045	0,971	0,029	2968	88	3056
	IAST:	0,988	25	0,045	0,977	0,023	2925	70	2995

Tab. 5.6: Vergleich zwischen der am INC gemessenen Gemischgasadsorption mit der nach IAST berechneten Werten

5.4 Gaslöslichkeiten in Mixed Matrix Filmen

Die Sorptionseigenschaften eines Mixed Matrix Films setzen sich aus denen des Polymers und des Füllstoffs zusammen. Wenn die Eigenschaften der einzelnen Phasen erhalten bleiben und sich nicht gegenseitig beeinflussen, ergibt sich die Beladung der Mixed Matrix Schicht additiv zu:

$$g_{MMM} = (1 - \xi_d) g_P + \xi_d g_{AK} \quad (5.8)$$

Darin ist g_P die Beladung des Polymers, g_{AK} die Beladung der Aktivkohle und ξ_d der Massenanteil der dispersen Phase. Dieser Zusammenhang ist jedoch für die untersuchten PDMS/AK Mixed Matrix Filme nicht erfüllt. In Abbildungen 5.25 bis 5.27 sind die Messergebnisse der Sorptionsmessungen von Methan bei 25°C dargestellt und mit den nach Gleichung 5.8 berechneten Ergebnissen verglichen. Zur besseren Einordnung der Werte sind ebenfalls die Löslichkeit in PDMS und die Adsorption an der Aktivkohle eingezeichnet, die für beide einzelne Phasen bestimmt wurden (s. Abschnitt 5.2 und 5.3). In Abbildung 5.25 ist zu erkennen, dass die gemessene Methanlöslichkeit der Mixed Matrix Schicht deutlich unter den mit Gleichung 5.8 berechneten Werten liegt. Diese reduzierte Sorption legt die Vermutung nahe, dass die Aktivkohle in der Mixed Matrix Membran eine verminderte Kapazität aufweist. Eine solche Reduzierung könnte durch Porenverblockung zu Stande kommen. Unter der Voraussetzung, dass die Beladung des Polymers in der MMM unverändert bleibt, ist es möglich die Beladung der Aktivkohle in der MMM durch Umstellen von Gleichung 5.8 zu berechnen:

$$g_{AK,MMM} = (g_{MMM} - (1 - \xi_d) g_P) \frac{1}{\xi_d} \quad (5.9)$$

Abbildung 5.26 zeigt die so berechneten Werte. Sie entsprechen ca. 11,7 % der normalen Aktivkohlebeladung. Dieser Faktor wurde durch Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt.

$$g_{AK,MMM}^M \approx 0,117 \cdot g_{AK}^M \quad (5.10)$$

Für die Beladung der MMM ergibt sich folglich:

$$g_{MMM} = (1 - \xi_d) g_P + \xi_d 0,117 \cdot g_{AK} \quad (5.11)$$

Die Messwerte werden durch Gleichung 5.11 entsprechend gut wiedergegeben, was in Abbildung 5.27 dargestellt ist. Für die Butanlöslichkeit ergibt sich ein ähnliches Ergebnis. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen berechneter und idealer Aktivkohlebeladung nicht so eindeutig linear wie im Fall von Methan, wie Abbildung 5.29 zeigt. Aber auch für Butan können die Messwerte mit Gleichung 5.11 im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergegeben werden, siehe Abbildung 5.30. Die Butansorption wurde ebenfalls bei 10°C und 40°C gemessen. Auch für diese beiden Temperaturen gibt Gleichung 5.11 die Messergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit gut wieder. Die zugehörigen Diagramme sind in Abbildung 5.31 und 5.32 zu sehen.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die gemessene Butanlöslichkeit ist in beiden Polymeren gleich groß, während die Methanlöslichkeit in POMS etwas geringer ausfällt als in PDMS. Daraus resultiert eine höhere Löslichkeitsselektivität für POMS als für PDMS. Die Aktivkohlen zeigen beide ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten, wobei die Butankapazität der AK 877 etwas geringer ist als die der AK 050 bei fast gleicher Methankapazität.

Die in Abschnitt 3.1 und 3.2 vorgestellten Gleichungen konnten an die experimentellen Daten sehr gut angepasst werden, so dass sich die Adsorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte der reinen Gase mit hoher Genauigkeit beschreiben lassen. Für die Formulierung der Löslichkeitsgleichgewichte binärer Gemische wird Gleichung 3.17 verwendet, deren Gültigkeit für das Stoffsystem Methan-Butan-PDMS von Raharjo et al. [89] experimentell bestätigt wurde, vgl. Abschnitt 3.2.3. Für die Formulierung der Adsorption von Gasgemischen wird die IAST verwendet, die laut Do [29] für die Adsorption von Gemischen linearer Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle gut geeignet. Die Ergebnisse der beiden Experimente am INC bestätigten, dass die Verwendung der IAST für das hier betrachtete Stoffsystem gerechtfertigt ist.

Die berechneten Adsorptionsselektivitäten der Aktivkohlen liegen deutlich oberhalb der berechneten Löslichkeitsselektivitäten der Polymere. Dadurch wird die Hypothese, dass es sich bei dem gewählten Stoffsystem um eine vorteilhafte Materialkombination für sorptionskontrollierte MMM handelt, gestützt. Gleichzeitig ist der Einsatz von AK 050 als

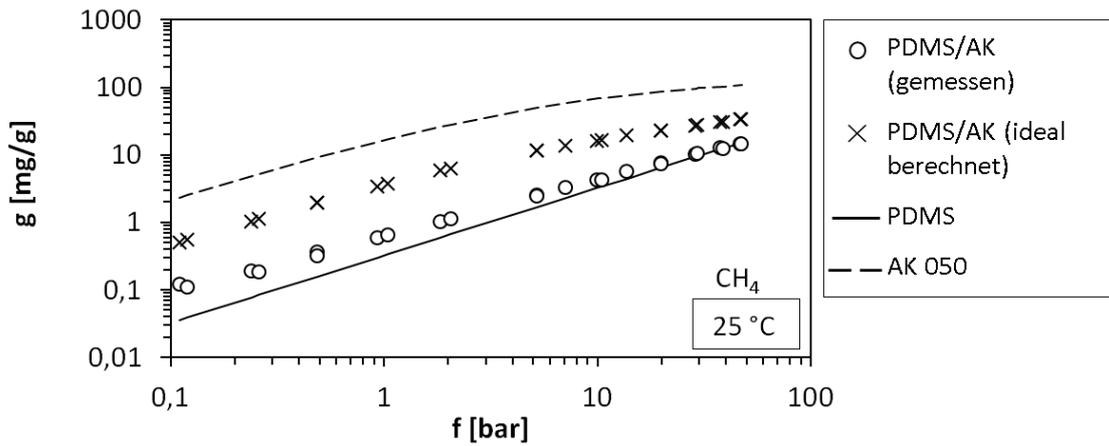


Abb. 5.25: Methansorption an MMM, 25°C: gemessene und ideal berechnete Beladung (Gleichung 5.8)

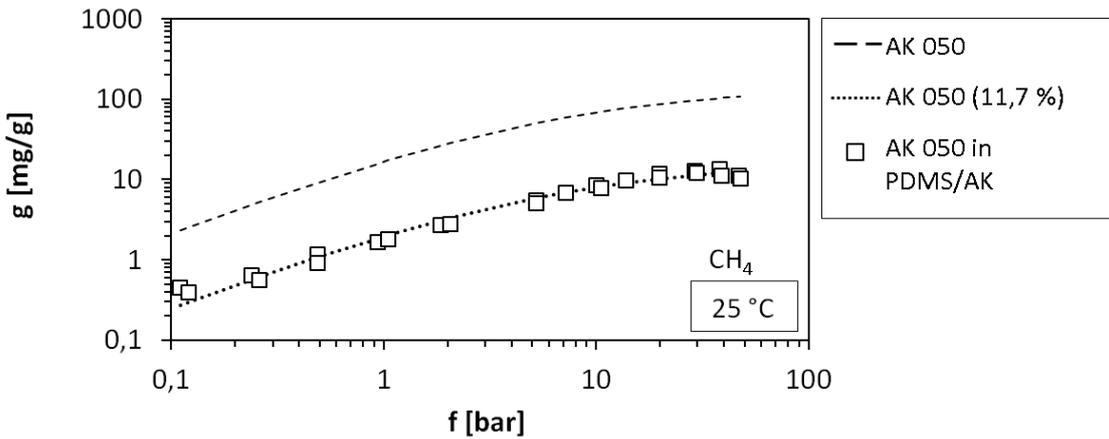


Abb. 5.26: Berechnete Methanbeladung an AK in MMM (Gleichung 5.9) und Vergleich mit normaler und reduzierter Beladung, 25°C

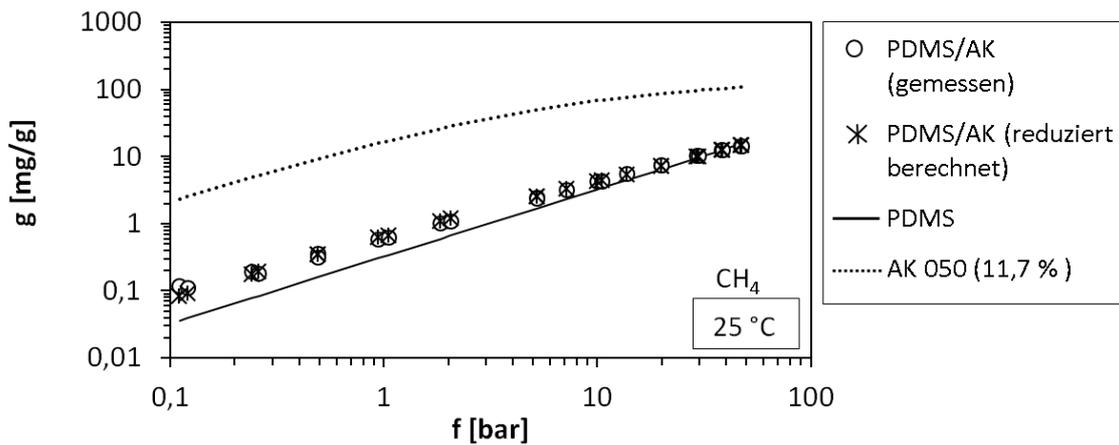


Abb. 5.27: Methansorption an MMM, 25°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)

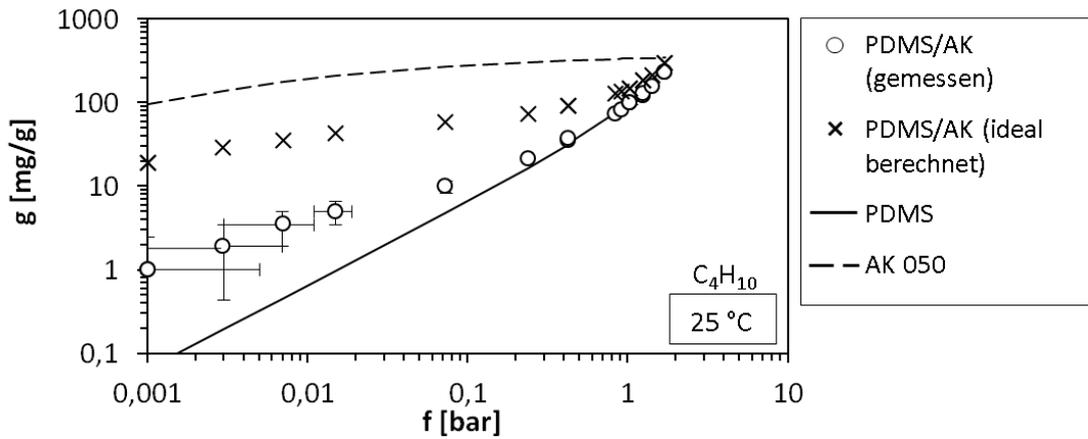


Abb. 5.28: Butansorption an MMM, 25°C: gemessene und ideal berechnete Beladung (Gleichung 5.8)

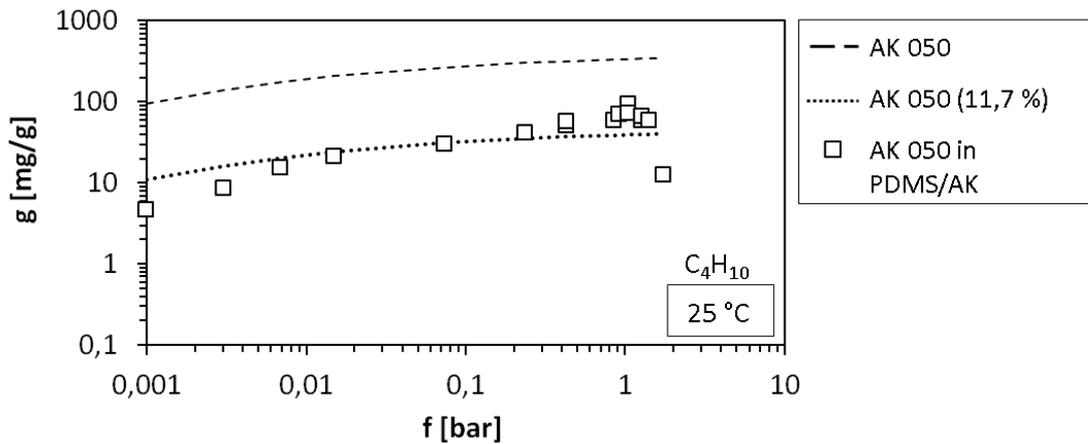


Abb. 5.29: Berechnete Butanbeladung an AK in MMM (Gleichung 5.9) und Vergleich mit normaler und reduzierter Beladung, 25°C

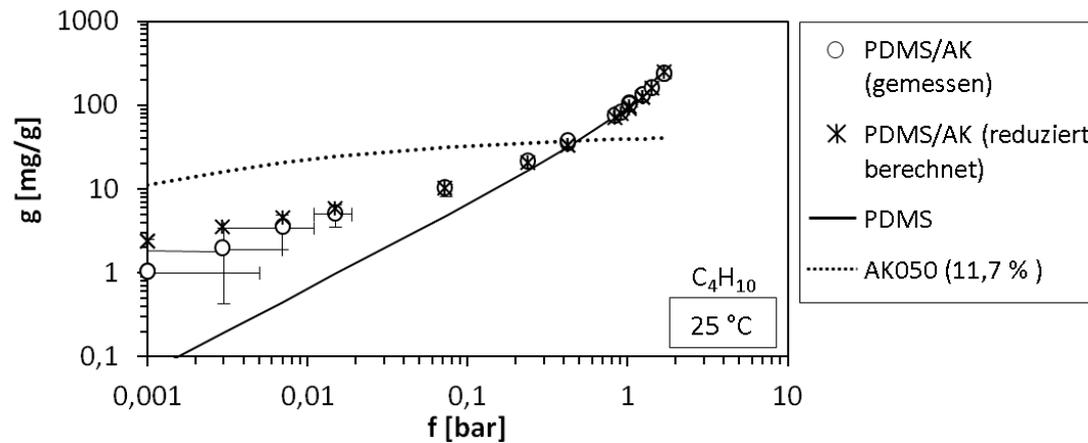


Abb. 5.30: Butansorption an MMM, 25°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)

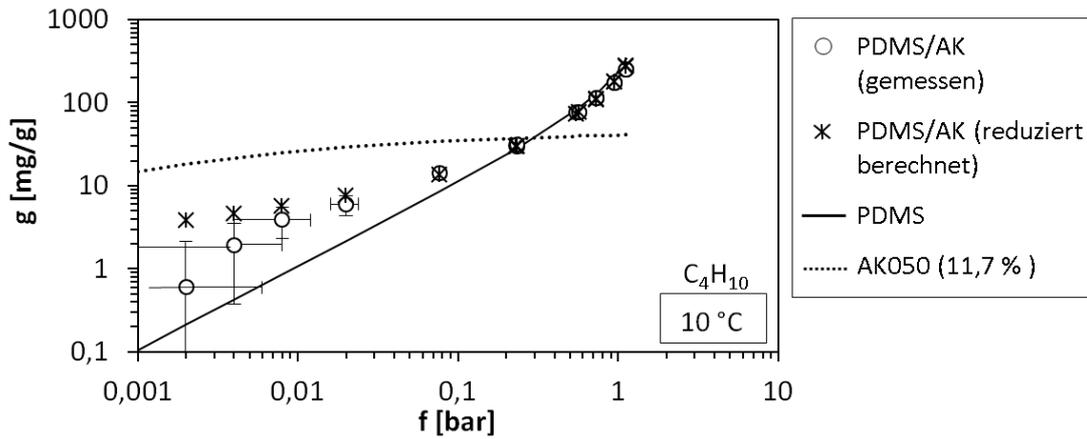


Abb. 5.31: Butansorption an MMM, 10°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)

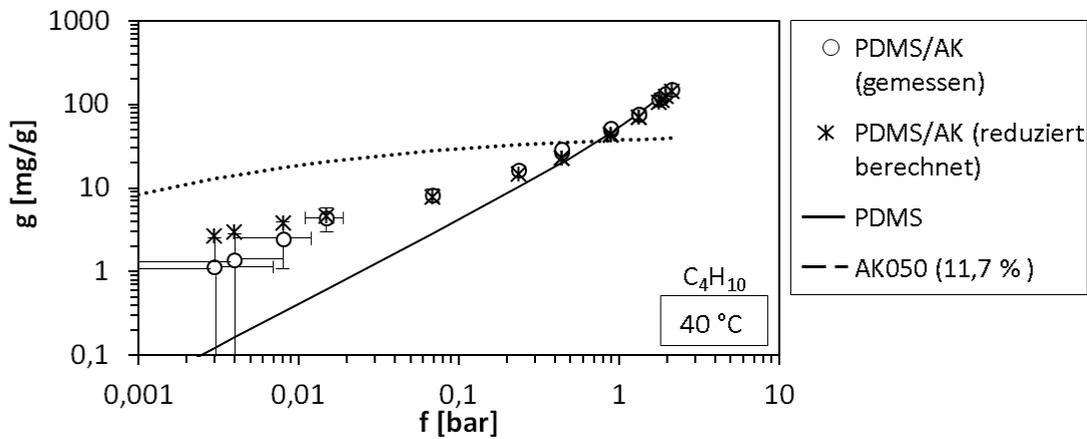


Abb. 5.32: Butansorption an MMM, 40°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)

Füllstoff Erfolg versprechender als der von AK 877. Denn diese Kohle weist nicht nur ein höheres Porenvolumen, sondern auch eine höhere Sorptionsselektivität auf. Aus diesen Gründen wurde AK 050 als Füllstoff für die experimentell untersuchten MMM ausgewählt.

Die gemessenen Gaslöslichkeiten von Methan und Butan sind in der Mixed Matrix Schicht gegenüber den theoretisch erwarteten Werten gleichermaßen stark vermindert. Diese Verminderung wird mit einer reduzierten Adsorptionskapazität der Aktivkohle interpretiert. Als Ursache dafür kommt Porenverblockung in Betracht, durch die Poren unzugänglich gemacht oder aktive Zentren belegt werden. Porenverblockung gehört zu einer der drei größten Schwierigkeiten in der Herstellung von MMM (s. Abschnitt 2.3.3) und kann die Funktion des Füllstoffes stark einschränken oder sogar komplett eliminieren [26].

6 Permeationsmessungen

In Permeationsversuchen mit beiden einzelnen Gasen und binären Gemischen wurden die charakteristischen Transportparameter Permeanz, Permeabilität und Selektivität der Kompositmembranen (s. Abschnitt 4.4.1) experimentell bestimmt. Die Gaspermeationsanlage zur Vermessung der Membranen wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Die Messdaten zu den gezeigten Ergebnissen sind tabellarisch im Anhang zu finden.

6.1 Messanlage

Alle Permeationsmessungen erfolgten bei isobaren und isothermen Bedingungen. Wie schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt, wurde der Feed bei Messungen mit Gasgemischen zirkuliert, während es sich bei den Einzelgasmessungen um Dead End Betrieb handelte. Ein ausführliches Fließbild zeigt Abbildung 6.2. In den folgenden Abschnitten sind Anlagenaufbau, Versuchsdurchführung und -auswertung sowie Messgenauigkeiten erläutert.

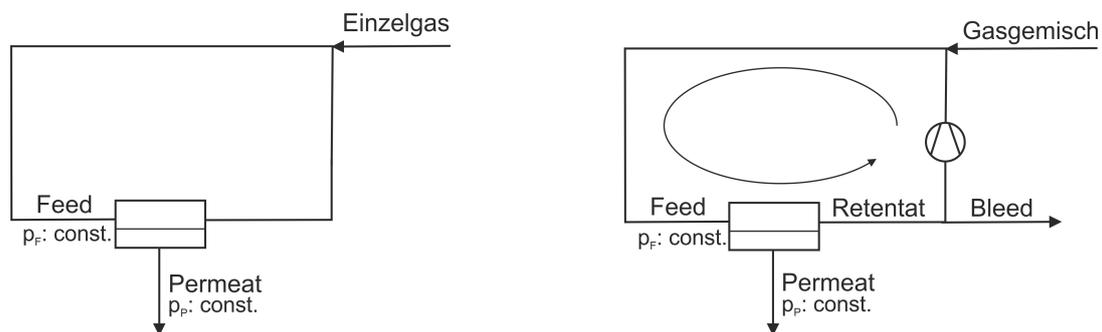


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Permeationsmessungen, links: Einzelgas, rechts: Gasgemisch

6.1.1 Anlagenaufbau

Die Gaspermeationsanlage besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: dem Versorgungsteil, dem Permeationsteil und dem Evakuierungsteil.

- Den Versorgungsteil machen der Mischbehälter (B1), in dem Gasgemische hergestellt werden können, und die Leitungen zu den Gasflaschen aus. Über zwei Druckregler wird das Gas aus dem Versorgungsteil in den Permeationsteil eingeleitet.
- Der Permeationsteil ist als Kreislauf angeordnet, um das Feedgas in Gemischversuchen zu zirkulieren. Darin befinden sich die Membrantestzelle (MT), ein Zirkulator

6 Permeationsmessungen

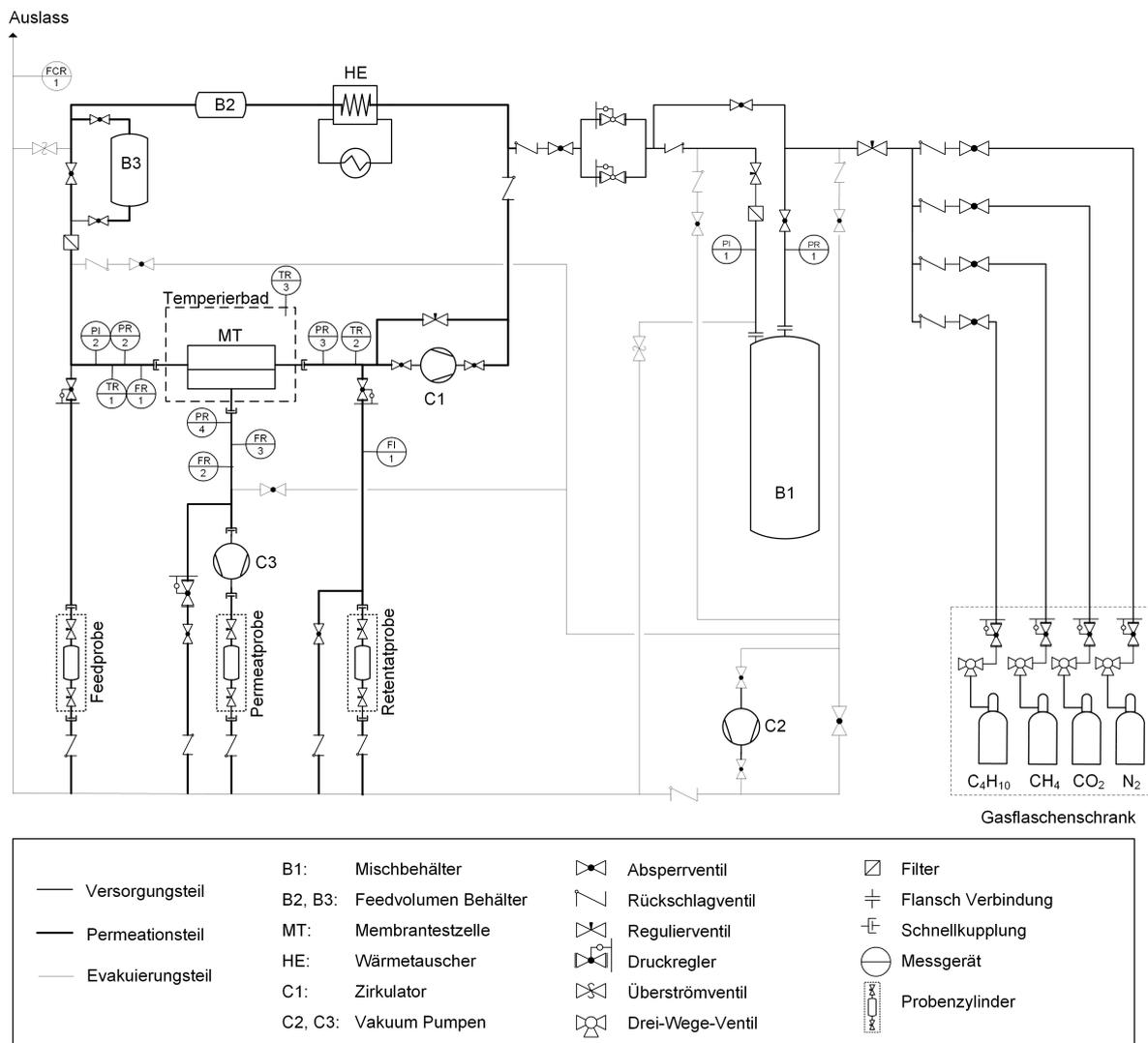


Abb. 6.2: Gaspermeationsanlage an der TU Berlin

(C1), ein Wärmetauscher (HE1) und zwei zusätzliche Feedvolumen zur Erhöhung des Hold-Ups (B2 und B3). Die Testzelle ist in einem mit Wasser gefüllten Temperierbad platziert. In Gemischgasexperimenten werden Gasproben aus Feed, Retentat und Permeat zur Analyse mit Probenzylindern entnommen und ein Teil des Retentats als Bleedstrom über ein Rotameter abgeleitet, um einen stationären Zustand zu erreichen. Der Permeatdruck kann durch einen Rückdruckregler erhöht oder durch den Einbau einer zusätzlichen Vakuumpumpe (C3) vermindert werden. Ohne den Einsatz der Pumpe und des Druckreglers beträgt der Permeatdruck ca. 1,1 bar. Die Vakuumpumpe kann ihn auf ca. 200 bis 300 mbar absenken und der Rückdruckregler auf bis zu 10 bar erhöhen.

- Der Evakuierungsteil umfasst eine Vakuumpumpe (C2), Leitungen zu allen Anlagenteilen und die Auslassleitung in den Abzug. Über diesen Anlagenteil kann das gesamte System entspannt und evakuiert werden.

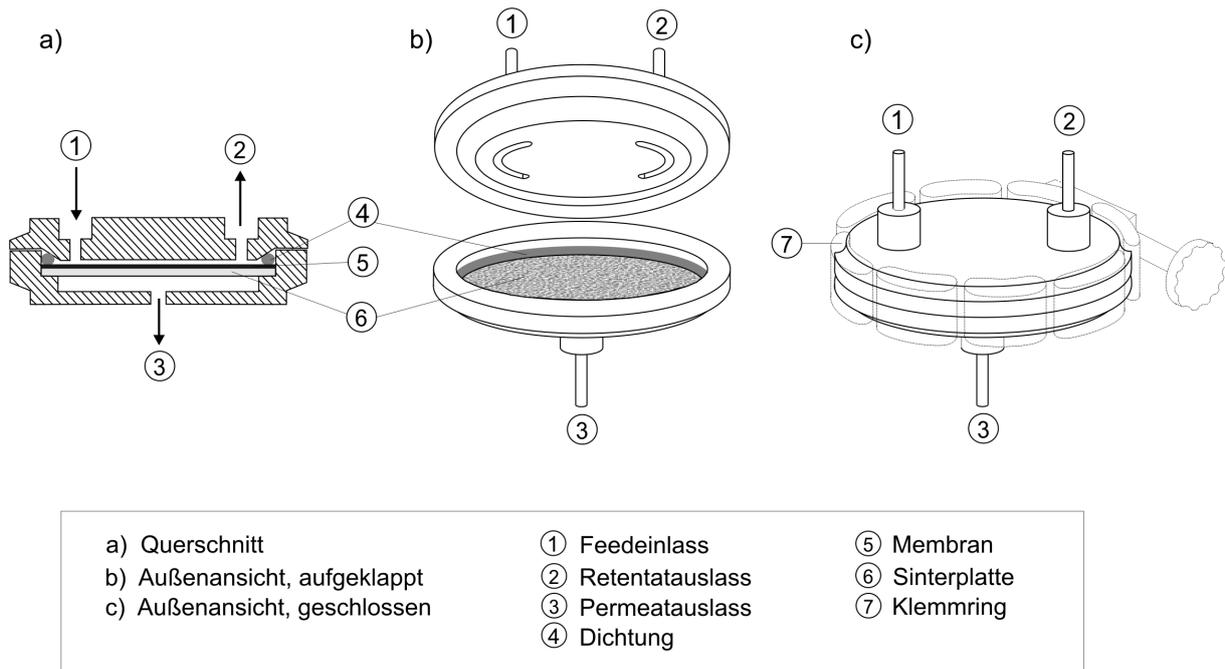


Abb. 6.3: Schematische Darstellung der verwendeten Testzelle

Die verwendete Testzelle wurde vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht produziert und ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Es handelt sich um eine runde Geometrie, in die eine flache Membranprobe mit 74 mm Durchmesser eingelegt wird. Zur Permeatseite ist die Membran von einer Sinterplatte mechanisch stabilisiert. Die Feedströmung wird in einem flachen Spalt ($h < 1$ mm) parallel zur Membranoberfläche durch die Testzelle geleitet. Nach außen ist die Membran über einen O-Ring abgedichtet. Der effektive Membrandurchmesser ergibt sich durch Abzug des von der Dichtung eingenommenen Platzes zu $66 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$. Der Mischbehälter ist als Schlaufenapparat gestaltet, so dass durch Einfüllen der Gase eine Zirkulation entsteht, die den Inhalt durchmischt. Die Geometrie wurde analog zu der von Blenke [17] vorgestellten optimalen Geometrie eines Schlaufenapparates festgelegt. Eine Schnittzeichnung und die Angaben der wichtigsten Abmessungen sind in Abbildung 6.4 zu finden.

Bei dem Zirkulator handelt es sich um einen druckluftgetriebenen Kolbenkompressor der Firma Maximator, an dessen Austritt ein zusätzlicher Pufferbehälter mit Druckminderer angebracht ist, um einen gleichmäßigen Volumenstrom zu garantieren. Außerdem ist ein interner Wärmetauscher vorhanden, der die Kompressions- und Reibungswärme abführt. Die Bedienung der Anlage erfolgt ohne Regelung rein manuell. Die Messwerterfassung der Druck-, Temperatur- und Durchflusssensoren erfolgte über Labview. Als einziges regelbares Instrument ist am Auslass ein Massendurchflussregler eingebaut, über den der Gasfluss in das Abluftsystem aus sicherheitstechnischen Gründen beschränkt wird. Eine Übersicht der verwendeten Messgeräte und deren Genauigkeiten ist in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

6 Permeationsmessungen

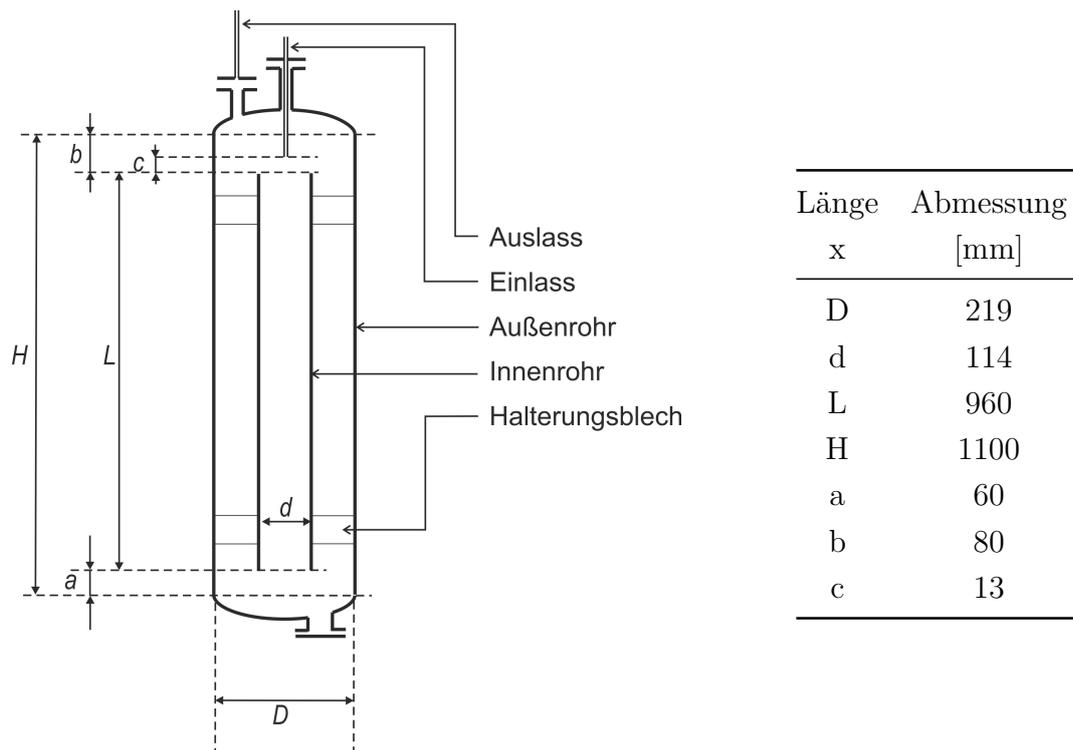


Abb. 6.4: Schnitzzeichnung und Abmessungen des Mischbehälters B1

Komponente	Hersteller	Artikel Bezeichnung	Beschreibung
B1	Silica	Sonderanfertigung	Schlaufenapparat V = 37 Liter
B2	Swagelok	304L-HDF4-2250-PD	V = 2,25 Liter
B3	Silica	Sonderanfertigung	V = 10 Liter
C1	Maximator	DLE 2-GG-SS	druckluftgetriebener Kolbenkompressor Antriebsdruck 6 bar
C2	ZM Engineering	ZRVL-D6	Hochvakuumpumpe Enddruck 4 mbar
C3	VWR	V 86	Membran Vakuumpumpe
MT	HZG	Testzelle	Membrandurchmesser 74 mm
HE	Weber Rohrleitungsbau	Sonderanfertigung	Rohrwendelwärmetauscher

Tab. 6.1: Komponenten der Gaspermeationsanlage

Sensor	Hersteller	Artikel	Messbereich	Genauigkeit
PR1	BD Sensors	DMP 331i	0...70 bar(abs)	$< \pm 70$ mbar
PR2	BD Sensors	DMP 331i	0...40 bar(abs)	$< \pm 40$ mbar
PR3	BD Sensors	DMP 331i	0...10 bar(abs)	$< \pm 10$ mbar
PR4	BD Sensors	DMP 331i	0...10 bar(abs)	$< \pm 10$ mbar
TR1	UniTherm	PT 100	-200...+600°C	$\pm 0,1$ K
TR2	UniTherm	PT 100	-200...+600°C	$\pm 0,1$ K
TR3	Almemo	NTC ZA9040FS	0...70°C	$\pm 0,1$ K
FR1	Brooks	SLA 5863	10...500 Nl/min (CH_4)	$< 20\%$ Fluss: 1% v. Mw. $> 20\%$ Fluss: 0,2% v. Ew.
FR2	Brooks	SLA 5860	0,02...1 Nl/min (CH_4)	$< 20\%$ Fluss: 1% v. Mw. $> 20\%$ Fluss: 0,2% v. Ew.
FR3	Brooks	SLA 5860	0,1...5 Nl/min (CH_4)	$< 20\%$ Fluss: 1% v. Mw. $> 20\%$ Fluss: 0,2% v. Ew.
FCR1	Brooks	SLA 5853	3...150 Nl/min (CH_4)	$< 20\%$ Fluss: 1% v. Mw. $> 20\%$ Fluss: 0,2% v. Ew.

Tab. 6.2: Messtechnik der Gaspermeationsanlage

6.1.2 Durchführung und Auswertung von Einzelgasmessungen

Im Rahmen einer Versuchsvorbereitung wurde der Permeationsteil vor jedem Versuch dreimal bis auf 40 mbar evakuiert und mit Probengas gespült, um eine hohe Gasreinheit im System sicherzustellen. Danach wurde er befüllt und die Permeatseite geöffnet. Da im Einzelgasversuch keine Zirkulation notwendig ist, blieb der Zirkulator ausgeschaltet und abgesperrt. Über die Druckregler wurde ein konstanter Feeddruck eingestellt, woraus ein zuströmender Gasstrom resultierte, der den permeierenden Strom ausglich. Nacheinander wurden verschiedene Feeddrücke angefahren und der stationäre Zustand einige Minuten lang gehalten.

In Abbildung 6.5 ist beispielhaft gezeigt, wie die zeitlichen Verläufe von Feed- und Permeatdruck während eines Einzelgasversuches aussehen. Dargestellt ist ein Butanversuch bei 40°C mit einer PDMS Membran. In diesem Versuch sind zuerst sechs Druckstufen bei einem Permeatdruck von 1,1 bar danach weitere fünf Druckstufen bei einem Permeatdruck von ca. 250 mbar vermessen worden. Da der Saugdruck der Vakuumpumpe nicht eingestellt wird, sondern sich gemäß deren Kennlinie ergibt, sinkt der Permeatdruck über die fünf

6 Permeationsmessungen

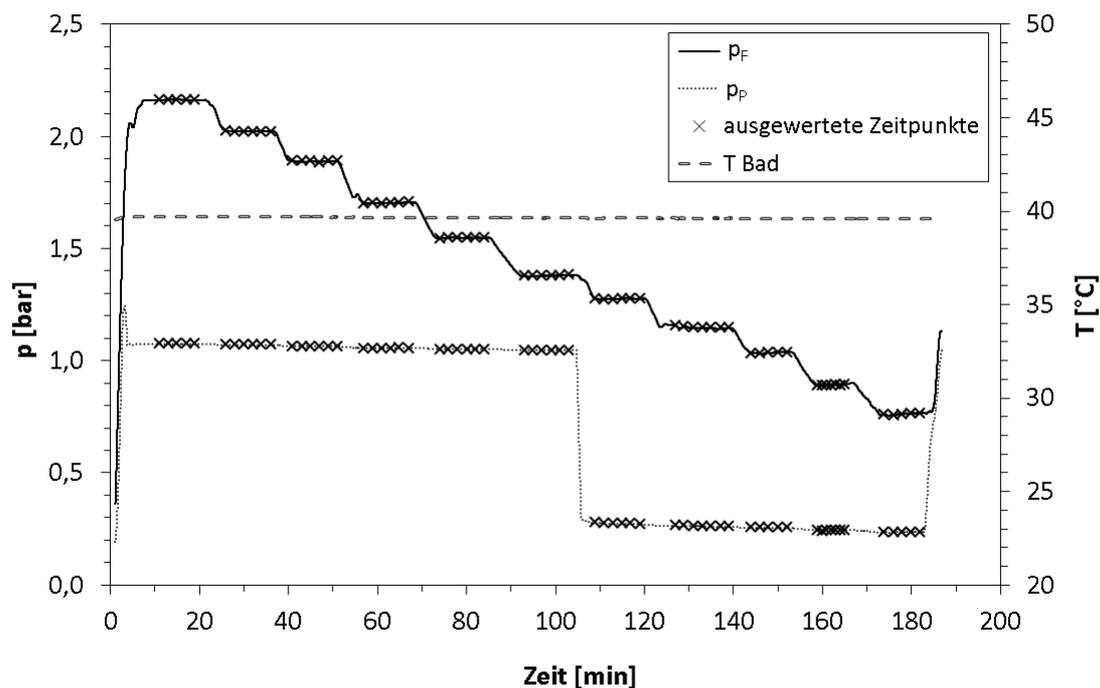


Abb. 6.5: Zeitlicher Verlauf von Feed- und Permeatdruck während eines Einzelgasversuches

Druckstufen geringfügig von 280 mbar bis 230 mbar. Die Versuchsauswertung erfolgte in einem Excel-Makro, in welchem für jede Druckstufe zu mehreren Zeitpunkten die Permeanz berechnet und dann ein arithmetischer Mittelwert gebildet wird. In Abbildung 6.5 sind zur Veranschaulichung die Zeitpunkte eingezeichnet, zu denen die Permeanz in diesem Versuch ausgewertet wurde. Als Ergebnis erhält man dann zu jedem Druckniveau Wertepaare der gemittelten Größen Permeanz \bar{L} , Feeddruck \bar{p}_F , Permeatdruck \bar{p}_P und Temperatur \bar{T} . Die zugehörige Permeabilität \bar{P} ergibt sich als Produkt der gemittelten Permeanz und der im REM Bild gemessenen Membrandicke:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x(t_i) \quad x = p_F, p_P, T$$

$$\bar{L} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\dot{V}_{Perm}(t_i)}{A_M (f_F(t_i) - f_P(t_i))}$$

$$\bar{P} = \bar{L} \cdot \delta$$

Darin ist t ein Zeitpunkt und n die Anzahl der ausgewerteten Zeitpunkte in einer Druckstufe. Für T wird die Temperatur des Temperierbades eingesetzt. Die Ergebnisse des in Abbildung 6.5 gezeigten Versuches sind in Abbildung 6.6 zu sehen. Die eingezeichneten Fehlerbalken stellen das nach den Angaben in Abschnitt 6.1.4 berechnete 95% Konfidenzintervall dar.

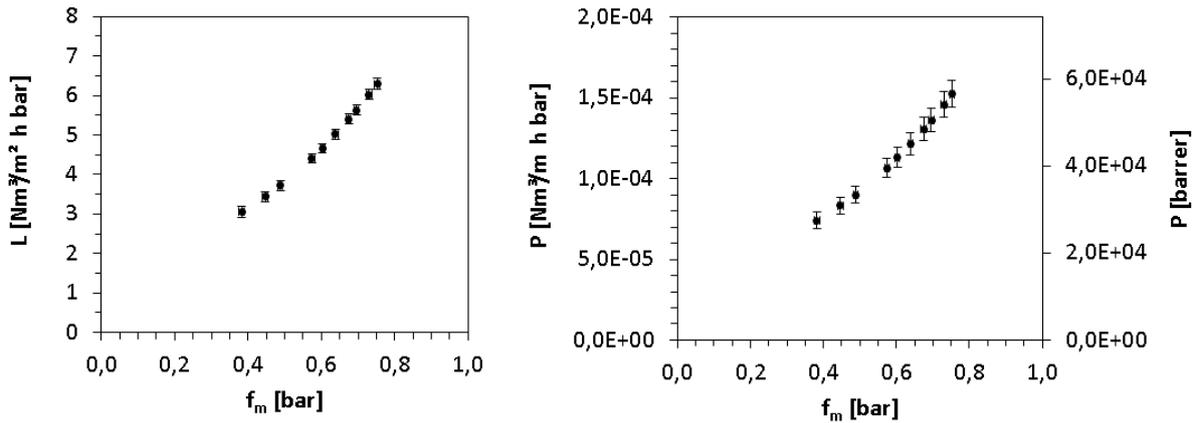


Abb. 6.6: Ausgewerteter Butan Einzelgasversuch aus Abb. 6.5 (40°C)

6.1.3 Durchführung und Auswertung von Messungen mit Gasgemischen

6.1.3.1 Herstellung des Gasgemisches

Vor dem Experiment sind die Gase in Behälter B1 zu mischen. Dazu wird dieser evakuiert, Butan bis zum Partialdruck p_B und Methan bis zum Gesamtdruck p eingefüllt. Durch die spezielle Form des Apparates, wird dabei gleichzeitig der Inhalt durchmischt. Zur Einstellung der Konzentration kann vereinfachend das ideale Gasgesetz vorausgesetzt und der Butananteil über den Partialdruck des Butans berechnet werden:

$$y_B = \frac{p_B}{p} \quad (6.1)$$

Abbildung 6.7 zeigt, dass der so berechnete Stoffmengenanteil mit dem im Gaschromatographen gemessenen Wert sehr gut übereinstimmt. Um die Homogenität der Mischung zu überprüfen, wurden drei verschiedene Mischungen kontinuierlich abgelassen und beprobt. Wie in Abbildung 6.8 dargestellt ist, blieb die Zusammensetzung stets konstant. Die Fehlerbalken entsprechen der in Abschnitt 6.1.4 beschriebenen Standardabweichung von y_B .

6.1.3.2 Messung

Die Gemischgasmessung wird kontinuierlich und bei stationären Bedingungen durchgeführt. Aus B1 wird dem Kreislauf Gasgemisch über die Druckregler zugeführt, das Permeat und ein Bleedstrom verlassen das System. Der Bleedstrom ist notwendig, um die Anreicherung des langsamer permeierenden Methans zu verhindern. Das Gas wird im Permeationsteil zirkuliert. Die vom Zirkulator in das System eingetragene Wärme wird durch einen am Gerät integrierten Wärmetauscher entzogen. Der Feed wird über HE1 vortemperierte, da der Wärmeübergang in der Testzelle zur Temperierung des Feedstroms nicht ausreicht. Da die Gasmenge in B1 begrenzt ist, wird ein Betriebspunkt in zwei Schritten angefahren:

6 Permeationsmessungen

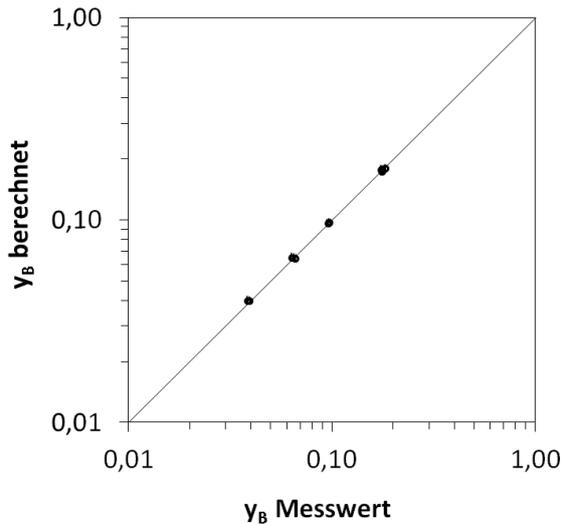


Abb. 6.7: Zusammensetzung der Mischung in B1 (berechnet nach Gleichung 6.1 und gemessen mit dem GC)

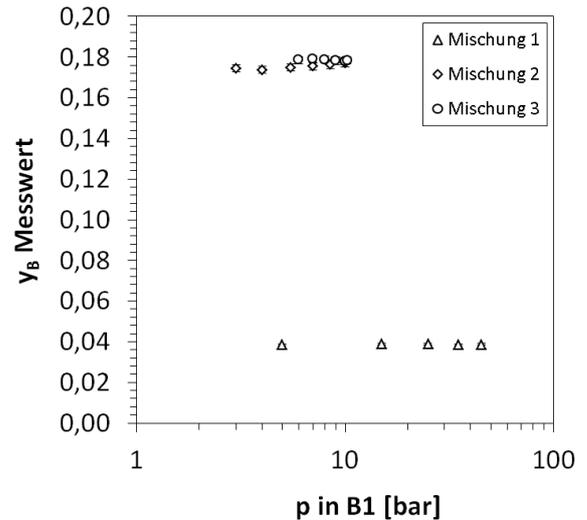


Abb. 6.8: Homogenität der Mischung in B1

1. Bei abgesperrter Permeat- und Bleedleitung wird Gas bis zum gewünschten Feeddruck eingefüllt, der Zirkulator eingeschaltet und die Temperierung über den Wärmetauscher HE1 und das Temperierbad eingestellt.
2. Wenn die Temperaturen konstant sind, wird die Permeatseite geöffnet und der Bleedstrom eingestellt. Der Druck im Feedkreislauf wird über die Druckregler nachjustiert. Unter diesen Bedingungen stellt sich eine konstante Zusammensetzung ein.

Im stationären Betrieb werden auf der Retentat- und Permeatseite mehrfach Gasproben genommen und analysiert. Da der Feedvolumenstrom mindestens um den Faktor 100 größer ist als der Permeatstrom, ist der Unterschied zwischen Feed- und Retentatzusammensetzung gering und im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar. Die Zeit, die benötigt wird, bis der stationäre Punkt erreicht ist, hängt von der Membran und den Betriebsbedingungen ab. Durch die mehrfache Beprobung ist es möglich zu beurteilen, ob der stationäre Punkt erreicht wurde.

Zur Veranschaulichung der Versuchsdurchführung zeigt Abbildungen 6.9 die zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe eines Gemischgasversuches. Dabei wurden nacheinander Messungen bei 30, 20 und 10 bar Feeddruck durchgeführt. Die konstante Temperatur von 20°C wurde nach ca. 50 Minuten erreicht. Die Probennahme begann auf jeder Druckstufe nach weiteren 50 Minuten. Die Auswertung erfolgt mit einem Excel-Makro zu den Zeitpunkten der Probennahme. Üblicherweise wurden in den Gemischgasversuchen drei Proben je Druckstufe genommen ($n = 3$). Die Zielgrößen Permeanz, Selektivität und

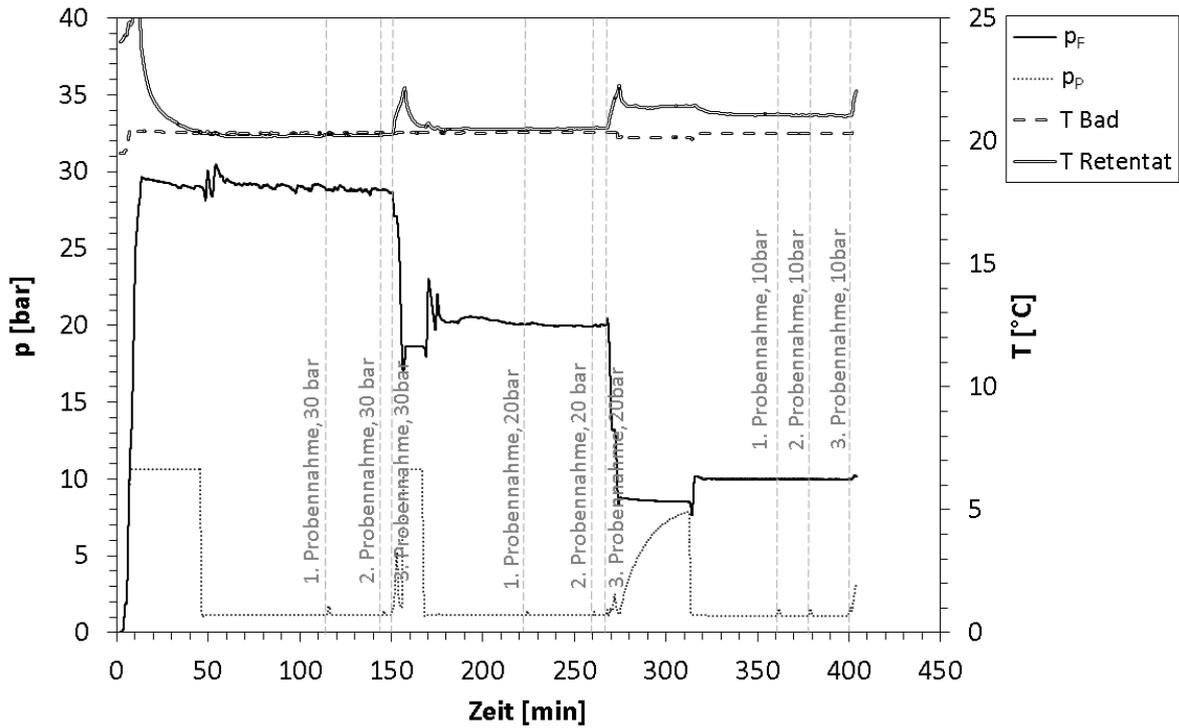


Abb. 6.9: Beispiel eines Gemischgasversuches mit drei Druckstufen

Permeabilität sind Mittelwerte der an den Messpunkten ausgewerteten Größen.

$$\bar{L}_B = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_{B,P}(t_i) \dot{V}_{Perm}(t_i)}{A_M (f_{B,F}(t_i) - f_{B,P}(t_i))}$$

$$\bar{L}_M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_{M,P}(t_i) \dot{V}_{Perm}(t_i)}{A_M (f_{M,F}(t_i) - f_{M,P}(t_i))}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_{B,P}(t_i)}{y_{M,P}(t_i)} \cdot \frac{f_{M,F}(t_i) - f_{M,P}(t_i)}{f_{B,F}(t_i) - f_{B,P}(t_i)}$$

$$\bar{P}_B = \bar{L}_B \cdot \delta$$

$$\bar{P}_M = \bar{L}_M \cdot \delta$$

Die gemittelten Zielgrößen werden den mittleren Werten von Druck, Temperatur und Zusammensetzung zugeordnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x(t_i) \quad x = p_F, p_P, T, y_B, y_M$$

GC	SRI 8610
Säule	S.S.-GC-Säule (2m x 1/8AD x 2 mm ID), gep.m.: 20% OV-PNAW
Trägergas	Helium, p = 10 psi, \dot{V} ca. 7 ml/min
Detektor	TCD, 255°C, Amplifier „high“
Probenschleife	1 ml
Ofentemperatur	105°C = const.
Analysezeit	4 min
Probenaufgabe	manuell aus Probenzylindern

Tab. 6.3: Informationen zur Gasanalytik

6.1.3.3 Gasanalyse

Die Zusammensetzung der Gasproben wurde mit einem Gaschromatographen ermittelt. Informationen zum Gerät, der verwendeten Säule und Methode sind in Tabelle 6.3 angegeben. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Peak Simple. Die Messmethode wurde so gewählt, dass eine möglichst gute Bestimmung des Butangehaltes aus dem Butan Peak möglich war. Der Methanpeak war bei diesen Einstellungen jedoch nicht verlässlich auszuwerten. Alle verwendeten Messwerte sind Mittelwerte von mindestens zwei Analysen. Die Kalibrierung erfolgte über den Konzentrationsbereich von 1 mol.% bis 100 mol.% Butan mit acht Prüfgasen der Firma Air Liquide und reinem Butan. Da die Abhängigkeit der Butankonzentration von der Peakfläche über diesen großen Konzentrationsbereich nicht absolut linear ist, wurde eine gebrochene Kalibrierfunktion verwendet. Der Messbereich wurde dazu in drei Abschnitte unterteilt, in denen jeweils eine lineare Kalibrierfunktion Gültigkeit hat:

1. Ausgleichsgerade, gültig für $A_B \leq 5282$:

$$y_B = 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot A_B + 1,3 \cdot 10^{-4} \quad (6.2)$$

2. Ausgleichsgerade, gültig für $5282 < A_B \leq 8760$:

$$y_B = 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot A_B - 2,1 \cdot 10^{-2} \quad (6.3)$$

3. Ausgleichsgerade, gültig für $A_B > 8760$:

$$y_B = 4,25 \cdot 10^{-5} \cdot A_B - 4,29 \cdot 10^{-2} \quad (6.4)$$

Die Flächen $A_B = 5282$ und $A_B = 8760$ sind die Schnittpunkte der aufeinander folgenden Kalibriergeraden. Sie entsprechen Butankonzentrationen von 19 mol% und 33 mol%. In Abbildung 6.10 und 6.11 sind die Messwerte und die Kalibrierfunktionen dargestellt. Bei den Messwerten handelt es sich um Mittelwerte aus 30 bis 50 Einzelmessungen.

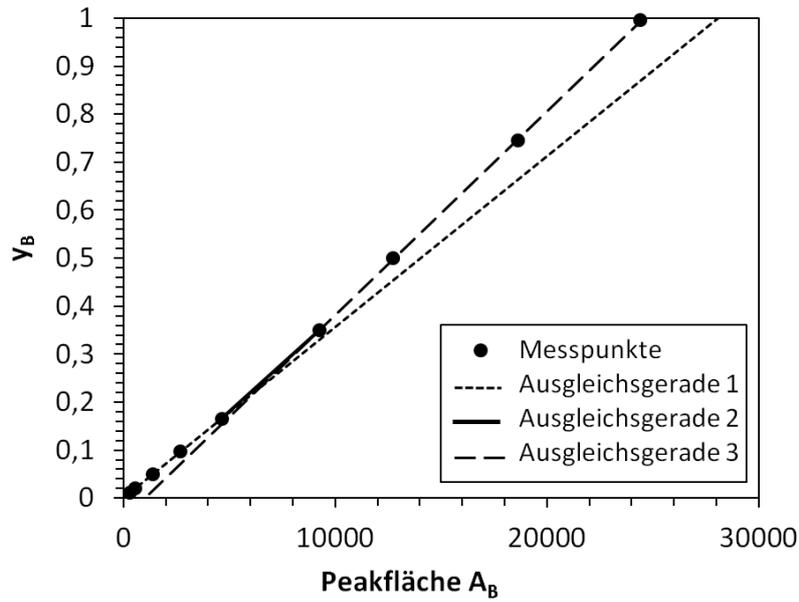


Abb. 6.10: Kalibrierfunktion des Gaschromatographen

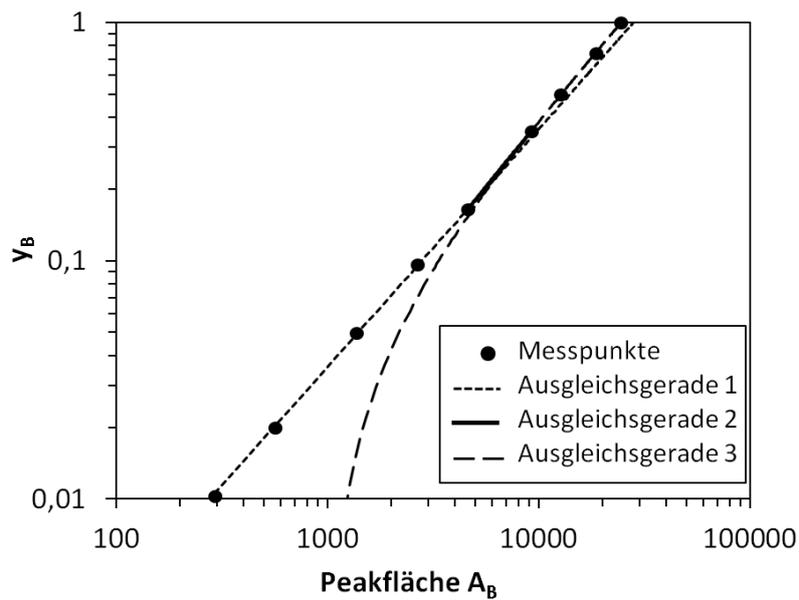


Abb. 6.11: Kalibrierfunktion des Gaschromatographen, doppelt logarithmisch

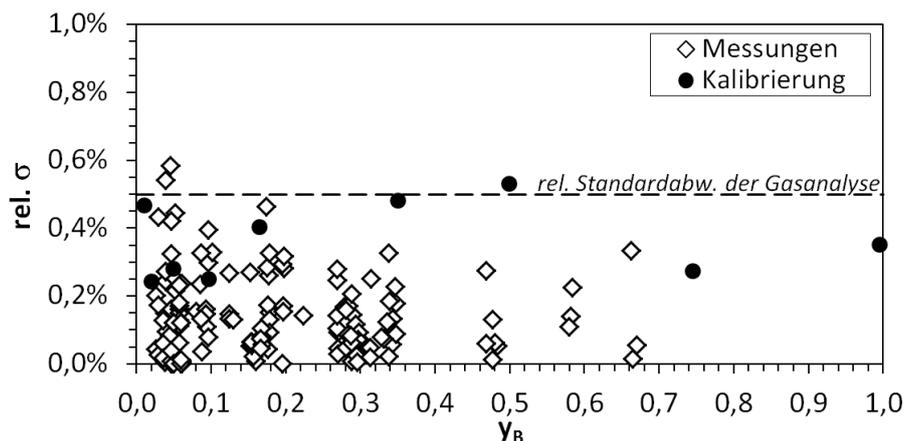


Abb. 6.12: Relative Standardabweichung bei der Bestimmung der Butankonzentration

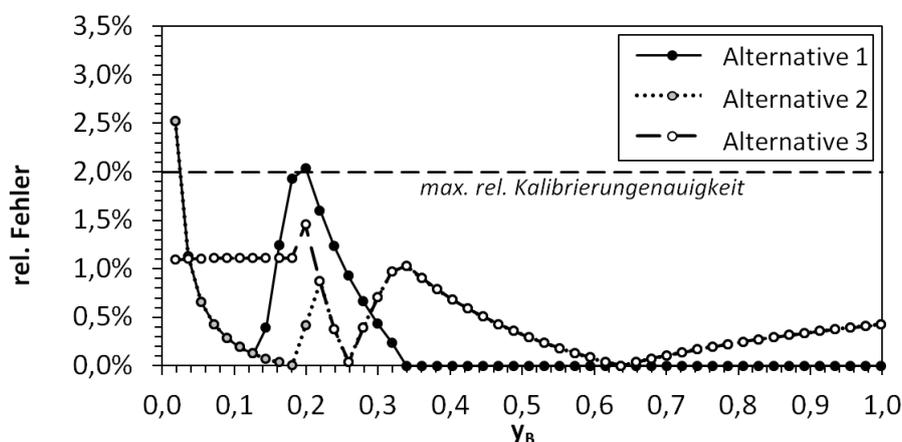


Abb. 6.13: Relativer Fehler alternativer Kalibrierfunktionen (s. Tabelle 6.4) zur gewählten Kalibrierung

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung unterliegt mit dieser Methode überwiegend zwei Ungenauigkeiten. Zum einen tritt eine zufällige Streuung der Messwerte bei der Auswertung am Gaschromatographen auf. Zum anderen gibt es für die Einteilung der gebrochenen Kalibrierfunktion keine eindeutige Lösung, sondern mehrere Varianten, die ähnlich gut erscheinen. Die zufällige Messwertstreuung konnte anhand von Wiederholungsmessungen ausgewertet werden. So beträgt die Standardabweichung bei den bis zu 50 mal gemessenen Prüfgasen maximal 0,5% vom Messwert. Auch die Messwertstreuung der Gasproben, die während der Versuche nur zwei bis viermal gemessen wurden, liegt in diesem Bereich, siehe Abbildung 6.12. Zur Einschätzung des systematischen Fehlers durch Kalibrierungengenauigkeit wurde die konzentrationsabhängige Abweichung zwischen der gewählten und drei alternativen Kalibrierungen betrachtet, die ebenfalls anwendbar wären. In Tabelle 6.4 sind diese drei Kalibrierungen aufgelistet. Abbildung 6.13 zeigt den relativen Fehler als Funktion des Butananteils. Im für die Versuche dieser Arbeit relevanten Konzentrationsbereich $y_B > 2,5\%$ beträgt die maximale Abweichung 2% vom Messwert.

		Abschnitt 1	Abschnitt 2	Abschnitt 3
Alternative 1	m	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$
	n	$-3,77 \cdot 10^{-4}$	$-1,09 \cdot 10^{-2}$	$-4,29 \cdot 10^{-2}$
	Gültigkeit	$A_B \leq 3758$	$3758 < A_B \leq 8889$	$8889 < A_B$
Alternative 2	m	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
	n	$-3,77 \cdot 10^{-4}$	$-3,49 \cdot 10^{-2}$	
	Gültigkeit	$A_B \leq 5851$	$5851 < A_B$	
Alternative 3	m	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
	n	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$-3,49 \cdot 10^{-2}$	
	Gültigkeit	$A_B \leq 5474$	$5474 < A_B$	

Tab. 6.4: Mögliche Alternativen zur gewählten Kalibrierung

6.1.4 Berechnung der Messfehler

Die charakteristischen Membranparameter Permeanz, Permeabilität und Selektivität werden aus mehrere Messgrößen indirekt ermittelt. Wie in Abschnitt 5.1.2.4 beschrieben, wirken sich die Messunsicherheiten aller Größen im Rahmen der Fehlerfortpflanzung auf die Messunsicherheiten der Zielgrößen aus. Zur Berechnung der Messfehler wurden Gleichungen 5.2 und 5.3 verwendet.

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (5.2)$$

$$\sigma_F = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2} \quad (5.3)$$

Dabei steht F für die Zielgrößen Permeanz, Permeabilität und Selektivität.

$$F : L, P, \alpha$$

Die relevanten Messgrößen x sind im Fall von Einzelgasmessungen

$$x : p_F, p_P, T, \dot{V}_P, \delta, d_M$$

und im Fall von Gemischgasmessungen

$$x : p_F, p_P, T, \dot{V}_P, \delta, d_M, y_{B,F}, y_{B,P}$$

Die partiellen Ableitungen wurden durch Differenzenquotienten mit einer relativen Schrittweite von $2 \cdot 10^{-5}$ berechnet:

$$\frac{\partial F}{\partial x} \approx \frac{\Delta F}{\Delta x} = \frac{F(1,00001 \cdot x) - F(0,99999 \cdot x)}{0,00002 \cdot x}$$

6 Permeationsmessungen

Da alle Messpunkte Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen sind, wurde außerdem Gleichung 5.6 angewendet.

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{t}{\sqrt{n}} \sigma_x \quad (5.6)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass bei den Einzelgasmessungen jeweils fünf ($n = 5$) und bei den Gemischgasmessungen jeweils drei ausgewertete Messpunkte gemittelt werden ($n = 3$), siehe dazu Abbildungen 6.5 und 6.9. Außerdem wird vereinfachend angenommen, dass es sich bei allen Messfehlern um normalverteilte Messwertstreuung handelt, so dass gemäß Gleichung 5.5 zwischen absoluter Standardabweichung und maximalem Fehler folgender Zusammenhang vorausgesetzt werden kann:

$$\sigma_{abs} = \frac{\Delta x}{3}$$

Folgende Informationen über die Fehler der einzelnen Messgrößen wurden bei der Berechnung genutzt:

- Die Herstellerangaben der Messgerätegenauigkeiten zu Druck, Temperatur und Volumenstrom, die in Tabelle 6.2 gezeigt wurden, sind maximale Fehler.
- Der zufällige Fehler der Analyse mit dem Gaschromatographen bewirkt eine relative Standardabweichung von 0,05%. Der systematischen Fehler durch Kalibrierungenauigkeit wurde nicht in die Fehlerrechnung aufgenommen. Die Auswirkungen dieses Fehlers werden in Abschnitt 6.3 besprochen.
- Die Genauigkeit der Temperaturmessung wird mit einer zusätzlichen zufälligen Streuung von maximal $\pm 1\text{K}$ beaufschlagt, da die Temperatur nicht direkt in der Testzelle gemessen wird.
- Die Membrandicke wird anhand von REM Aufnahmen gemessen. Allerdings zeigen diese Aufnahmen nur einen kleinen Ausschnitt der ganzen Membranfläche. Anhand von Mehrfachmessungen wird die Genauigkeit dieser Methode mit einer relativen Standardabweichung von 5% abgeschätzt. Dies entspricht $1,25 \mu\text{m}$ absoluter Standardabweichung bei einer $25 \mu\text{m}$ dicken Membran.
- Der Durchmesser der aktiven Membranfläche ergibt sich durch den Dichtungsring und kann je nach Kompression des Materials leicht variieren. Die Genauigkeit der Angabe $d_M = 66 \text{ mm}$ wird mit der absoluten Standardabweichung $0,5 \text{ mm}$ abgeschätzt.

Tabelle 6.5 fasst die genannten Informationen noch einmal zusammen.

Größe	max. Fehler (\pm)	Std.abw. (\pm)	Quelle
x_i	Δx_i	σ_{abs,x_i}	
p_F	> 9,5 bar: 40 mbar < 9,5 bar: 10 mbar	$\Delta p_F/3$	Herstellerangabe
p_P	10 mbar	$\Delta p_P/3$	Herstellerangabe
\dot{V}_P	> 20% des Endwertes: 0,2% des Endwertes < 20% des Endwertes: 1% des Messwertes	$\Delta \dot{V}_P/3$	Herstellerangabe
T	1 K	$\Delta T/3$	abgeschätzt
y_B	$\sigma_{abs,x_B} \cdot 3$	$0,005 \cdot y_B$	aus Wiederholungsmessungen
δ	$\sigma_{abs,\delta} \cdot 3$	$0,05 \cdot \delta$	abgeschätzt
d_M	$\sigma_{abs,d_M} \cdot 3$	0,5 mm	abgeschätzt

Tab. 6.5: In der Fehlerfortpflanzung berücksichtigte Messfehler

6.2 Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Permeationsmessungen dargestellt für

1. PDMS Membranen
2. POMS Membranen
3. PDMS/AK Mixed Matrix Membranen
4. POMS/AK Mixed Matrix Membranen

Bei den Membranen handelte es sich um die in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Kompositmembranen. Alle untersuchten MMM enthielten jeweils 20% (ma.) Aktivkohle AK050 mit einer mittleren Partikelgröße von $3,4 \mu m$. Die dargestellten Einzelgasmessungen wurden mit derselben Membranprobe ermittelt, während die Gemischgasmessungen mit mehreren Proben gemessen wurden.

In den folgenden Diagrammen werden die Messwerte entweder über die mittlere Fugazität oder die mittlere gelöste Konzentration eines der beiden Gase aufgetragen. Die Werte berechnen sich jeweils als arithmetischer Mittelwert zwischen Feed- und Permeatseite:

$$f_{i,m} = (f_{i,F} + f_{i,P})/2$$

$$c_{i,m} = (c_{i,F} + c_{i,P})/2$$

Darin steht i für Butan ($i = B$) oder Methan ($i = M$). Einen zusammenfassenden Überblick über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 6.6. Die Messdaten sind zur Ergänzung im Anhang tabellarisch angegeben. Die Angabe der Permeanzen erfolgt nur in den angehängten Tabellen.

Versuch	p_F	p_P	T	$y_{B,F}$
Einzelgas Butan	0,7 bis 1,6 bar	0,3 bar; 1,1 bar	20°C; 30°C; 40°C	1
Einzelgas Methan	5 bis 25 bar	1,1 bar	20°C; 30°C; 40°C	0
Gemischgas	10 bis 30 bar	1,1 bar	20°C; 30°C; 40°C	2,5 - 5 %

Tab. 6.6: Versuchsbedingungen

6.2.1 PDMS Membranen

6.2.1.1 Butanpermeabilität

Abbildung 6.14 zeigt die Butanpermeabilität von PDMS als Funktion der mittleren Butanfugazität $f_{B,m}$ für die Temperaturen 20°C, 30°C und 40°C. Die Permeabilität nimmt mit steigender mittlerer Fugazität zu. Dies ist auf die Quellung des Polymers durch gelöstes Butan zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2.3). Darüber hinaus sinkt die Permeabilität mit steigender Temperatur. Dies ist für löslichkeitskontrollierte Permeationsvorgänge typisch, da die Gaslöslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt. Die Messwerte der Gemischgasexperimente weisen für jede Temperatur die kleinsten Permeabilitäten auf, da die Butanfugazitäten in den eingesetzten Gasgemischen gering waren. Insgesamt passen die Werte gut zum Verlauf der Einzelgase. Tendenziell liegen sie zwar etwas höher, aber im Rahmen der Messgenauigkeit ist dies zu vernachlässigen.

Abbildung 6.14 verdeutlicht, dass die Butanpermeabilität von der mittleren Fugazität nahezu exponentiell abhängig ist. Allerdings tritt bei allen Einzelgasmessungen ein Versatz auf, der durch den Wechsel des Permeatdruckes von ca. 1 bar (Betrieb ohne Vakuumpumpe) auf ca. 0,3 bar (Betrieb mit Vakuumpumpe) entsteht. Aus den eingezeichneten Fehlerbalken lässt sich schließen, dass es sich bei diesem Versatz nicht um eine Messungenauigkeit handelt. Abbildung 6.15 zeigt dieselben Ergebnisse als Funktion der mittleren gelösten Butankonzentration $c_{B,m}$. In dieser Darstellung ist der Versatz kaum noch erkennbar und wird unter Berücksichtigung der sich überschneidenden Fehlerbalken als vernachlässigbar bewertet.

6.2.1.2 Methanpermeabilität

Abbildung 6.16 zeigt die Permeabilität von Methan in PDMS als Funktion der mittleren Methanfugazität in Einzelgasexperimenten bei 20°C, 30°C und 40°C. Das Permeationsverhalten des Methans unterscheidet sich deutlich von dem des Butans. Zum einen sind die Permeabilitäten wesentlich geringer, zum anderen nimmt die Methanpermeabilität mit steigender Temperatur zu. Denn durch die geringe Löslichkeit des Methans im Polymer ist der Stofftransport diffusionskontrolliert. Darüber hinaus zeigt sich keine Zunahme der Permeabilität mit steigender mittlerer Fugazität, sondern die Permeabilitäten können für

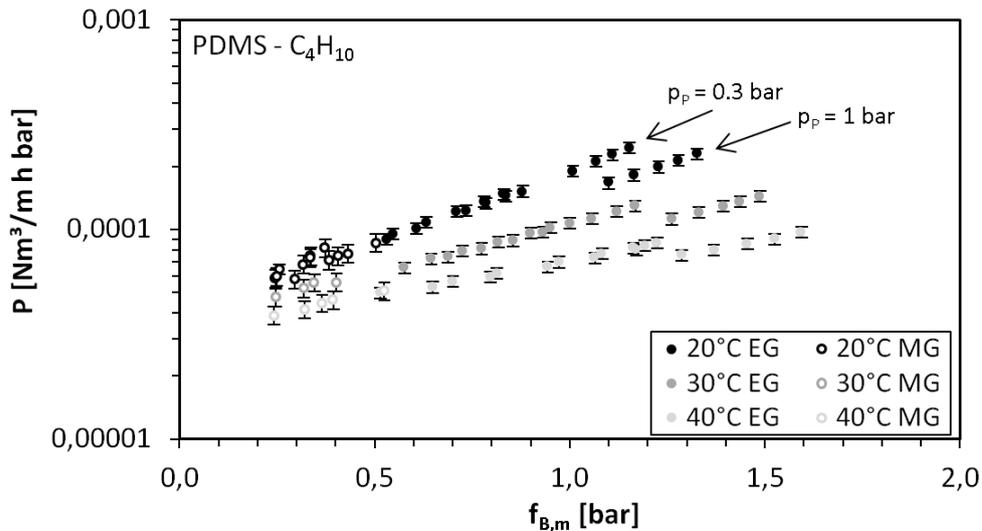


Abb. 6.14: Permeabilität Butan in PDMS, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

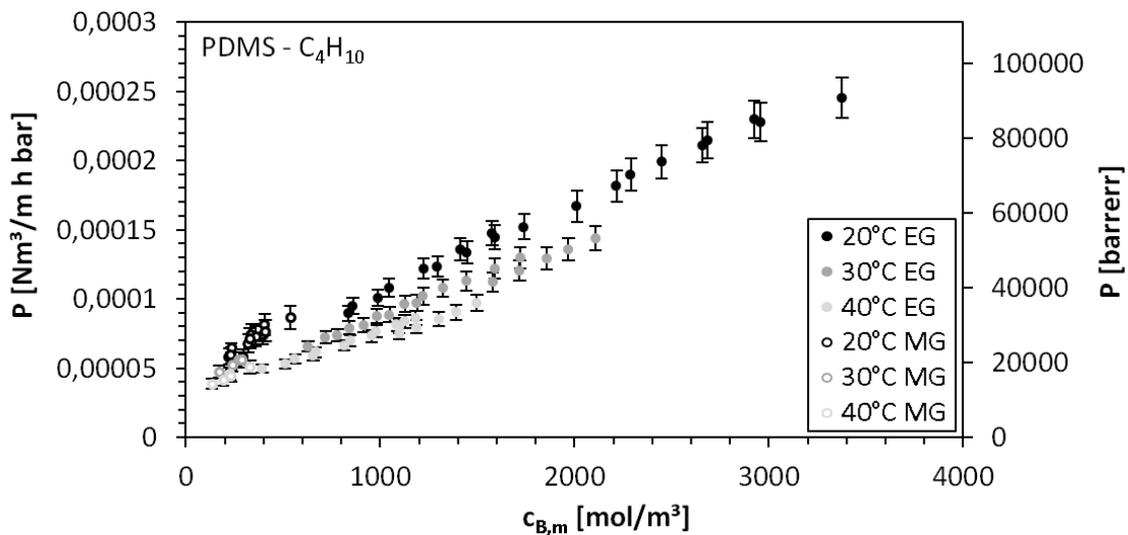


Abb. 6.15: Permeabilität Butan in PDMS, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

jede Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden. Daraus lässt sich ableiten, dass Methan in PDMS keine Polymerquellung verursacht.

In Gasmischgasexperimenten ist jedoch zu erwarten, dass die Polymerquellung durch gelöstes Butan auch die Permeabilität von Methan erhöht. In Abbildung 6.17 sind Methanpermeabilitäten von Gasmischgasexperimenten als Funktion der mittleren Butanfugazität dargestellt. Die Werte liegen in derselben Größenordnung wie die der Einzelgasexperimente. Außerdem ist aufgrund der Messwertstreuung und der Fehlerbalken keine eindeutige Abhängigkeit von der Butanfugazität erkennbar.

6 Permeationsmessungen

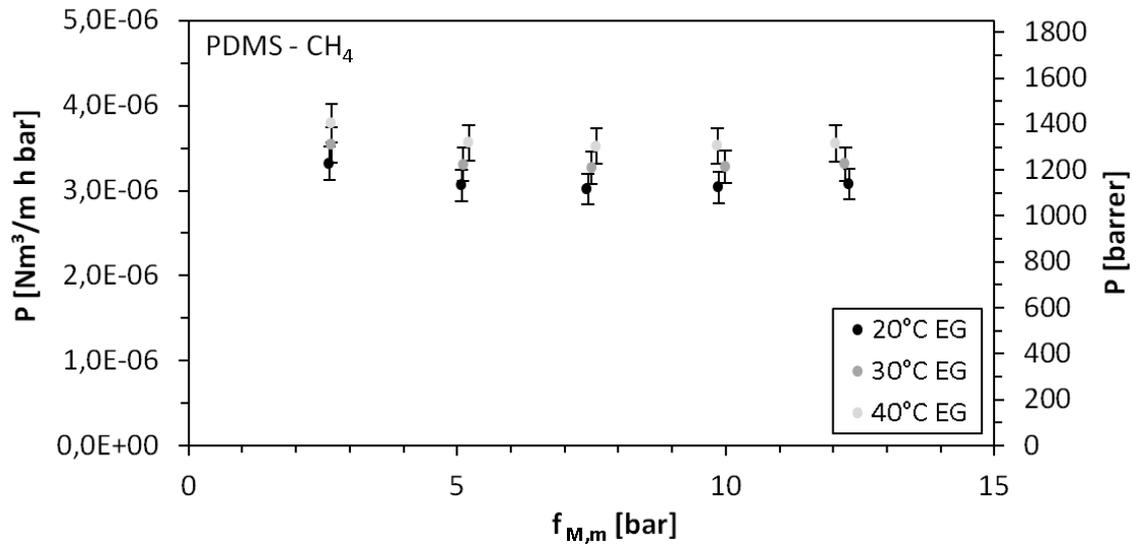


Abb. 6.16: Permeabilität Methan in PDMS, Einzelgas

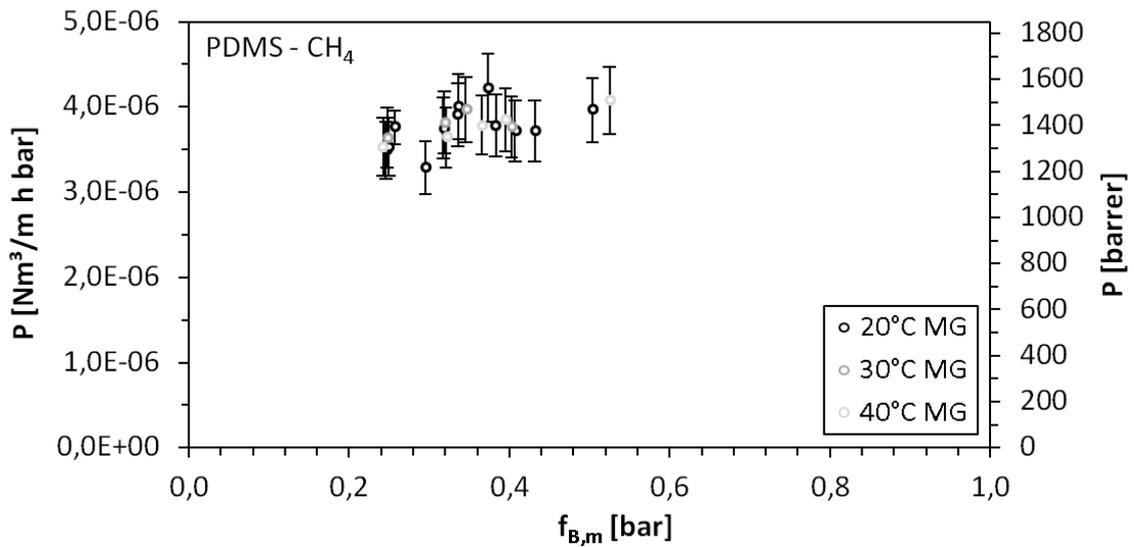


Abb. 6.17: Permeabilität Methan in PDMS, Gasgemisch

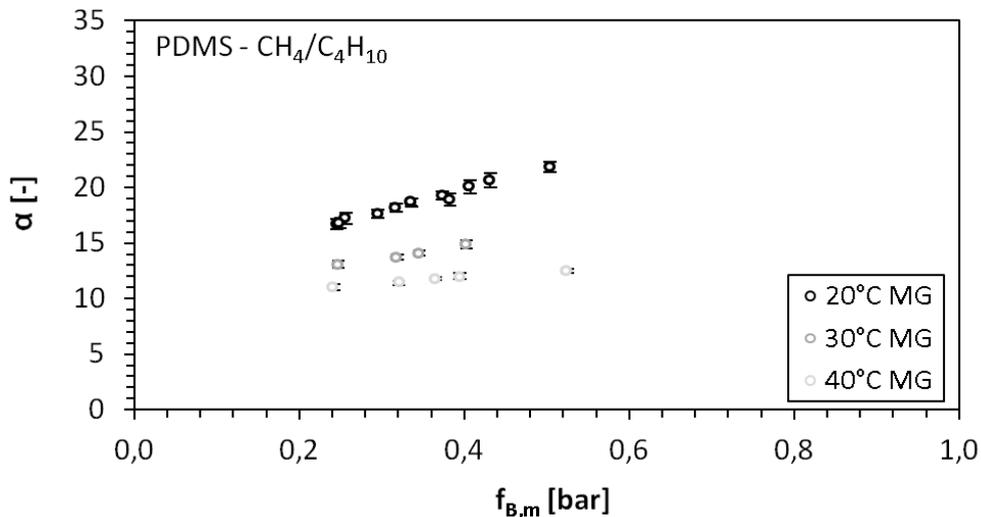


Abb. 6.18: Selektivität PDMS

6.2.1.3 Selektivität

In Abbildung 6.18 sind die in den Gemischgasexperimenten ermittelten Selektivitäten dargestellt. Je niedriger die Temperatur ist, desto höhere Selektivitäten werden erreicht. Dabei zeigt sich für jede Temperatur (20°C, 30°C, 40°C) eine klare Abhängigkeit der Selektivität von der mittleren Butanfugazität. Diese Abhängigkeit scheint linear zu sein, wobei die Steigung des Verlaufes mit sinkender Temperatur größer wird.

6.2.2 PDMS/AK Mixed Matrix Membranen

6.2.2.1 Butanpermeabilität

Abbildungen 6.19 bis 6.21 zeigen die gemessenen Butanpermeabilitäten der PDMS/AK MMM. Auch diese Membranen weisen in der Auftragung über der mittleren Butanfugazität $f_{B,m}$ einen Versatz auf, der durch unterschiedliche Permeatdrücke zustande kommt. In der Auftragung der Messwerte als Funktion der mittleren Butankonzentration $c_{B,m}$ (Abbildung 6.20) verschwindet dieser Versatz vollständig. Darüber hinaus liegen die Messwerte unterschiedlicher Temperaturen bei den Mixed Matrix Membranen näher beieinander als bei den PDMS Membranen. Dies lässt darauf schließen, dass die MMM eine geringere thermische Quellung aufweisen als die PDMS Membranen.

Die in den Gemischgasexperimenten gemessenen Permeanzen fügen sich für die PDMS/AK nicht mehr in den Verlauf der Werte aus Einzelgasexperimenten ein, sondern sind gegenüber diesen leicht erhöht. Darüber hinaus sind die Permeabilitäten der PDMS/AK MMM insgesamt deutlich geringer als die der reinen PDMS Membranen, wie der Vergleich in Abbildung 6.21 zeigt.

6.2.2.2 Methanpermeabilität

Die Methanpermeabilitäten der PDMS/AK MMM zeigen qualitativ dasselbe Verhalten wie die Methanpermeabilitäten der reinen PDMS Membranen. Die in Einzelgasmessungen ermittelten Methanpermeabilitäten sind von der mittleren Methanfugazität unabhängig und steigen mit zunehmender Temperatur. In den Gemischgasexperimenten kann im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit der Permeabilitäten von der mittleren Butankonzentration festgestellt werden. Im Vergleich mit den reinen PDMS Membranen in Abbildungen 6.22 und 6.23 fallen zwei Punkte auf, die auch für Butan festgestellt wurden. Zum einen sind die Methanpermeabilitäten der MMM deutlich geringer als die der Polymermembran und zum anderen liegen die Ergebnisse verschiedener Temperaturen näher beieinander.

6 Permeationsmessungen

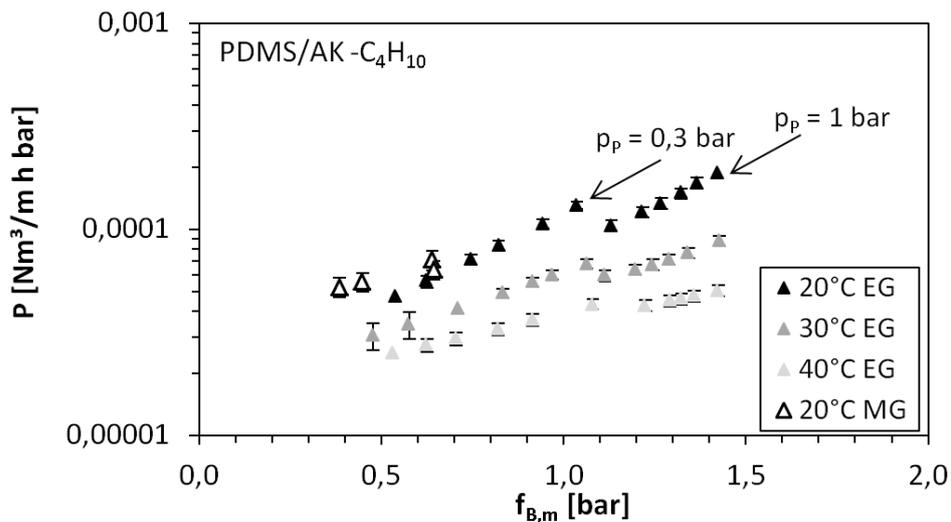


Abb. 6.19: Permeabilität Butan in PDMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)

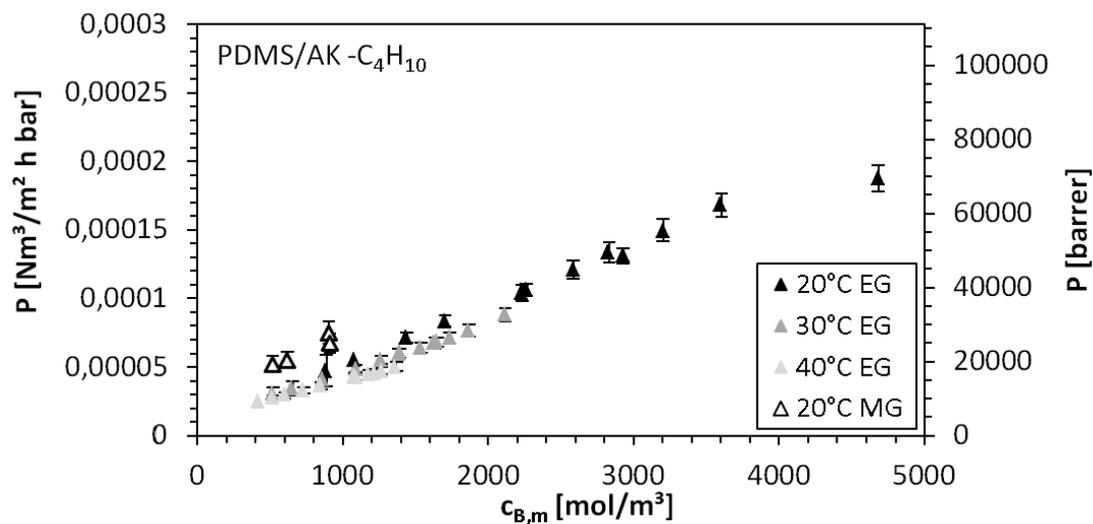


Abb. 6.20: Permeabilität Butan in PDMS/AK , Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)

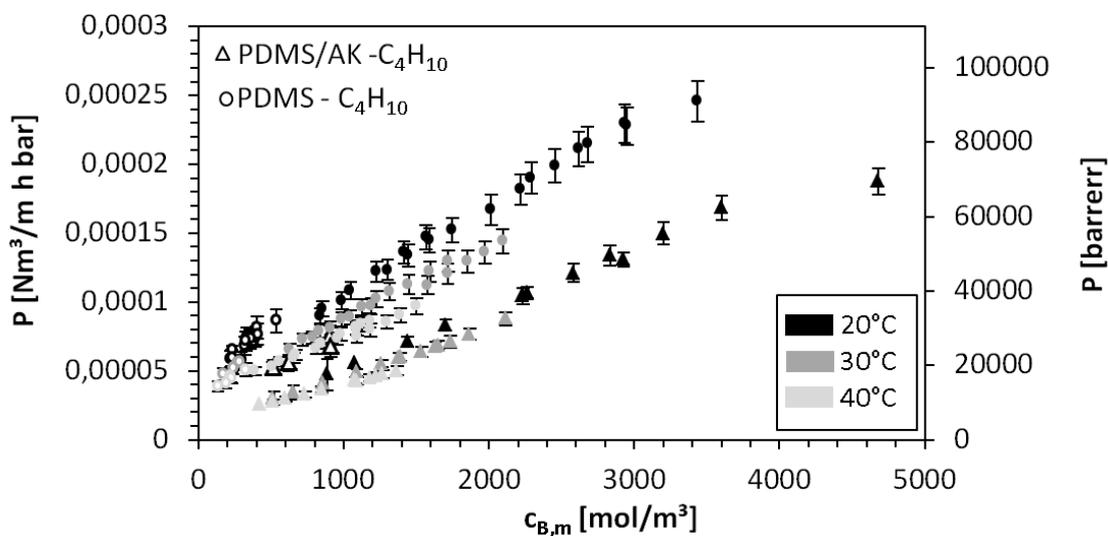


Abb. 6.21: Vergleich der Butan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK

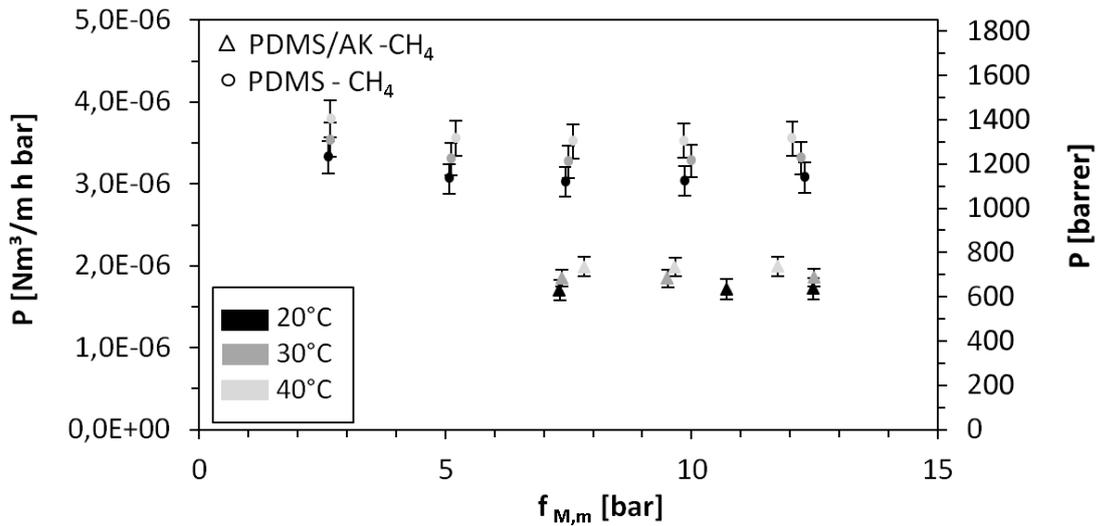


Abb. 6.22: Vergleich Methan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK, Einzelgas

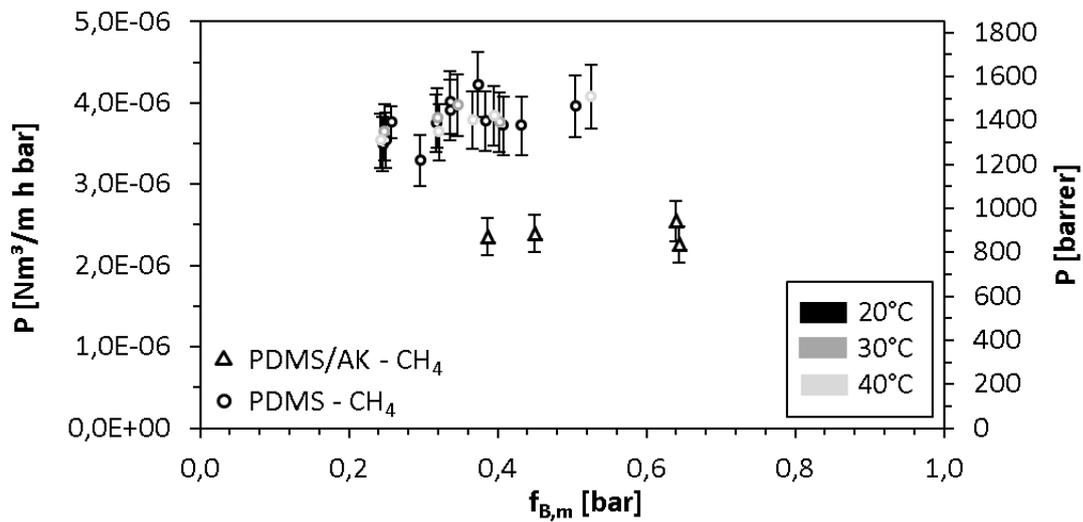


Abb. 6.23: Vergleich Methan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK, Gasgemisch

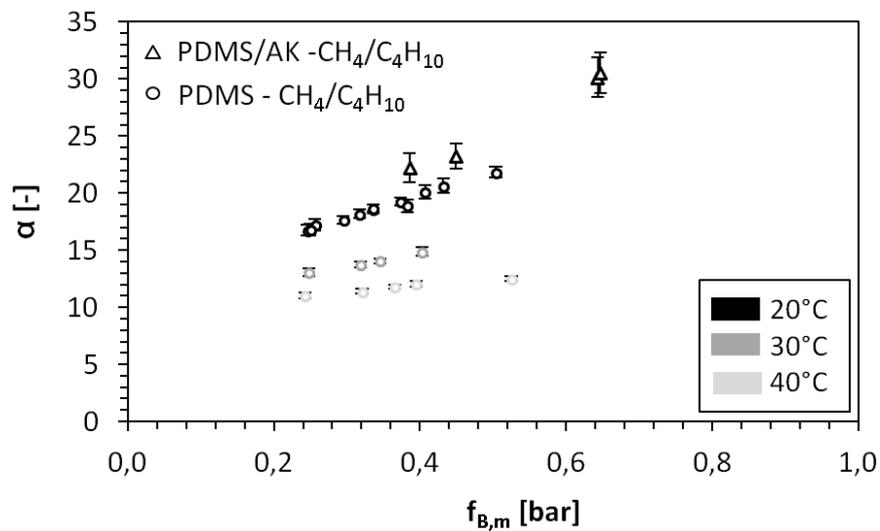


Abb. 6.24: Vergleich Selektivität in PDMS und PDMS/AK

6.2.2.3 Selektivität

Abbildung 6.24 zeigt die Selektivitäten der PDMS/AK gemeinsam mit denen der PDMS Membranen. Für die MMM liegen jedoch nur Messwerte bei 20°C vor. Die Selektivitäten beider Membranen steigen mit zunehmender mittlerer Butanfugazität scheinbar linear an. Im Vergleich zu den Polymermembranen zeigen die MMM jedoch eine um ca. 15% erhöhte Selektivität.

6.2.3 POMS Membranen

6.2.3.1 Butanpermeabilität

Die Butanpermeabilitäten der POMS Membranen sind in den Abbildungen 6.25 und 6.26 in Abhängigkeit der mittleren Butanfugazität und der mittleren gelösten Butankonzentration dargestellt. Wie bei den PDMS und PDMS/AK Membranen zeigt sich in der Darstellung über $f_{B,m}$ der Einfluss des Permeatdruckes durch einen Versatz des ansonsten exponentiellen Verlaufes. In der Darstellung über $c_{B,m}$ ist dieser Versatz nicht mehr zu sehen. Darüber hinaus ist für POMS Membranen in dieser Darstellung auch kein Einfluss der Temperatur mehr erkennbar. Alle Messpunkte formen zusammen einen gleichmäßigen Verlauf. Auch die Ergebnisse aus den Gemischgasexperimenten fügen sich in diesen Verlauf ein. Abbildung 6.27 vergleicht die Butanpermeabilität von POMS Membranen mit der Butanpermeabilität von PDMS Membranen. POMS weist stets geringere Werte auf als PDMS. Die Reduktion ist abhängig von der gelösten Konzentration und beträgt zwischen 30% bei hohen gelösten Konzentrationen und 50% bei niedrigen.

6.2.3.2 Methanpermeabilität

Auch die Methanpermeabilitäten der POMS Membranen sind geringer als die der PDMS Membranen. Sie betragen sowohl in den Einzelgas- als auch in den Gemischgasexperimenten nur etwas mehr als die Hälfte der Permeabilitäten von PDMS, siehe Abbildung 6.28 und 6.29. Außerdem zeigt sich qualitativ dasselbe Verhalten wie bei den anderen Membranarten. In den Einzelgasexperimenten ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine von der Fugazität unabhängige Permeabilität, die mit steigender Temperatur zunimmt. In den Gemischgasmessungen scheint die Methanpermeabilität im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der mittleren Butanfugazität abzuhängen.

6.2.3.3 Selektivität

Die Selektivität der POMS Membranen nimmt ebenfalls mit der mittleren Butanfugazität nahezu linear zu. Dabei ist die Selektivität der POMS Membranen ca. 15% höher als die der PDMS Membranen, wie Abbildung 6.30 zeigt. Die experimentellen Werte zeigen demnach

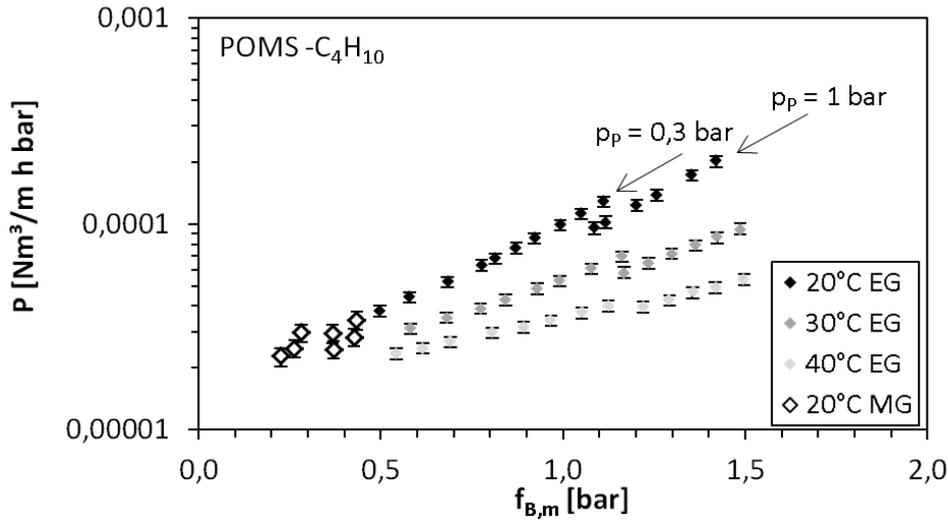


Abb. 6.25: Permeabilität Butan in POMS, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

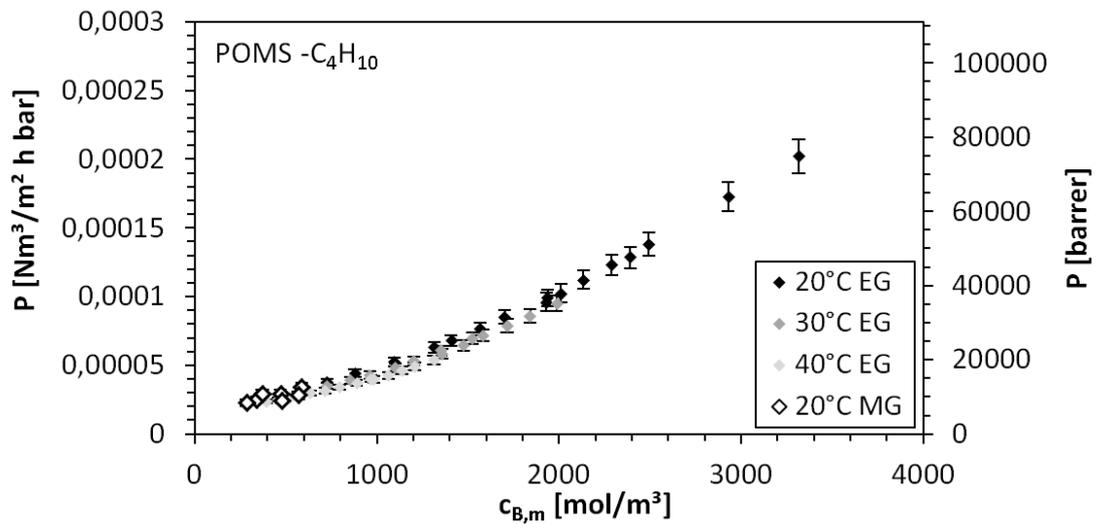


Abb. 6.26: Permeabilität Butan in POMS, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

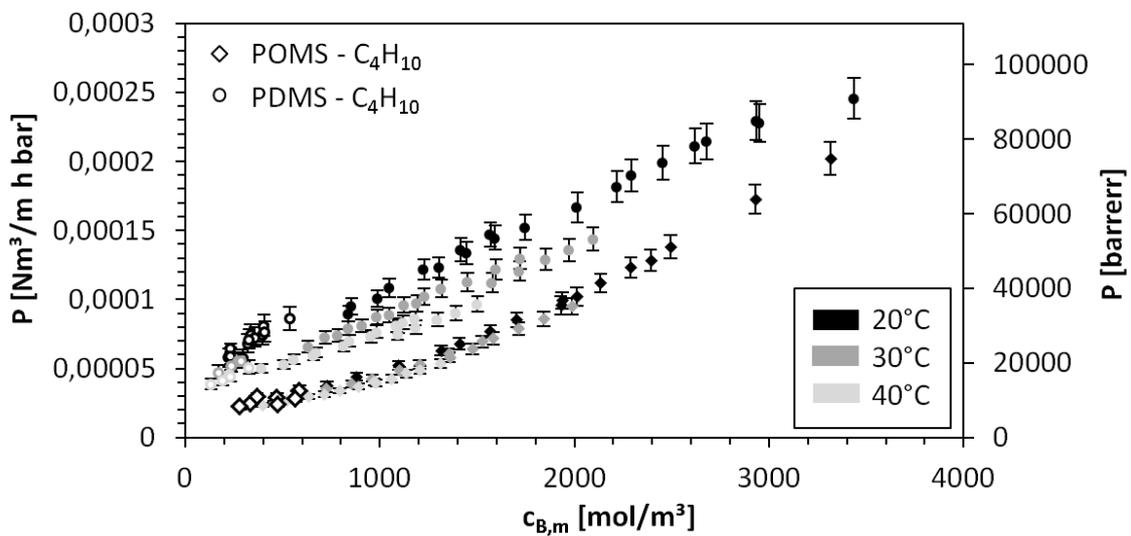


Abb. 6.27: Permeabilität Butan in POMS und PDMS

6 Permeationsmessungen

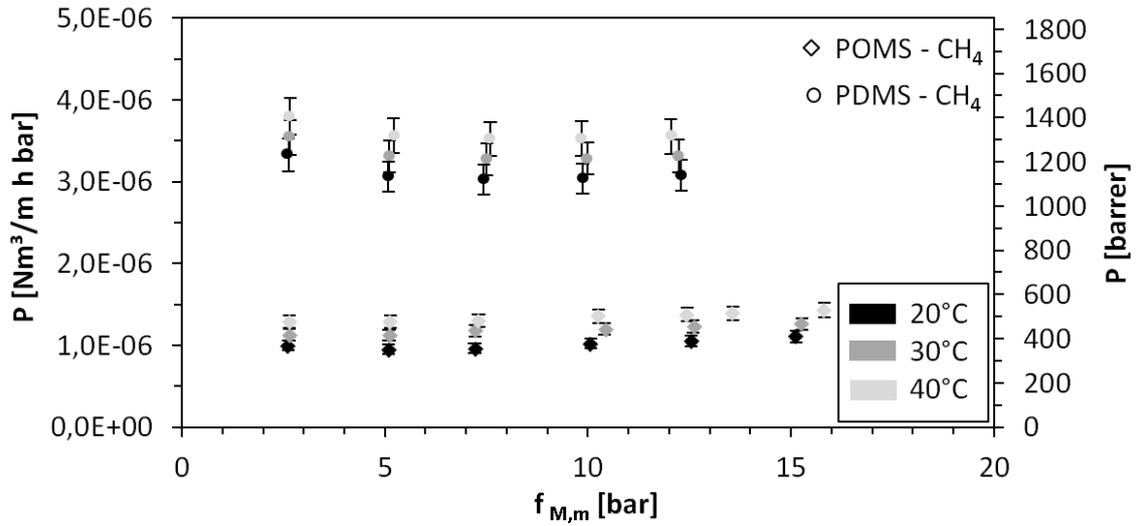


Abb. 6.28: Permeabilität Methan in POMS, Einzelgas

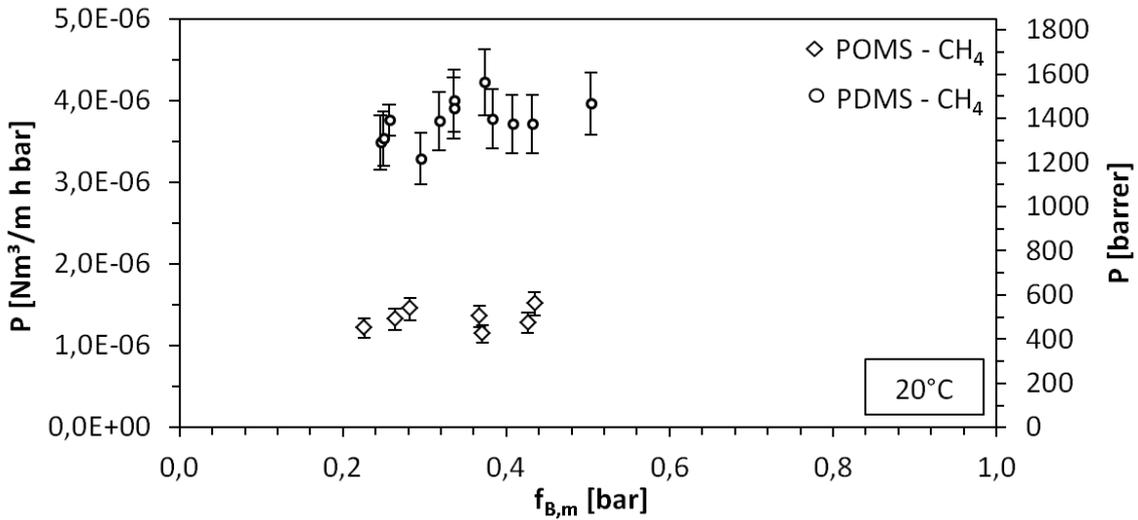


Abb. 6.29: Permeabilität Methan in POMS, Gasmisch

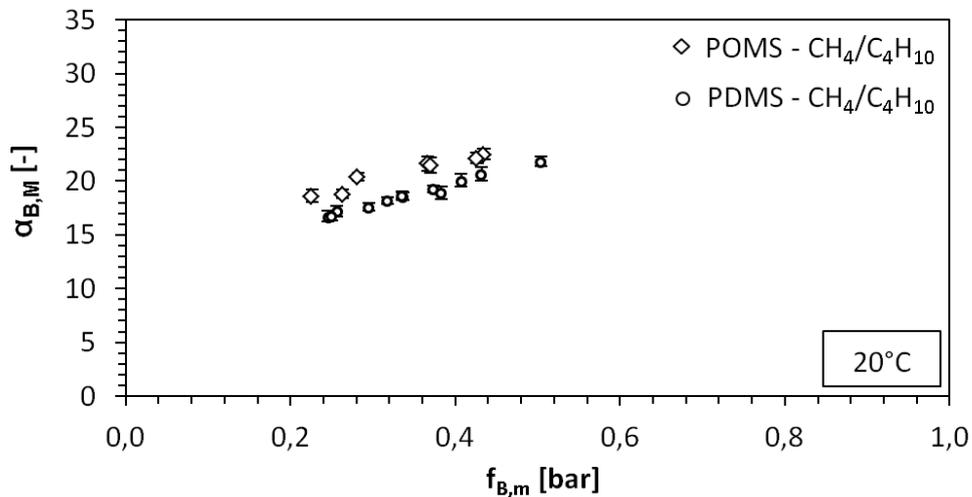


Abb. 6.30: Selektivität POMS

einen ähnlichen Selektivitätsunterschied zwischen PDMS und POMS wie zwischen PDMS und PDMS/AK.

6.2.4 POMS/AK Mixed Matrix Membranen

6.2.4.1 Butan

Die Butanpermeabilitäten der POMS/AK MMM stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen der POMS Membranen überein. Abbildung 6.31 und 6.32 zeigen die Messwerte als Funktion von $f_{m,B}$ und $c_{m,B}$. In Abbildung 6.33 ist der Vergleich zwischen MMM und reiner Polymermembran dargestellt. Für die MMM wurden zwar etwas geringere Permeabilitäten ermittelt als für POMS, aber die Fehlerbalken beider Messreihen überschneiden sich.

6.2.4.2 Methanpermeabilität

Die Einzelgaspermeabilitäten von Methan entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls den Ergebnissen der reinen Polymermembran, wie in Abbildung 6.34 zu sehen ist. In den Gemischgasexperimenten sind die Methanpermeabilitäten teilweise zwar etwas geringer als die von POMS Membranen, allerdings ist der Unterschied nicht groß genug, als dass er eine Selektivitätsverbesserung der MMM gegenüber POMS bewirken würde.

6.2.4.3 Selektivität

In Abbildung 6.36 sind die Selektivitäten der POMS/AK Membranen im Vergleich zu denen der POMS Membranen als Funktion der mittleren Butanfugazität dargestellt. Für beide Membranarten ergibt sich der auch zuvor beobachtete lineare Verlauf. Obwohl der Anstieg im Fall der MMM etwas steiler zu sein scheint als im Fall der Polymermembranen, kann im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied zwischen den Membranarten festgestellt werden. Die Selektivitäten liegen sehr nahe beieinander und die Fehlerbalken überschneiden sich.

6.3 Beurteilung der Messungengenauigkeiten und Reproduzierbarkeit

6.3.1 Vergleich der berechneten und gemessene Messwertstreuung

Anhand von Wiederholungsmessungen kann man einen Eindruck der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bekommen. Dazu wurden mit mehreren PDMS Membranproben Einzelgasmessungen durchgeführt. In Abbildung 6.37 und 6.38 sind die gemessenen Permeanzen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte sowohl für Butan als auch für Methan

6 Permeationsmessungen

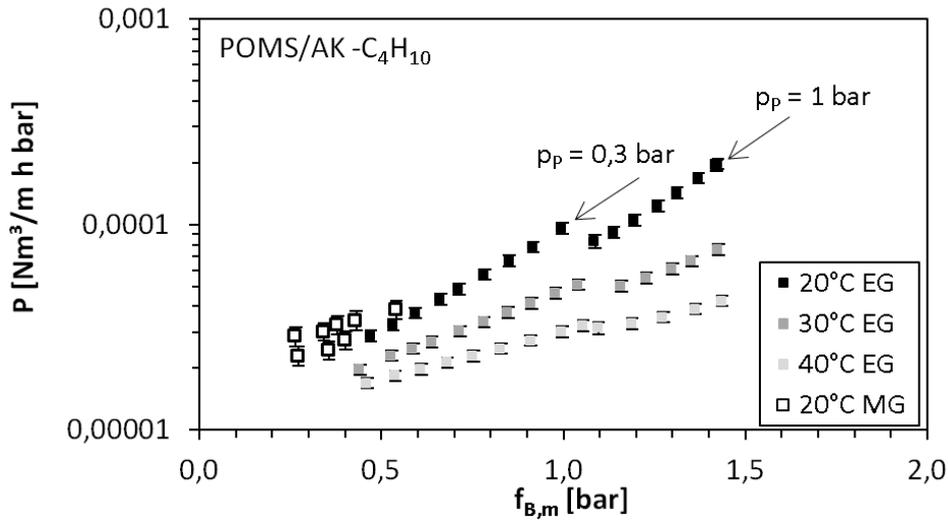


Abb. 6.31: Permeabilität Butan in POMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

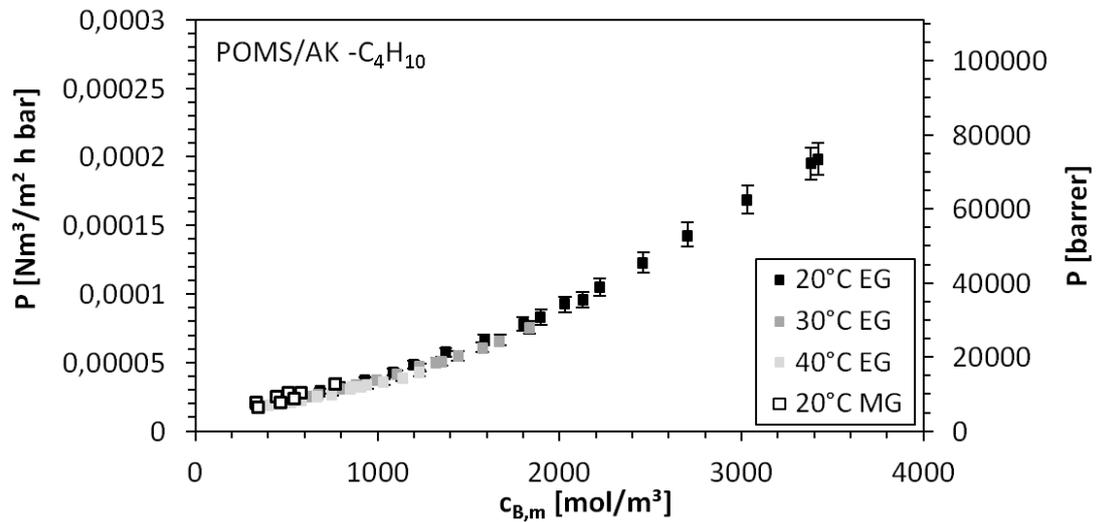


Abb. 6.32: Permeabilität Butan in POMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasmisch (MG)

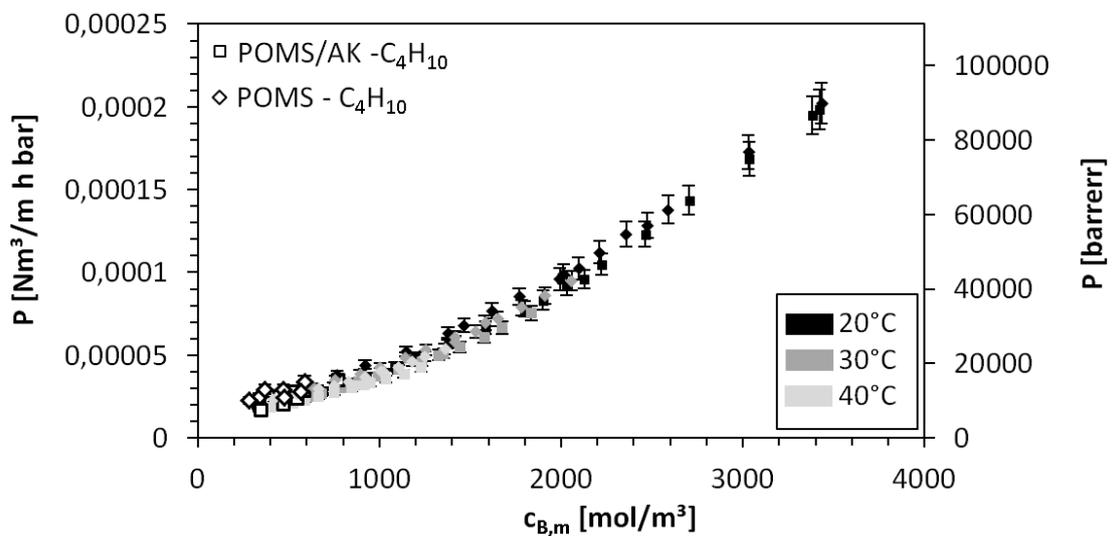


Abb. 6.33: Vergleich der Butan Permeabilität in POMS und POMS/AK

6.3 Beurteilung der Messungengenauigkeiten und Reproduzierbarkeit

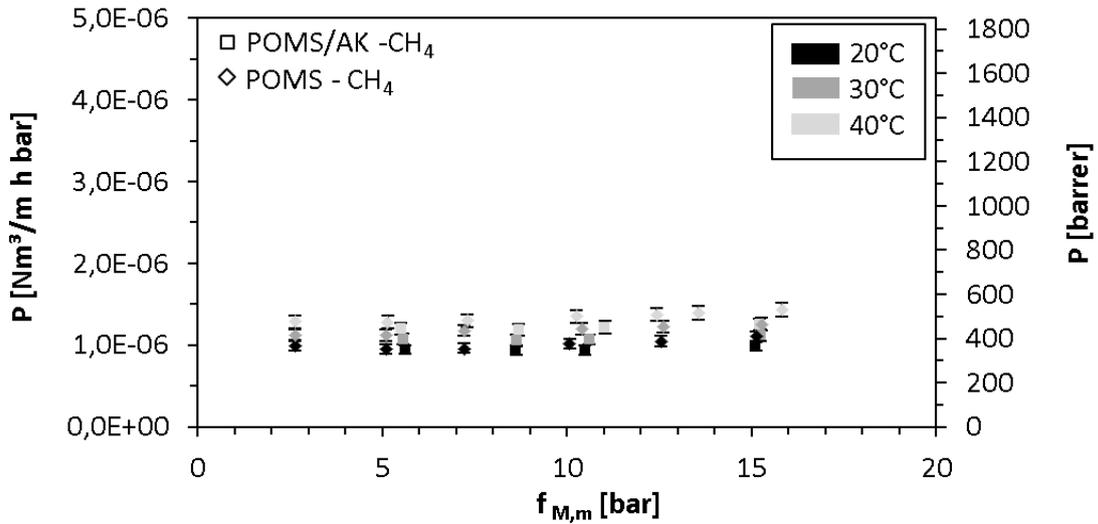


Abb. 6.34: Vergleich Methan Permeabilität in POMS und POMS/AK, Einzelgas

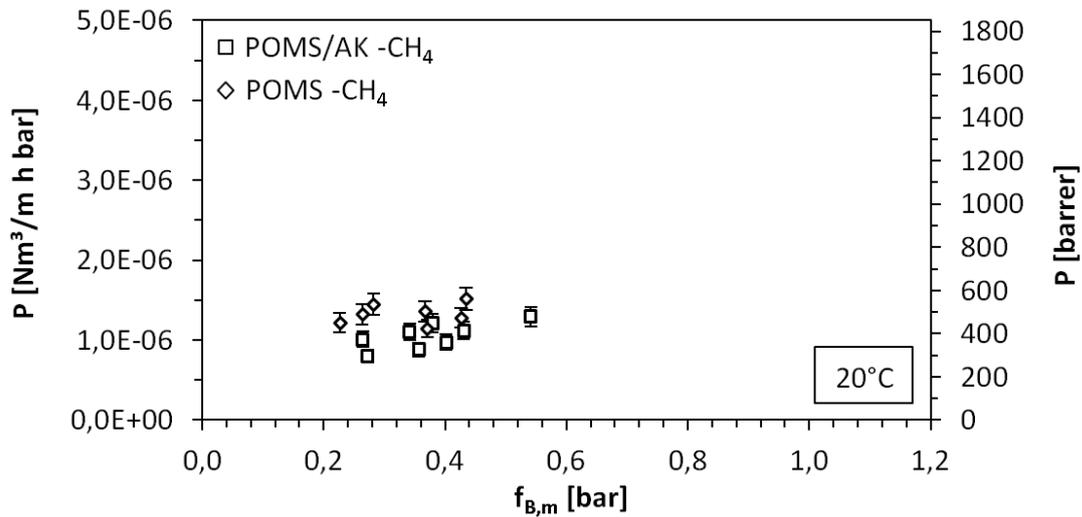


Abb. 6.35: Vergleich Methan Permeabilität in POMS und POMS/AK, Gasgemisch

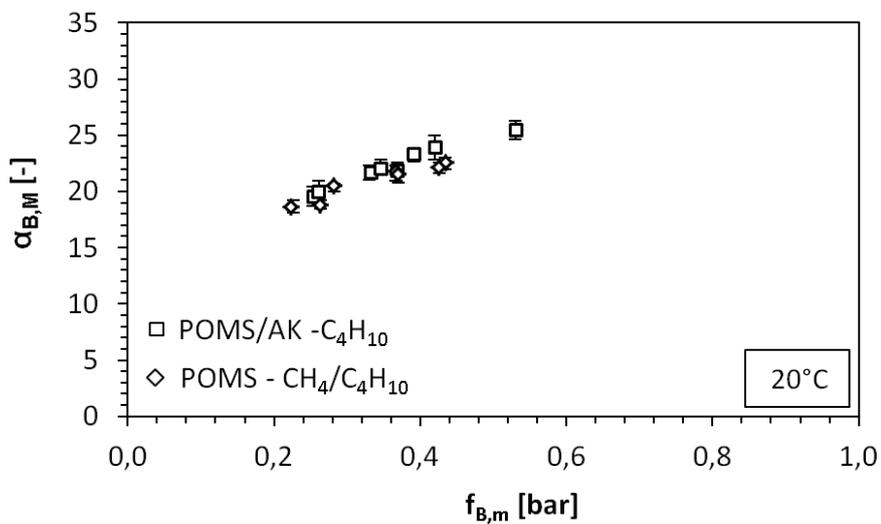


Abb. 6.36: Vergleich Selektivität in POMS und POMS/AK

stark streuen und die Fehlerbalken der einzelnen Messwerte sich nicht überschneiden. Diese Streuung ist auf die unterschiedlichen Dicken der Membranproben zurückzuführen, die sich um bis zu $15 \mu\text{m}$ unterscheiden. Die Ergebnisse der Permeabilitäten sind in den Abbildungen 6.39 und 6.40 dargestellt. Zum einen ist zu erkennen, dass sich die Fehlerbalken fast aller Messungen bei gleichem $c_{B,m}$ oder gleichem $f_{M,m}$ und gleicher Temperatur überschneiden. Zum anderen zeigen die Diagramme, dass die maximale Spreizung der Messwerte etwas größer ist, als die angegebenen Fehlerbalken. Bei einem normalverteilten Messfehler beträgt das Verhältnis von 95% Konfidenzintervall zu maximaler Spreizung ca. $2/3$ (vgl. S. 66). Anhand von Abbildungen 6.39 und 6.40 lässt sich einschätzen, dass dieses Verhältnis bei den vorliegenden Messwerten erfüllt ist.

Zur Beurteilung der Selektivitätsmessgenauigkeit wurden in Abbildung 6.41 die gemittelten Selektivitäten und die der einzelnen Messpunkte in ein gemeinsames Diagramm eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die Streuung der Einzelpunkte fast immer innerhalb der berechneten Fehlerintervalle für den zufälligen Messfehler liegt. Da die Selektivität sehr stark von den Butankonzentrationen in Feed und Permeat abhängt, kann sich durch eine leicht veränderte Kalibrierung des Gaschromatographen bereits eine signifikante Änderung in der berechneten Selektivität ergeben. Da es sich dabei um einen systematischen Fehler handelt, wurde er nicht in die Fehlerfortpflanzungsrechnung einbezogen. Das Diagramm in Abbildung 6.42 zeigt die gemessenen Selektivitäten für PDMS und PDMS/AK bei 20°C . Hier werden die Ergebnisse mit denen verglichen, die man bei Verwendung einer der in Tabelle 6.4 genannten alternativen Kalibrierungen erhält. Es ist zu erkennen, dass die Selektivität jedes Messpunktes durch eine andere Kalibrierung ein bis drei Einheiten nach oben verschoben wird. Dies entspricht ca. 5% bis 15% des Messwertes. Für jede Kalibrierung lässt sich aber immer noch feststellen, dass die PDMS/AK Membranen höher liegen als die PDMS Membranen.

Insgesamt können die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit als reproduzierbar beurteilt werden und die berechneten Fehlerbalken sind in plausibler Größenordnung.

6.3.2 Fehleranteile einzelner Messgrößen am Gesamtfehler

Mithilfe der Fehlerberechnung lässt sich beurteilen, in welchem Maße die Messunsicherheiten der einzelnen Größen die ermittelten Permeabilitäten und Selektivitäten beeinflussen. Dazu wurden für einige exemplarische Einzelgas- und Gemischgasmessungen die Anteile der einzelnen Fehler am gesamten maximalen Fehler ausgewertet.

Wie in Abschnitt 5.1.2.4 erläutert, setzt sich der maximale Fehler einer indirekten Messgröße linear aus den maximalen Fehlern der direkten Messgrößen multipliziert mit den

6.3 Beurteilung der Messungenauigkeiten und Reproduzierbarkeit

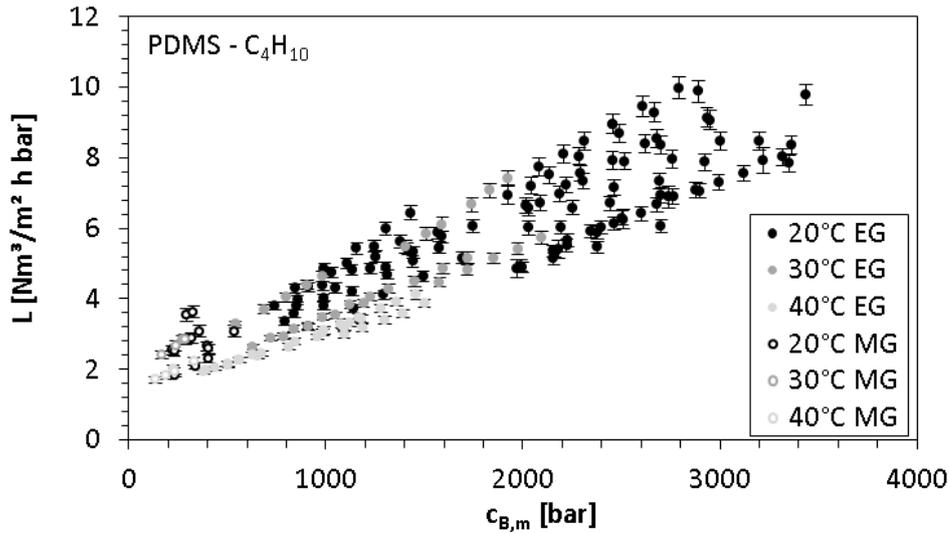


Abb. 6.37: Mehrfachmessung Permeanz Butan in PDMS

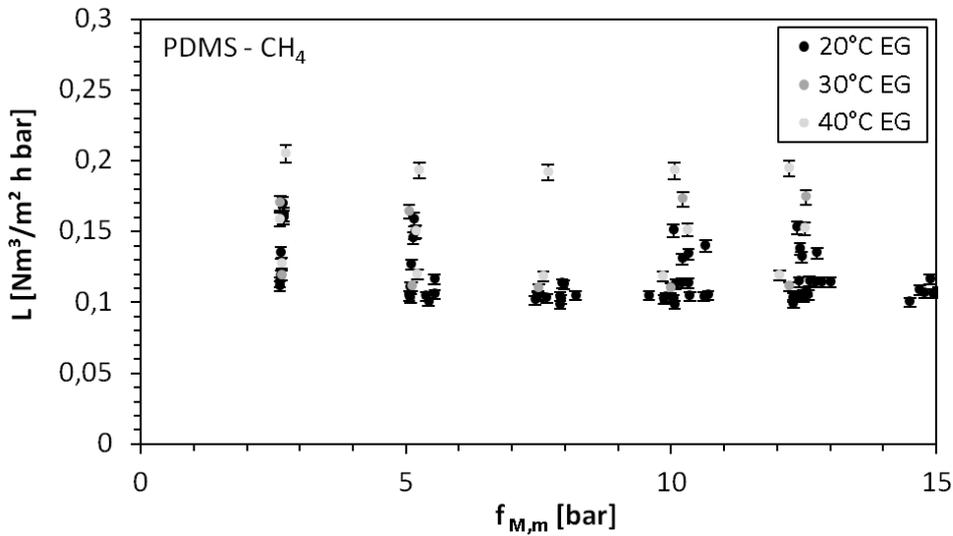


Abb. 6.38: Mehrfachmessung Permeanz Methan in PDMS

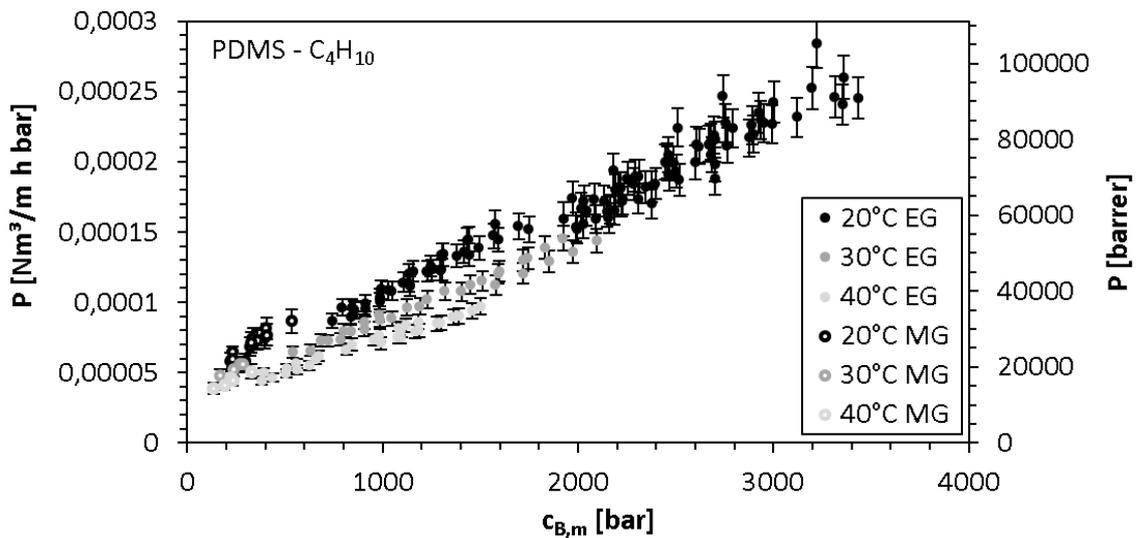


Abb. 6.39: Mehrfachmessung Permeabilität Butan in PDMS

6 Permeationsmessungen

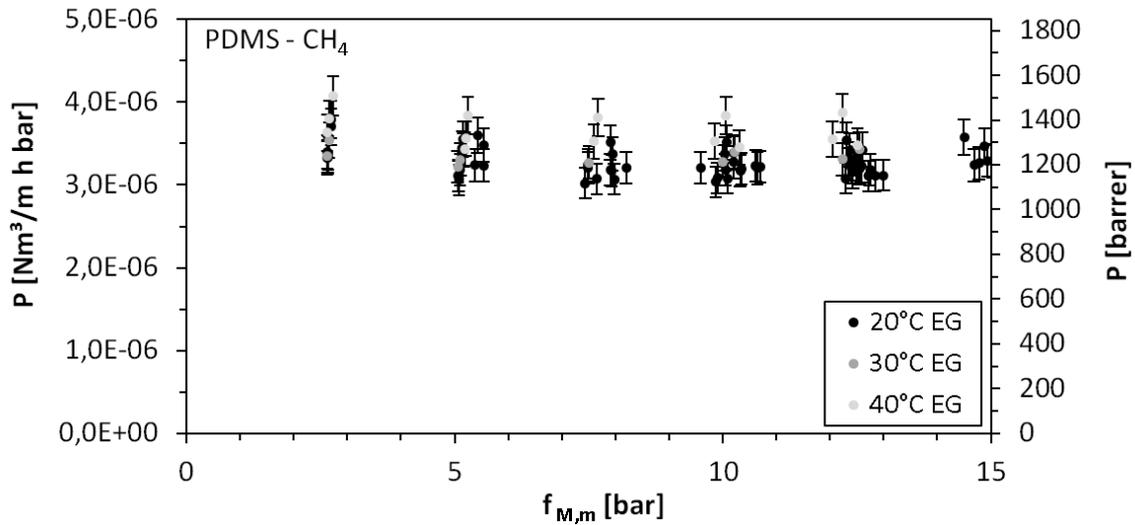


Abb. 6.40: Mehrfachmessung Permeabilität Methan in PDMS

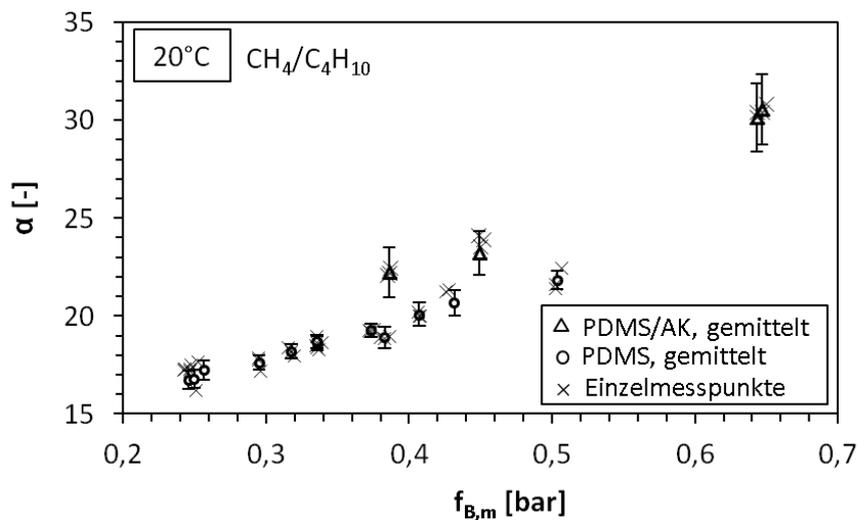


Abb. 6.41: Zufällige Selektivitätsstreuung, Mittelwerte (Symbole) und einzelne Messpunkte (Kreuze)

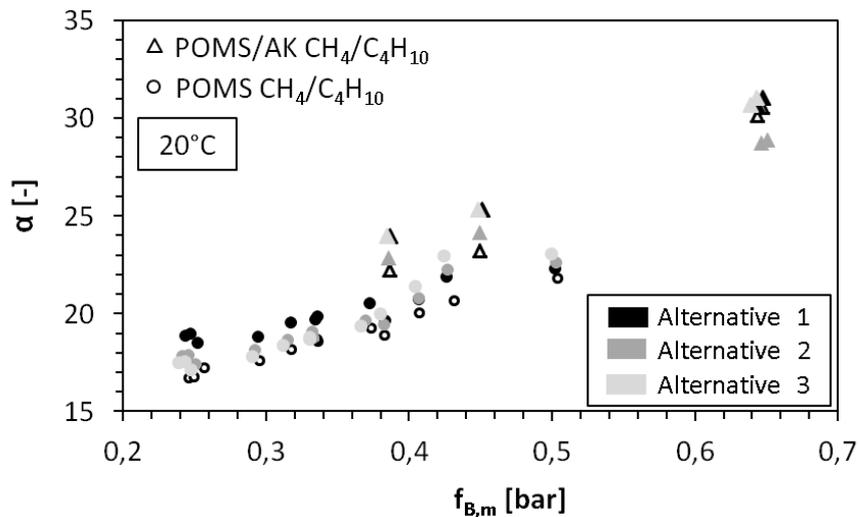


Abb. 6.42: Selektivitätsungenauigkeit durch Kalibrierung, angewendete Kalibrierung (leere Symbole), alternative Kalibrierungen (volle Symbole)

partiellen Ableitungen zusammen [58, 40]:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (5.2)$$

Bezug nehmend auf Gleichung 5.2 werden im Folgenden die Fehleranteile einzelner Messgrößen als Verhältnis γ_i folgendermaßen berechnet:

$$\gamma_i = \frac{\left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i \right|}{\Delta F} \quad (6.5)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.43 bis 6.45 dargestellt. Wie Abbildung 6.43 zeigt, setzt sich der Fehler von P_M für alle Experimente sehr gleichmäßig zusammen. Den größten Anteil haben die Fehler der Schichtdicke δ und des Membrandurchmessers d_M mit 70% und 20% des Gesamtfehlers. Der Fehleranteil des Permeatstroms \dot{V}_P ist kleiner 10% und der des Feeddrucks kleiner 5%. In Gemischgasmessungen trägt der Fehler der Permeatzusammensetzung ebenfalls zwischen 5 und 10% zum Gesamtfehler bei. Die Fehler von Permeatdruck, Temperatur und Feedzusammensetzung haben keinen nennenswerten Anteil am Gesamtfehler.

Die Fehler der Butanpermeabilität setzen sich ähnlich zusammen, siehe Abbildung 6.44. Auch hier machen die Schichtdicke und der Membrandurchmesser in den Einzelgasmessungen den größten Fehleranteil aus. Jedoch spielen die Messgenauigkeiten der Drücke eine umso größere Rolle, je geringer die transmembranen Druckdifferenz ist. Ihr Anteil am Gesamtfehler kann bei Druckdifferenzen unter 0,5 bar auf bis zu 20 % ansteigen. Die Anteile der anderen Fehler nehmen dann entsprechend geringere Werte an. In Gemischgasversuchen spielen außerdem die Fehler der Gasanalyse eine wichtigere Rolle als bei der Bestimmung der Methanpermeabilitäten. Der Fehler durch die Größen $y_{B,F}$ und $y_{B,P}$ kann jeweils zwischen 5% und 20% des Gesamtfehlers ausmachen.

Die Analysegenauigkeit ist auch bestimmend für den Gesamtfehler der ermittelten Selektivitäten. Insgesamt gehen bis zu 80% des Fehlers auf die Analytik zurück. Die Fehler der Butananteile in Feed und Permeat machen jeweils 35-45% des Gesamtfehlers aus. Darüber hinaus sind für die Selektivitäten auch die Messfehler der Drücke und Temperaturen von Bedeutung. Der Anteil am Gesamtfehler beträgt für den Permeatdruckfehler bis zu 20%, für den Temperaturfehler bis zu 15% und für den Feeddruckfehler bis zu 10%.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle vier Membranarten zeigen qualitativ folgende Ergebnisse:

- Die in Einzelgasmessungen ermittelten Butanpermeabilitäten steigen mit der gelösten Butanmenge an. Dabei zeigen die isothermen Verläufe in der Auftragung über der mittleren Fugazität $f_{B,m}$ einen druckabhängigen Sprung, der in der Auftragung über der mittleren gelösten Konzentration $c_{B,m}$ verschwindet.

6 Permeationsmessungen

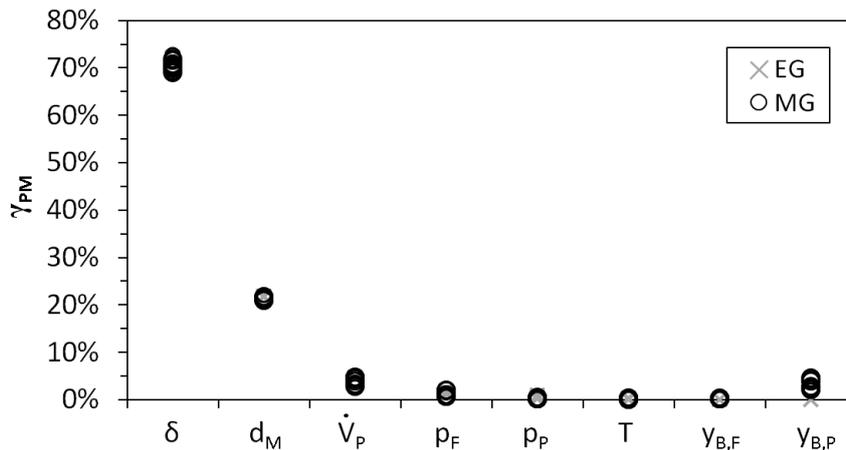


Abb. 6.43: Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Methanpermeabilität

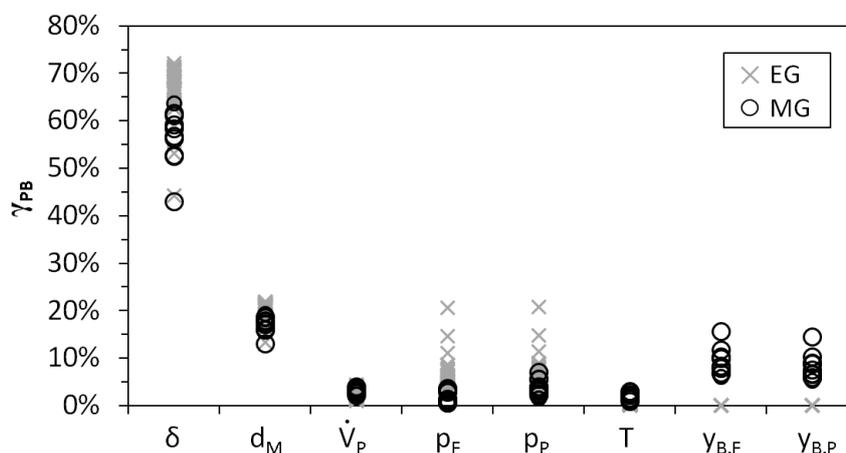


Abb. 6.44: Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Butanpermeabilität

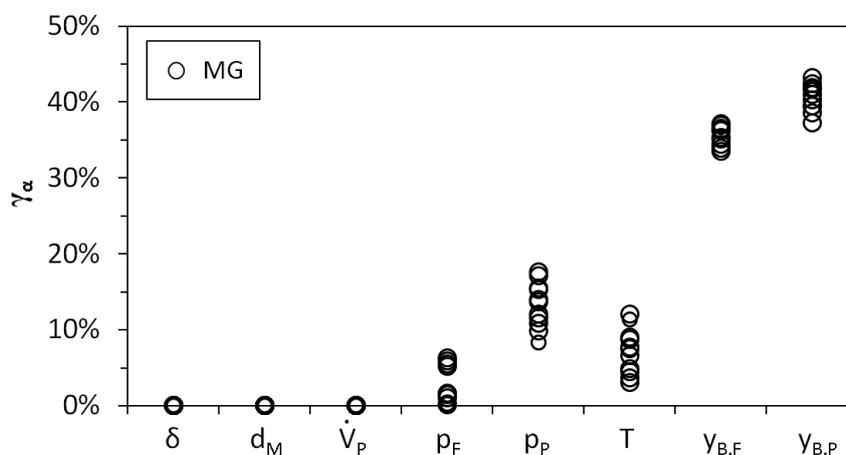


Abb. 6.45: Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Selektivität

- Die Methanpermeabilitäten sind in Einzelgasmessungen unter isothermen Bedingungen konstant.
- Mit steigender Temperatur nehmen die Methanpermeabilitäten zu und die Butanpermeabilitäten ab.
- In den Gemischgasmessungen liegen die Methanpermeabilitäten in derselben Größenordnung wie in den Einzelgasmessungen und es ist keine eindeutige Abhängigkeit von der gelösten Butanmenge zu erkennen.
- Die Selektivitäten nehmen mit steigender gelöster Butanmenge zu.
- Die in Gemischgasmessungen ermittelten Butanpermeabilitäten fügen sich weitestgehend in den Verlauf der Einzelgaspermeabilitäten ein und sind nur für die PDMS/AK Membranen deutlich erhöht.

Im Vergleich der Membranarten untereinander wurde Folgendes beobachtet:

- Die PDMS Membranen sind permeabler, aber weniger selektiv sind als die POMS Membranen.
- Die PDMS/AK Membranen weisen im Vergleich zu reinen PDMS Membranen verminderte Permeabilitäten aber erhöhte Selektivitäten auf.
- Die POMS/AK Membranen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit dieselben Permeabilitäten und Selektivitäten wie die reinen POMS Membranen.

Die gemessene Verbesserung der Selektivität von PDMS/AK MMM gegenüber PDMS Membranen stützt die Theorie, auf der diese Arbeit beruht, dass die Kombination von mikroporöser Aktivkohle und gummiartigem Polymer in einer MMM erfolgsversprechend ist. Allerdings existieren dabei anscheinend Einschränkungen, da für die POMS/AK Membranen keine Selektivitätssteigerung erzielt wurde.

Des Weiteren wurde in Abschnitt 6.3.1 gezeigt, dass die mit Fehlerfortpflanzung berechneten Messgenauigkeiten die zufällige Messwertstreuung der Permeabilitäten und Selektivitäten plausibel beschreiben. Jedoch wird die Selektivität bereits durch geringe Variation der Kalibrierfunktion deutlich verschoben, hier zwischen 5% und 15%. Diese hohe Sensitivität kommt dadurch zustande, dass die partiellen Ableitungen $\frac{\partial \alpha}{\partial y_{B,F}}$ und $\frac{\partial \alpha}{\partial y_{B,P}}$ bei den untersuchten Bedingungen Werte der Größenordnungen 10^2 und 10^3 annehmen. Die Ungenauigkeiten der Gaszusammensetzungen machen dadurch den größten Anteil an der Messungenauigkeit der Selektivität aus, siehe Abschnitt 6.3.2.

Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass sich die Permeatzusammensetzung bei den untersuchten Bedingungen nur um bis zu 2% (vom Messwert) ändert, wenn die Selektivität der Membran um bis zu 15% variiert. Ein Membranmodell, in welchem entsprechend zu hohe oder zu niedrige Selektivitäten hinterlegt sind, kann also trotzdem eine gute Genauigkeit für die Permeatzusammensetzung aufweisen. Dies ist aus anwendungstechnischer Sicht eine wichtige Information, da die Permeatzusammensetzung die größere praktische Bedeutung hat.

6 Permeationsmessungen

7 Bildung eines mechanistischen Stofftransportmodells

7.1 Modellstruktur

Das neue Modell für Stofftransport durch MMM beinhaltet die simultane Lösung stationärer differenzieller Stoffbilanzen. In seiner Struktur entspricht es einem eindimensionalen, axialen Zweiphasenmodell, das in ähnlicher Form auch zur Modellierung von Blasensäulen oder Festbetten verwendet werden kann [56]. Durch die Ortsauflösung ist es möglich lokale Abhängigkeiten innerhalb der Membran zu erfassen. Dabei ist das Gleichungssystem der eindimensional diskretisierten Struktur jedoch weniger komplex als das einer vergleichbaren zwei- oder dreidimensionalen Struktur. Dies stellt einen Vorteil gegenüber den bisher veröffentlichten rigorosen Modellen für Mixed Matrix Membranen dar (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Abbildungen 7.1 und 7.2 veranschaulichen die Struktur des Modells. Die MMM wird senkrecht zur Oberfläche diskretisiert. Unter der Voraussetzung homogener verteilter Partikel ist der Dispersphasenanteil konstant über Membranfläche und -dicke. In jedem Element liegen beide Phasen nebeneinander vor und stehen über die Phasengrenzfläche A_{PG} in Kontakt. Da der Füllstoff dispers vorliegt, ist es notwendig diese Phase in regelmäßigen Abständen durch eine stoffdichte Begrenzung in mehrere Schichten zu unterteilen. Durch diese Einteilung wird der Abgrenzung der einzelnen Partikel voneinander Rechnung getragen. Die Polymerphase dagegen verläuft kontinuierlich durch die Membran, so dass den Gasmolekülen ein durchgängiger Weg im Polymer von der Feed- zur Permeatseite zur Verfügung steht. Die einzelnen Schichten werden wiederum in eine bestimmte Anzahl Diskretisierungspunkte eingeteilt. Die in Abbildung 7.2 dargestellte Membran besteht aus drei Schichten, mit jeweils vier Punkten. Im Folgenden wird die Anzahl der Schichten mit N_S bezeichnet und die Anzahl der Punkte pro Schicht mit N_P . Die Gesamtzahl der differenziellen Elemente N ergibt sich zu

$$N = N_P \cdot N_S$$

Stofftransport findet sowohl im Polymer als auch im Füllstoff und zwischen beiden Phasen statt. Da in einem porösen System verschiedene Transportmechanismen auftreten können (vgl. Abschnitt 3.3), wird die Füllstoffphase in drei weitere Phasen unterteilt, siehe dazu Abbildung 7.3:

1. Eine undurchlässige feste Phase, in der kein Stofftransport auftritt.

7 Bildung eines mechanistischen Stofftransportmodells

2. Eine Porenphase, welche gasförmige Moleküle enthält und in der viskoser Gasfluss, gewöhnliche Diffusion oder Knudsendiffusion auftreten können.
3. Eine Adsorbatphase, welche adsorbierte Moleküle enthält und in der Oberflächendiffusion, Bewegung der Kondensatphase oder konfigurable Diffusion auftreten können.

Die Konzentrationen in Polymer-, Poren- und Adsorbatphase werden in jedem differenziellen Element gemittelt und im Folgenden mit c , z und q bezeichnet. Die Gasphase in den Poren befindet sich im Gleichgewicht mit der Adsorbatphase. Die stationären Stoffbilanzen werden an einem differenziellen Element folgendermaßen formuliert:

Stoffbilanz für die Polymerphase:

$$0 = \dot{N}_{Poly,i}(n-1) - \dot{N}_{Poly,i}(n) - \dot{N}_{SÜ,i}(n) \quad (7.1)$$

Stoffbilanz für die Füllstoffphase:

$$0 = \dot{N}_{Pore,i}(n-1) - \dot{N}_{Pore,i}(n) + \dot{N}_{Ads,i}(n-1) - \dot{N}_{Ads,i}(n) + \dot{N}_{SÜ,i}(n) \quad (7.2)$$

7.2 Auftretende Stoffströme

7.2.1 Transport im Polymer

Der Stofftransport innerhalb des Polymers ist diffusiv und die Formulierung des Stoffstromes erfolgt wie in Abschnitt 3.3 beschrieben über das Ficksche Gesetz. Die in der MMM dispergierten Partikel bewirken jedoch zwei Änderungen im Vergleich zu Gleichung 3.35, die für reine Polymermembranen formuliert wurde:

1. Unter der Voraussetzung homogen verteilter Partikel ist die für den Stoffstrom zur Verfügung stehende Querschnittsfläche um den Phasenanteil des Füllstoffes φ_d reduziert.
2. Der Diffusionsweg durch die Polymerphase einer MMM ist aufgrund der Partikel länger als durch eine reine Polymermembran. Dies wird durch den Faktor $\frac{1}{\tau}$ berücksichtigt. Darin ist τ die Tortuosität des Diffusionsweges im Polymer. Im Buch von Do [29] sind vier verschiedene Modelle genannt, um die Tortuosität eines porösen Systems abzuschätzen. Hier wird sie folgendermaßen berechnet:

$$\tau = 1 + 0,5 \varphi_d \quad (7.3)$$

Diese Gleichung geht auf J. C. Maxwell zurück und wurde von Akanni und Evans [2] anhand von Monte-Carlo Simulationen bestätigt [29].

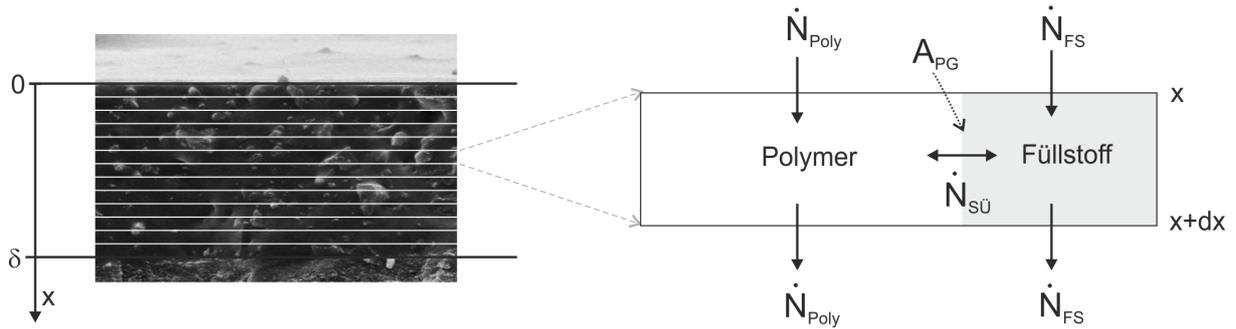


Abb. 7.1: Eindimensionale Diskretisierung einer Mixed Matrix Membran, links: Diskretisierung, rechst: differenzielles Volumenelement

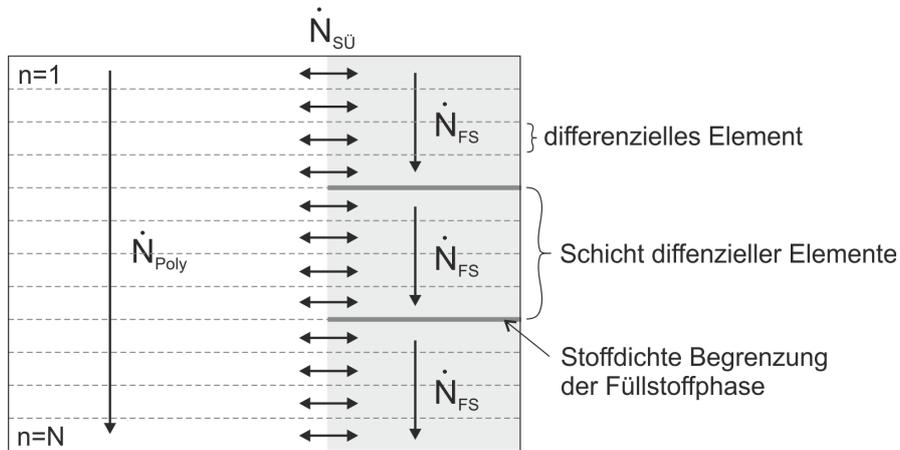


Abb. 7.2: Anordnung der diskreten Elemente in der Modellstruktur

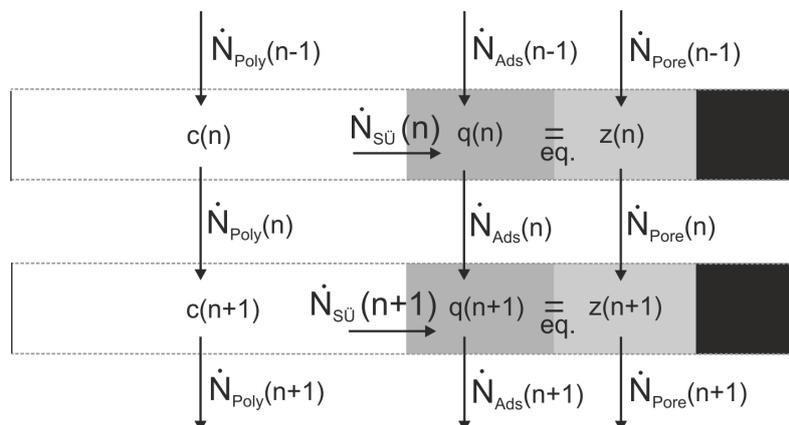


Abb. 7.3: Bilanzierung

7 Bildung eines mechanistischen Stofftransportmodells

Für den Stoffstrom der Komponente i an der Stelle x im Polymer ergibt sich:

$$\dot{N}_{i,Polym}(x) = -\frac{1}{\tau} D_{p,i}(x) \left(\frac{dc_i}{dx} \right)_x (1 - \varphi_d) A_M \quad (7.4)$$

Im neuen Modell wird der Konzentrationsgradient durch einen Differenzenquotienten angenähert. Für den Stoffstrom zwischen dem n -ten und dem $(n+1)$ -ten Element gilt

$$\dot{N}_{Polym,i}(n) = -\frac{1}{\tau} D_{p,i}(n) \frac{c_i(n+1) - c_i(n)}{\Delta x} (1 - \varphi_d) A_M$$

Die differenzielle Länge Δx berechnet sich aus der Membrandicke δ und der Anzahl differentieller Elemente N :

$$\Delta x = \frac{\delta}{N - 1}$$

7.2.2 Transport im Füllstoff

Da sich der Stofftransport im Füllstoff auf die Adsorbat- und die Porenphase aufteilen kann, ist es für die Modellierung notwendig zu beurteilen, in welchem Umfang die Poren mit Gas oder Adsorbat gefüllt sind. In dem hier untersuchten Stoffsystem ist die Porengrößenverteilung sehr eng und die Durchmesser liegen im Bereich der Moleküldurchmesser, s. Abschnitt 4.3.2.2. Dies lässt darauf schließen, dass die Moleküle in den Poren weder eine mehrschichtige Adsorbatphase bilden noch gasförmig vorliegen, vgl. Abbildungen 4.9 und 3.1. Es ist daher davon auszugehen, dass nur konfigurale Diffusion auftritt, die sich als Oberflächendiffusion formulieren lässt, s. Abschnitt 4.3.2.3.

$$\dot{N}_{i,Ads}(n) = \dot{n}_{i,s}(n) \epsilon \varphi_d A_M$$

Zur Formulierung des Flusses $\dot{n}_{i,s}$ wird Gleichung 3.27 unter Annäherung des Gradienten durch einen Differenzenquotienten verwendet:

$$\dot{n}_{s,i}(n) = -D_{s,i}(n) \frac{q_i(n+1) - q_i(n)}{\Delta x}$$

Der Stoffstrom $\dot{N}_{i,Pore}$ ist für das untersuchte System null, da kein Transport gasförmiger Moleküle in den Poren zustande kommen kann. In anderen Porensystemen können jedoch andere Mechanismen oder sogar mehrere gleichzeitig vorkommen. Ein einfacher Ansatz Stofftransport in der Porenphase und der Adsorbatphase zu berücksichtigen besteht darin, einen Porenfüllgrad ψ zu definieren und diesen dem Volumenanteil der Adsorbatphase gleichzusetzen.

$$\psi = \frac{V_{Ads}}{V_{Pore}}$$

Allerdings ist es mit diesem Ansatz nicht möglich zu beurteilen, ob oder wie die Adsorbatphase den Transport in der Porenphase einschränkt, indem die adsorbierten Moleküle den

effektiven Porendurchmesser verringern. Zur Erfassung dieses Effektes ist ein Modell für die Adsorbatschichtdicke notwendig. Ansätze dafür sind in der Literatur zu finden, z. B. in den Büchern von Allen und Do [3, 29]. Insgesamt wird der Transport kondensierbarer Gase in realen porösen Systemen sehr komplex, wenn mehrere Transportmechanismen gleichzeitig vorkommen [25]. Lee und Hwang [62] definieren zum Beispiel sechs verschiedene Fälle zur Beschreibung des Transportes kondensierbarer Dämpfe in mikroporösen Glasmembranen.

7.2.3 Stoffübergang

Der zwischen Polymer- und Partikelphase übergehende Stoffstrom einer Komponente i wird in jedem Element n folgendermaßen formuliert:

$$\dot{N}_{S\ddot{U},i}(n) = -\beta_i(n) [c_i(n) - c_i^*(n)] dA_{PG} \quad (7.5)$$

Darin ist dA_{PG} die Phasengrenzfläche im differentiellen Volumen. Der Strom ist positiv definiert, wenn er vom Polymer in die Füllstoffphase übergeht, vgl. Abbildung 7.3. Der Stoffübergangskoeffizient β_i wird wie beim diffusiven Stoffübergang an einer Kugel berechnet, für den gilt [56]:

$$\text{Sh} = \frac{\beta_i(n) d_p}{D_{p,i}(n)} = 2$$

In die Sherwoodzahl gehen der Partikeldurchmesser d_p und die Diffusionskoeffizienten im Polymer $D_{p,i}$ ein. Vereinfachend wird nur der mittlere Partikeldurchmesser verwendet und die Phasengrenzfläche zwischen Polymer und Füllstoff aus der volumenspezifischen Grenzfläche einer Dispersion monodisperser Kugeln und dem differentiellen Volumen ermittelt.

$$dA_{PG} = a_{PG} A_M dx = \frac{6}{d_p} \varphi_d A_M dx$$

Die treibende Konzentrationsdifferenz ist die Differenz zwischen der im Polymer vorhandenen Konzentration $c_i(n)$ und der im Gleichgewicht zur Adsorbatphase befindlichen Konzentration $c_i^*(n)$. Es wird in der Modellierung davon ausgegangen, dass sich das Gleichgewicht Polymer/Partikel über die Gleichgewichte Polymer/Gasphase und Partikel/Gasphase beschreiben lässt. Das bedeutet

$$c_i^*(n) = c_i(T, p^q(n), y^q(n))$$

wobei $p^q(n)$ und $y^q(n)$ den Druck und die Zusammensetzung der Gasphase darstellen, die mit der adsorbierten Konzentration $q_i(n)$ im Gleichgewicht stehen.

7.3 Randbedingungen

Die Randbedingungen ergeben sich aus den Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichten und aus der Massenerhaltung. Die oberste Schicht der Membran befindet sich im Gleichgewicht mit dem Feed:

$$c_i(n = 1) = c_i(T_F, p_F, y_F) \quad (7.6)$$

$$q_i(n = 1) = q_i(T_F, p_F, y_F) \quad (7.7)$$

Die unterste Schicht der Membran befindet sich im Gleichgewicht mit dem Permeat:

$$c_i(n = N) = c_i(T_P, p_P, y_P) \quad (7.8)$$

$$q_i(n = N) = q_i(T_P, p_P, y_P) \quad (7.9)$$

Aus Kontinuitätsgründen muss darüber hinaus gelten

$$y_{i,P} = \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{ges}} \quad (7.10)$$

Darin steht \dot{N}_i für den permeierenden Stoffstrom der Komponente i . Dieser ist über die Membrandicke konstant und kann an jeder Stelle n folgendermaßen berechnet werden:

$$\dot{N}_i = \dot{N}_{i,Polym}(n) + \dot{N}_{i,FS}(n)$$

\dot{N}_{ges} in Gleichung 7.10 steht für den gesamten Permeatstrom.

$$\dot{N}_{ges} = \sum_{i=1}^K \dot{N}_i$$

Darin ist K die Anzahl der Komponenten.

7.4 Vereinfachungen und Annahmen

Entsprechend der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Modellstruktur, der formulierten Transportgleichungen und Randbedingungen sind die wichtigsten Vereinfachungen und Annahmen des Modells folgende:

1. Eindimensionaler Transport durch die Membran
Das Modell beruht auf der Vereinfachung, dass der Permeationsvorgang eindimensional erfasst werden kann. Demnach existieren nur axiale Konzentrationsunterschiede, d. h. senkrecht zur Membranoberfläche, aber keine radialen.
2. Homogen verteilte Partikel
Der Dispersphasenanteil ist über Membranfläche und Membrandicke konstant.

3. Monodisperse, kugelförmige Partikel

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche werden die Partikel als monodisperse Kugeln betrachtet, deren Durchmesser dem mittleren Partikeldurchmesser entspricht.

4. Isotherme Betrachtung

Das Modell beinhaltet keine Energiebilanzen, da davon ausgegangen wird, dass sich die Temperatur in der Membran während des Permeationsvorganges nicht ändert. Diese Vereinfachung impliziert, dass sich Adsorptions- und Desorptionsenthalpien während der kontinuierlichen Diffusion im porösen Füllstoff aufheben. Der Einfluss des Joule-Thompson-Effektes wird vernachlässigt, da die gesamte Testzelle temperiert wird.

5. Gleichgewicht an den Membranrändern

Sowohl auf der Feed- als auch auf der Permeatseite sind beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase.

6. Gleichgewicht Polymer/Füllstoff

Das Gleichgewicht zwischen Polymer und Füllstoff wird aus den Gleichgewichten zwischen beiden Phasen mit der Gasphase berechnet. Das bedeutet für eine Gasphase der Temperatur T , des Druckes p und der Zusammensetzung y sind die Konzentration im Polymer $c(T,p,y)$ und die adsorbierte Konzentration $q(T,p,y)$ miteinander im Gleichgewicht.

7. Verwendung IAST

Für die Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte mehrerer Komponenten wird die in Abschnitt 3.1 beschriebene IAST verwendet.

8. Verwendung des Fickschen Gesetzes

Alle Diffusionsvorgänge werden nach dem ersten Fickschen Gesetz als Produkt aus Diffusionskoeffizient, treibendem Konzentrationsgradienten und durchströmter Fläche formuliert. Für die Diffusionskoeffizienten können konzentrationsabhängige Formulierungen verwendet werden.

9. Konstante Trennschichtdicke

Eine Zunahme der Trennschichtdicke durch Ausdehnung des Polymers wird vernachlässigt.

10. Weitere Effekte

Das Modell wurde für die Modellierung des Stofftransportes durch die aktive Trennschicht entwickelt. Konzentrationspolarisation und Effekte der Stützstruktur werden nicht berücksichtigt. Erweiterungen des Modells zur Einbeziehung dieser Effekte sind

prinzipiell möglich. In dieser Arbeit wurden die Permeationsversuche bei hinreichend hoher Überströmungsgeschwindigkeit durchgeführt, um feedseitige Konzentrationspolarisation auszuschließen. Auch permeatseitige Konzentrationsunterschiede können ausgeschlossen werden, da die Testzelle für einen möglichst freien Permeatabzug konstruiert wurde.

7.5 Implementierung

7.5.1 Gleichungssystem

7.5.1.1 Variablen

Die Modellvariablen beinhalten Konzentrationen, Stoffströme, geometrische Größen, Gleichgewichtsparameter, Transportparameter und Betriebsparameter. Die Modellierung des Permeationsvorganges wurde so implementiert, dass die Konzentrationen $c(n)$ und $q(n)$ die unbekanntenen Variablen des Gleichungssystems sind. Folgende Variablen werden vorgegeben

- Temperatur T
- Feeddruck und Feedzusammensetzung p_F und y_F
- Permeatdruck p_P
- Membrandicke δ
- Dispersphasenanteil φ_d
- Partikelgröße d_p
- Partikelporosität ϵ
- Gleichgewichtsbeziehungen und die darin enthaltenen Parameter
- Beziehungen zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten und die darin enthaltenen Parameter
- Anzahl der Schichten und Punkte N_S und N_P

Die Anzahl der Schichten und Punkte ist sinnvoll festzulegen. Durch Division der Membrandicke durch die Partikelgröße wird die Anzahl der Schichten abgeschätzt, wobei das Ergebnis auf einen ganzzahligen Wert zu runden ist:

$$N_S \approx \frac{\delta}{d_p}$$

Bei der Anzahl der Punkte pro Schicht N_P ist zwischen hohem Rechenaufwand und hoher lokaler Auflösung abzuwiegen. Die Modellierungen in dieser Arbeit wurden mit $N_P = 10$ durchgeführt, siehe dazu Abschnitt 7.6. Die Anzahl der Schichten N_S betrug in den meisten Fällen drei.

7.5.1.2 Gleichungen

Zur Berechnung der Konzentrationen $c(n)$ und $q(n)$ müssen die in Tabelle 7.1 aufgelisteten Stoffbilanzen und Randbedingungen simultan gelöst werden.

Gleichung	Anzahl bei Einzelgas-permeation	Anzahl bei Gemisch-permeation
(7.1)	N-2	K(N-2)
(7.2)	N-2	K(N-2)
(7.6)	1	K
(7.7)	1	K
(7.8)	1	
(7.9)	1	
(7.11)		1
(7.12)		1
(7.13)		K-1
(7.14)		K-1
Σ	2 N	2 K N

Tab. 7.1: Übersicht der simultan gelösten Gleichungen bei Einzelgas und Gemischgaspermeation (K: Anzahl der Komponenten, N: Anzahl diskreter Elemente)

Im Fall von Gemischgaspermeation hängen die permeatseitigen Randbedingungen von der Permeatzusammensetzung ab, die nicht vorgegeben wird. Sie werden folgendermaßen formuliert:

$$0 = p_P^c - p_P \quad (7.11)$$

$$0 = p_P^q - p_P \quad (7.12)$$

$$0 = y_{P,i}^c - \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{ges}} \quad (7.13)$$

$$0 = y_{P,i}^q - \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{ges}} \quad (7.14)$$

Darin stehen p_P^c und y_P^c für Druck und Zusammensetzung der Gasphase, die gemäß Löslichkeitsgleichgewicht mit der Konzentration $c(n = N)$ im Gleichgewicht stehen. Analog sind p_P^q und y_P^q Druck und Zusammensetzung, die gemäß Adsorptionsgleichgewicht mit den Konzentrationen $q(n = N)$ im Gleichgewicht stehen.

Neben den unbekannt Konzentrationen $c(n)$ und $q(n)$ und den vorgegebenen Variablen existiert in den genannten Gleichungen noch eine Reihe weiterer abhängiger Parameter.

Darunter die Konzentrationen $c^*(n)$, die Diffusionskoeffizienten $D_p(n)$, $D_s(n)$, die Drücke $p^q(n)$ und $p^c(n)$, die Permeatzusammensetzung y_P , die Stofftransportkoeffizienten $\beta(n)$ und sämtliche Stoffströme. Mit den in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Beziehungen können die abhängigen Variablen direkt aus den Konzentrationen $c(n)$ und $q(n)$ und den Vorgaben berechnet werden. Das Gleichungssystem ist somit eindeutig lösbar.

7.5.2 Lösungsalgorithmus

Das Gleichungssystem wurde in Matlab implementiert. Der Programmaufbau beinhaltet im Wesentlichen drei Schritte:

1. In Abhängigkeit von den vorgegebenen Variablen werden die Startwerte berechnet. Den Startwert für das Konzentrationsprofil im Polymer $c(n)$ bildet eine lineare Interpolation zwischen den Konzentrationen im Gleichgewicht mit Feed und Permeat. Im Fall von Einzelgaspermeation sind diese Randwerte durch die vorgegebenen Variablen vollständig festgelegt. Im Fall der Gemischgaspermeation ist zusätzlich eine Angabe der Permeatzusammensetzung notwendig, für die ein sinnvoller Startwert abgeschätzt werden muss. Die Startwerte der adsorbierten Konzentrationen $q(n)$ werden so gesetzt, dass sie sich mit den Konzentrationen im Polymer im Gleichgewicht befinden.
2. Das Gleichungssystem wird mit der Funktion *fsolve* unter Verwendung des Levenberg Marquardt Algorithmus gelöst. Die Funktion gehört zur *Optimization Toolbox* und löst Gleichungssysteme der Form

$$\vec{F}(\vec{x}) = 0$$

unter Bestimmung des Vektors \vec{x} . Dieser Vektor enthält die Konzentrationen $c(n)$ und $q(n)$. Die Funktion \vec{F} liefert die Auswertung der in Tabelle 7.1 angegebenen Gleichungen unter Verwendung des Vektors \vec{x} und der Vorgaben. Die Funktion \vec{F} nutzt dabei wiederum zahlreiche Unterfunktionen, in denen die abhängigen Variablen berechnet werden. Da diese Beziehungen teilweise nicht explizit lösbar sind, werden an mehreren Stellen Gleichungslöser notwendig, was die Rechenzeit des Modells stark beeinflusst. Dazu gehören im Wesentlichen die Adsorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte und gewisse Zusammenhänge für Diffusionskoeffizienten.

3. Aus dem ermittelten Lösungsvektor \vec{x} werden die Ergebnisse berechnet. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten und Stoffströme werden dieselben Unterfunktionen wie bei der Lösung des Gleichungssystems verwendet. Zusätzlich werden noch Permeanz, Permeabilität und bei Gemischgaspermeation die Selektivität ausgewertet.

7.6 Ergebnisse des neuen Modells im Vergleich mit dem Maxwell Modell

An dieser Stelle werden die Ergebnisse des neuen Modells mit denen des Maxwell Modells verglichen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufzuzeigen. Dieses wurde als Referenz ausgewählt, da es zur Beschreibung von MMM weithin akzeptiert und Grundlage zahlreicher weiterer Modelle ist, vgl. Abschnitt 2.4. Da das Maxwell Modell von konstanten Permeabilitäten in Polymer- und Füllstoffphase ausgeht, wurden für die Vergleichsrechnungen in beiden Phasen konstante Diffusionskoeffizienten und konstante Löslichkeiten eingesetzt, vgl. dazu Seite 8. Die Modellrechnungen wurden zum einen mit $N_S = 3$ durchgeführt, da die meisten modellierten Membranen in Kapitel 8 in drei Schichten geteilt werden. Zum anderen wurden sie mit $N_S = 6$ durchgeführt, um den Einfluss der Schichten aufzuzeigen. Die nachfolgend verwendeten Größen sind wie in Abschnitt 2.4.1 definiert.

Permeabilität P

Abbildung 7.4 zeigt die Abhängigkeit der bezogenen Gesamtpermeabilität P/P_c vom Verhältnis der Permeabilitäten $\lambda = P_c/P_d$ und dem Dispersphasenanteil φ_d für Einzelgaspermeation. Die Verläufe nach Maxwell Modell wurden bereits in Abbildung 2.3 gezeigt.

- In Systemen mit hochpermeabler Füllstoffphase ($\lambda < 1$) oder im Grenzfall sogar vollständig durchlässiger Füllstoffphase ($\lambda \rightarrow 0$) ist der Diffusionswiderstand darin vernachlässigbar klein. Das neue Modell liefert in diesem Bereich deutlich geringere Permeabilitäten als das Maxwell Modell und eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Anzahl der Schichten. Dies ist auf die Berücksichtigung des Stofftransportwiderstands im neuen Modell zurückzuführen. Für $\lambda < 1$ wird die Permeationsgeschwindigkeit vom Stoffübergangswiderstand zwischen beiden Phasen limitiert. Eine höhere Anzahl an Schichten bedeutet eine größere Phasengrenzfläche und damit einen stärkeren Einfluss des Stoffübergangs. Dadurch wird die Permeabilität der MMM gegenüber dem reinen Polymer umso weniger verbessert wird, je mehr Schichten in der Membran vorliegen.
- In Systemen mit niedrigpermeabler Füllstoffphase ($\lambda > 1$) oder im Grenzfall sogar undurchlässiger Füllstoffphase ($\lambda \rightarrow \infty$) ist die Permeationsgeschwindigkeit nicht vom Stoffübergangswiderstand abhängig, sondern durch die Diffusion innerhalb des Füllstoffes limitiert. Die Ergebnisse des neuen Modells sind daher unabhängig von der Anzahl der Schichten und entsprechen im Grenzfall denen des Maxwell Modells. Diese Übereinstimmung resultiert daraus, dass die Tortuosität der MMM mithilfe einer Gleichung nach Maxwell berechnet wird, vgl. Gleichung 7.3.

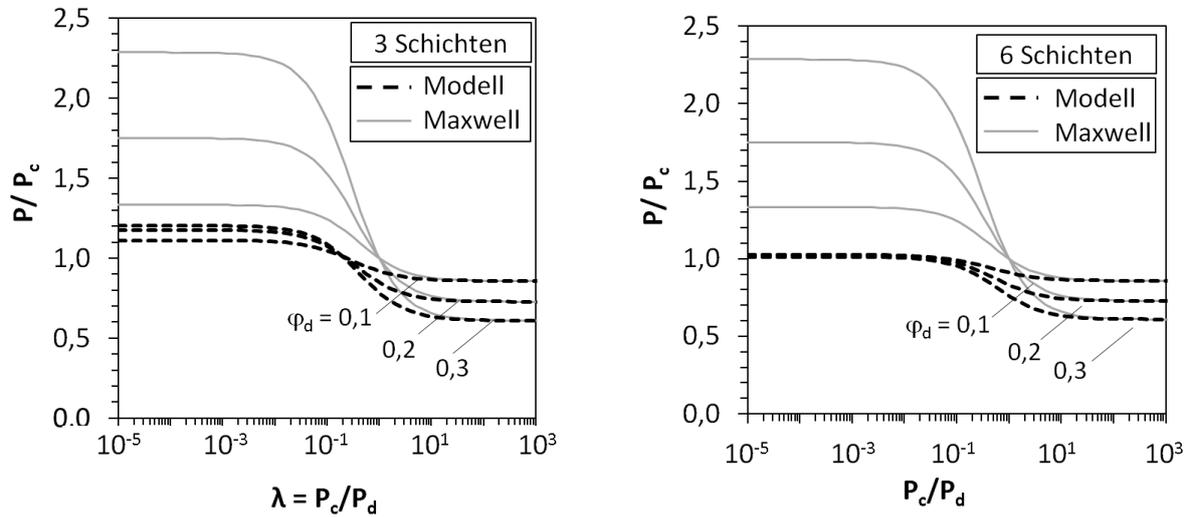


Abb. 7.4: Vergleich des neuen Modells mit dem Maxwell Modell bezüglich Gesamtpermeabilität über P_c/P_d , links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten

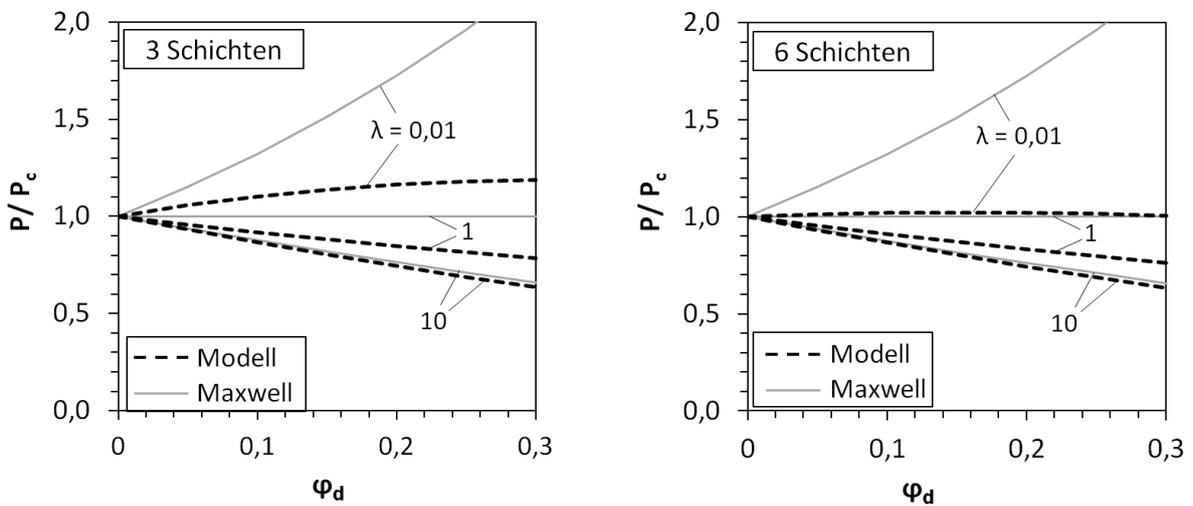


Abb. 7.5: Vergleich des neuen Modells mit dem Maxwell Modell bezüglich Gesamtpermeabilität über φ_d , links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten

- In dem Bereich $0,2 < \lambda < 1$ prognostiziert das Maxwell Modell eine Permeabilitätssteigerung, das neue Modell eine Permeabilitätsabnahme. Abbildung 7.5 stellt die Gesamtpermeabilität noch einmal als Funktion des Dispersphasenanteils für drei verschiedene Werte von $\lambda = P_c/P_d$ dar, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider Modelle zu unterstreichen. Li et al. [63] beobachteten qualitativ den gleichen Unterschied zwischen ihren Messwerten von Zeolith-A/Polyethersulfone MMM und den vom Maxwell Modell prognostizierten Permeanzen. Sie führten ihn ebenfalls auf den Transportwiderstand zwischen Partikel und Polymer zurück und verwendeten zur Modellierung das in Abschnitt 2.4.2 beschriebene Dreiphasenmodell.

Zur weiteren Veranschaulichung des neuen Modells sind in Abbildung 7.6 und 7.7 die normierten Konzentrationsprofile beider Phasen für verschiedene Werte von λ gezeigt. Die Rechnungen wurden mit konstanten Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten in beiden Phasen für eine MMM mit drei Schichten und $\varphi_d = 0,2$ durchgeführt:

- Für hohe Werte von λ (vgl. $\lambda = 10$) bilden sich in beiden Phasen lineare Konzentrationsprofile aus. Durch den hohen Transportwiderstand im Füllstoff ist der Stoffstrom darin verschwindend gering und beide Phasen quasi im Gleichgewicht miteinander. Die linearen Verläufe resultieren aus den konstanten Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten, die für diese Rechnung vorausgesetzt wurden.
- Für sehr kleine Werte von λ (vgl. $\lambda = 0,001$) ist der Stofftransport im Füllstoff hoch und der Gradient der adsorbierten Konzentration nimmt durch den niedrigen Transportwiderstand sehr kleine Werte an ($dq/dx \rightarrow 0$). Da die Begrenzungen der Schichten in der Füllstoffphase stoffdicht sind (vgl. Abbildung 7.2), weisen die Profile der adsorbierten Konzentration an diesen Stellen Sprünge auf. Es findet Stofftransport in den Füllstoff hinein statt, wenn die Konzentration im Polymer höher ist als im Gleichgewicht mit der Füllstoffphase und Transport aus dem Füllstoff heraus, wenn sie niedriger ist (vgl. S. 125). Das Konzentrationsprofil im Polymer wird durch den Stoffübergang an den Füllstoff deutlich gekrümmt, verläuft aber stetig.
- Bei mittleren Werte von λ (vgl. $\lambda = 0,5$) liegen die Konzentrationsprofile zwischen den zuvor besprochenen Verläufen für sehr hohe und sehr niedrige Werte von λ . In Ergänzung zu den Konzentrationsprofilen zeigt Abbildung 7.8 die normierten Stoffströme innerhalb einer MMM für $\lambda = 0,5$. Die Summe aus Stoffstrom im Polymer und im Füllstoff ist konstant.

Selektivität α

Abbildungen 7.9 und 7.10 vergleichen die von beiden Modellen prognostizierten Selektivitäten in Abhängigkeit von φ_d , λ und α_c/α_d . Die für das Maxwell Modell dargestellten

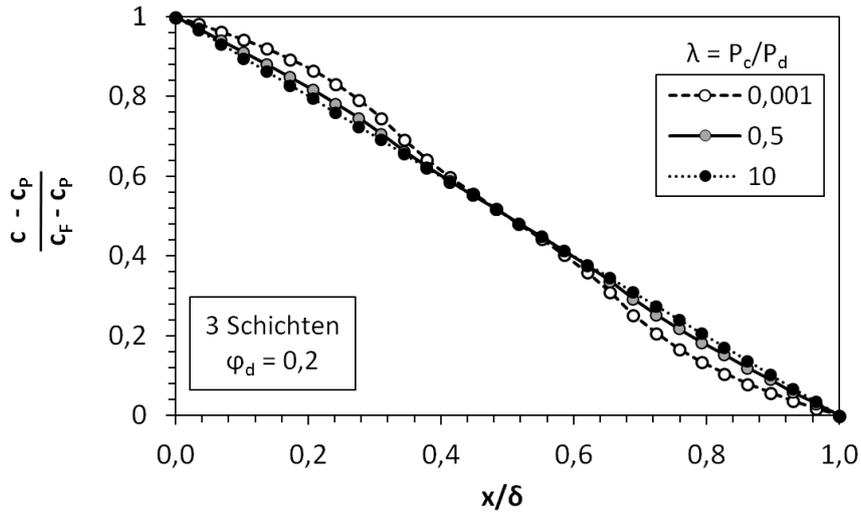


Abb. 7.6: Konzentrationsprofile c in MMM mit konstanten P_c und P_d

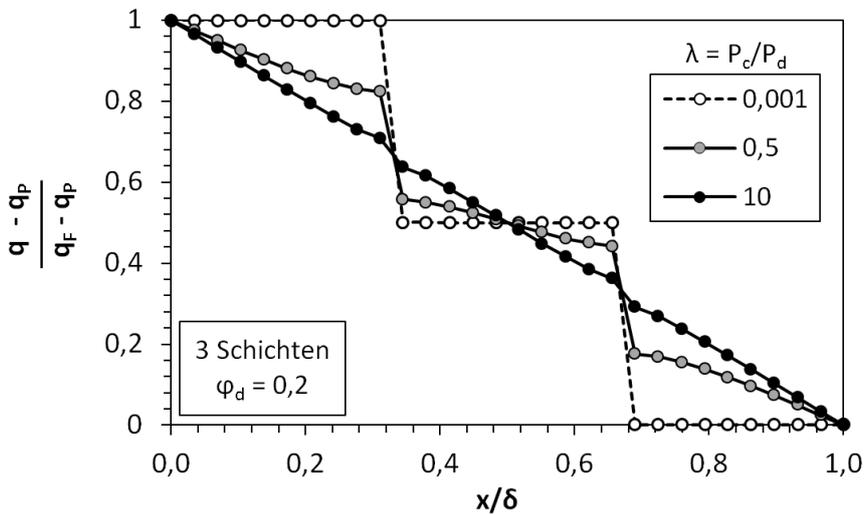


Abb. 7.7: Konzentrationsprofile q in MMM mit konstanten P_c und P_d

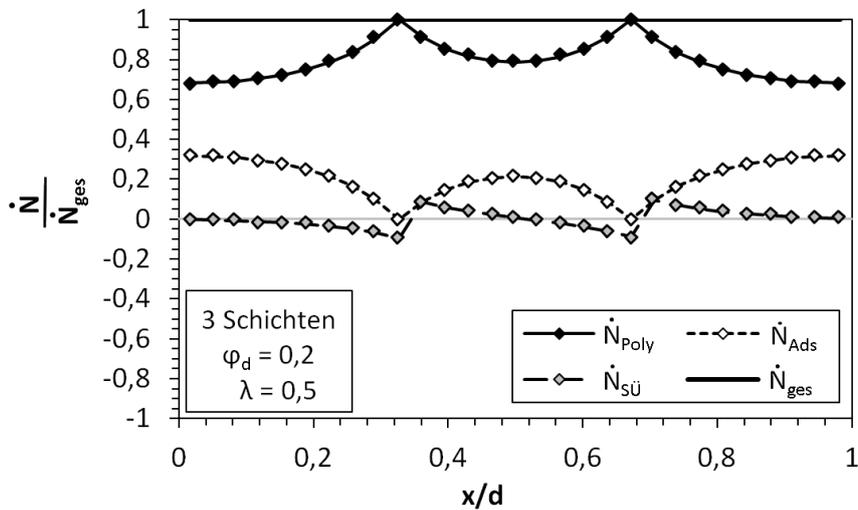


Abb. 7.8: Stoffströme in MMM mit konstanten P_c und P_d

7.6 Ergebnisse des neuen Modells im Vergleich mit dem Maxwell Modell

Verläufe wurden bereits in Abschnitt 2.4.1 gezeigt. Qualitativ stimmen die Ergebnisse beider Modelle überein: Die Selektivität der MMM ist gegenüber der Selektivität der Polymerphase verbessert, wenn die disperse Phase gegenüber dem Polymer selektiver und etwas permeabler ist. Ein erhöhter Dispersphasenanteil verstärkt den Effekt. Allerdings sind die mit dem neuen Modell berechneten Selektivitäten stets kleiner als die Werte laut Maxwell Modell. Dieser Unterschied wird ebenfalls auf den Stoffübergangswiderstand zwischen Partikel und Polymer zurückgeführt. Wie in Abbildung 7.10 dargestellt, prognostiziert das neue Modell für eine Membran aus drei Schichten mit $\lambda = 0,3$, $\varphi_d = 0,3$ und $\alpha_c/\alpha_d = 0,2$ eine Selektivitätssteigerung um 30% und für eine Membran mit sechs Schichten um 20%. Laut Maxwell Modell werden bei denselben Werten 65% Verbesserung erreicht.

Einfluss der Diskretisierung

Wie in den Abbildungen 7.4, 7.5, 7.9 und 7.10 gezeigt, kann die Anzahl der Schichten, in welche die MMM unterteilt wird, einen deutlichen Einfluss auf Permeabilität und Selektivität haben. Der Einfluss wird mit steigendem Werte von P_c/P_d jedoch geringer, da die Bedeutung des Stoffübergangswiderstandes am Gesamttransportwiderstand mit sinkendem P_d abnimmt. Der Einfluss von Diskretisierungspunkten pro Schicht ist gering. Wie Abbildung 7.11 verdeutlicht, sollten die Schichten in mindestens zehn Punkte unterteilt werden. Eine feinere Diskretisierung ist jedoch nicht notwendig.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse des neuen MMM Modells und des Maxwell Modells stimmen qualitativ überein. Allerdings sind maximal erreichbaren Verbesserungen der MMM gegenüber einer reinen Polymermembran gemäß des neuen Modells geringer. Besonders auffällig ist dies bei der Permeabilität, die laut Maxwell Modell für $\lambda \rightarrow 0$ erheblich und laut dem neuen Modells kaum verbessert wird. Diese Unterschiede werden auf die Berücksichtigung des Stofftransportwiderstandes im neuen Modell zurückgeführt.

Die diskrete Auflösung der MMM Struktur im neuen Modell ermöglicht die Auswertung von Konzentrationsprofilen und Stoffströmen in der Membran. Eine Schicht sollte dabei in mindestens zehn Elemente diskretisiert werden ($N_S \geq 10$).

7 Bildung eines mechanistischen Stofftransportmodells

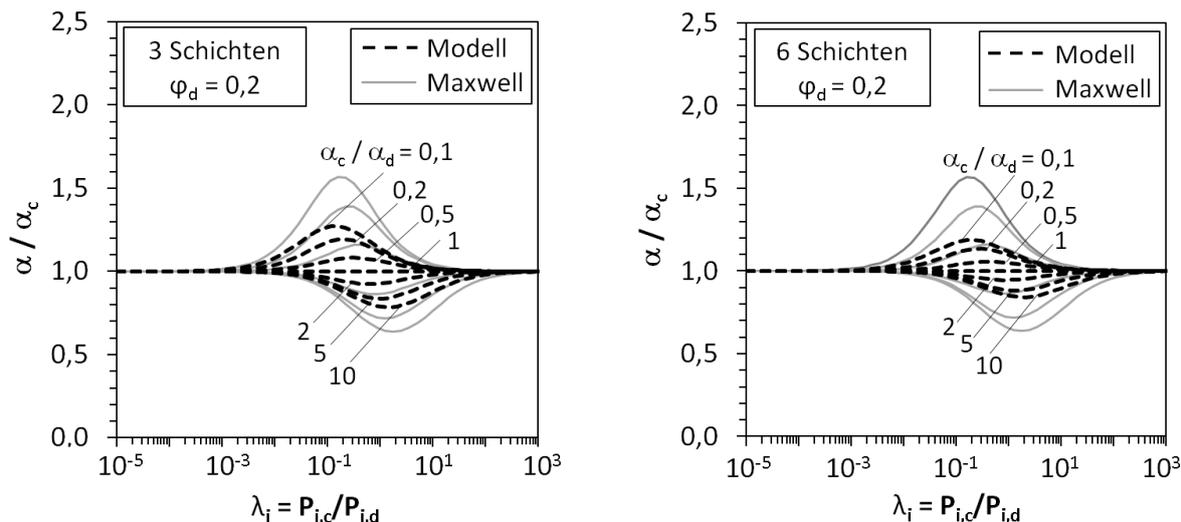


Abb. 7.9: Selektivität einer MMM gemäß neuem Modell und Maxwell Modell, links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten

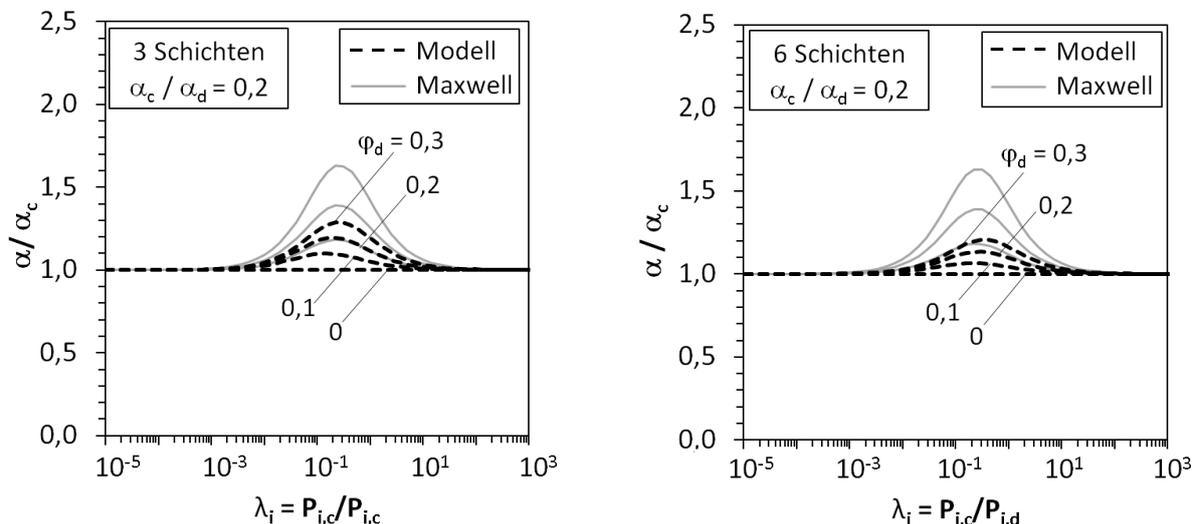


Abb. 7.10: Selektivität einer MMM gemäß neuem Modell und Maxwell Modell, links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten

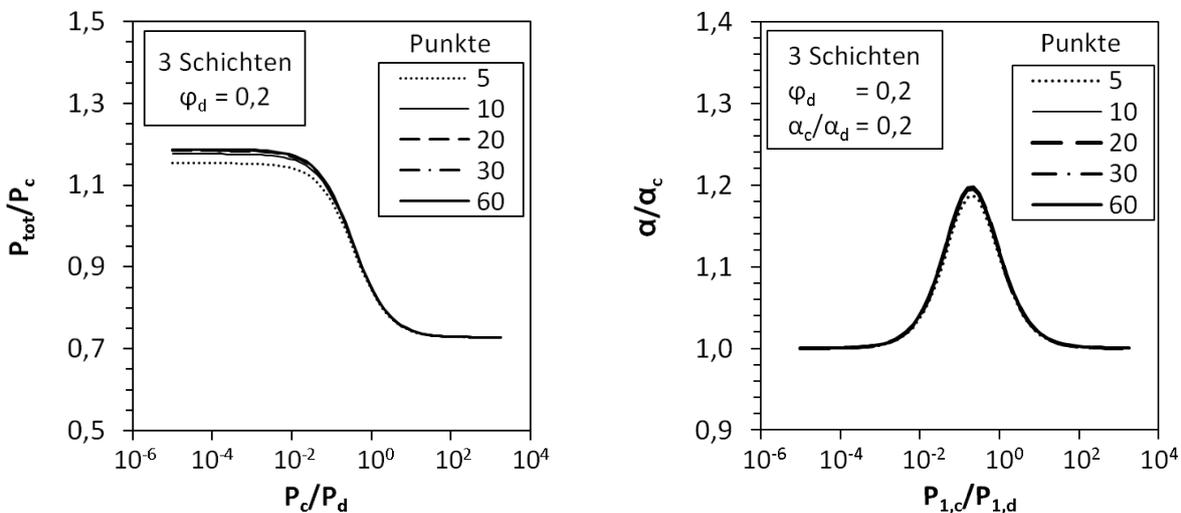


Abb. 7.11: Einfluss von N_P in einer MMM mit drei Schichten

8 Anwendung des Modells

Mit dem neuen, differenziellen Stofftransportmodell können Permeationsvorgänge durch Polymermembranen und MMM modelliert werden. Im Folgenden wird das Modell auf das Stoffsystem dieser Arbeit angewendet. Die benötigten Inputparameter sind in Abschnitt 7.5.1.1 zusammengestellt und umfassen auch die Gleichgewichtsbeziehungen und Diffusionskoeffizienten beider Phasen. Während die Adsorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte bereits in Kapitel 5 beschrieben wurden, müssen die Diffusionskoeffizienten in Polymer und Aktivkohle zunächst noch angepasst werden. Basierend auf dem vollständig angepassten Modell werden dann die modellierten Ergebnisse mit den Messergebnissen verglichen und schließlich Einflüsse verschiedener Parameter auf die Trenneigenschaften der MMM prognostiziert.

8.1 Permeation durch Polymermembranen

In Abwesenheit der dispersen Phase vereinfacht sich die Modellstruktur zu einer homogenen, ebenen Schicht, siehe Abbildung 8.1. Da die Tortuosität für $\varphi_d = 0$ den Wert eins annimmt (s. Gleichung 7.3), ergibt sich für den Stoffstrom durch die Membran:

$$\dot{N}_{i, Poly} = -D_{i,p} \frac{c_i(n+1) - c_i(n)}{\Delta x} A_M$$

Dies entspricht der diskretisierten Form von Gleichung 3.35 und damit dem weit verbreiteten Lösungs-Diffusions Modell.

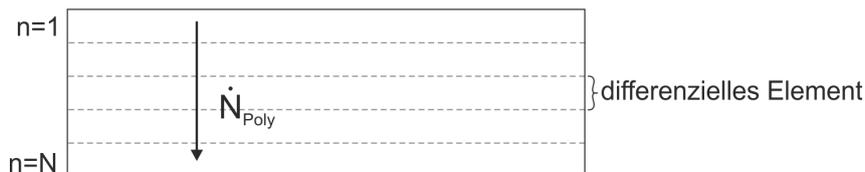


Abb. 8.1: Struktur des differenziellen Modells zur Modellierung von Polymermembranen

8.1.1 Anpassung der Diffusionskoeffizienten

Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten

Da das gelöste Butan eine Polymerquellung verursacht, wird zur Modellierung eine Funktion für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten benötigt. In Abschnitt 3.4 wurden drei mögliche Ansätze dafür vorgestellt: das Modell der aktivierten Diffusion [88], das Free-Volume Modell nach Fang et al.[35] und das modifizierte Free-Volume Modell nach

Modell	Abkürzung	Gleichungen		Parameter
		für P_i	für D_i	
Aktivierte Diffusion	AD	3.45 - 3.47	3.43 - 3.44	$b_M, b_B, E_{M,D0}, E_{B,D0}, k_B$
Free-Volume nach Fang et al. [35]	FV F.	3.51 mit 3.52	3.48 - 3.49	$\varphi_{f,0}, \alpha, \gamma_B, B_{d,M}, B_{d,B}, A_{d,M}, A_{d,B}$
Free-Volume nach Alpers [4]	FV A.	3.59	3.63	$D_{0,M}, D_{0,B}, E_{A,M}, E_{A,B}, m_{0,M}, m_{0,B}, m_{T,M}, m_{T,B}$

Tab. 8.1: Übersicht der Ansätze zur Formulierung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten im Polymer

Alpers [4]. Tabelle 8.1 zeigt eine Übersicht der Modellgleichungen und ihrer Parameter. Die Parameteranpassung erfolgt in Matlab mithilfe der Funktion *fsolve*. Dabei wurden die in Einzelgas- und Gemischgasversuchen gemessenen Feed- und Permeatbedingungen (Druck, Temperatur und Zusammensetzung) vorgegeben, die Permeabilitäten mit den in Tabelle 8.1 genannten Gleichungen berechnet und der relative Fehler zum Messwert unter Variation der Parameter minimiert. Bei der Anpassung wurden nur die Versuche berücksichtigt, in denen die Butanaktivitäten der Gasphasen innerhalb des Gültigkeitsbereichs der ermittelten Löslichkeitsisotherme lagen, vgl. Seite 71. Außerdem wurden zusätzlich zu den in Abschnitt 3.4 genannten Annahmen zwei weitere Vereinfachungen getroffen:

1. Keine Quellung des Polymers durch Methan
d. h. die Parameter $k_M, \gamma_M, m_{0,M}$ und $m_{T,M}$ sind null. Die Experimente zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Permeabilitäten. Außerdem wird Polymerquellung üblicherweise durch Substanzen ausgelöst, die sich gut im Polymer lösen. Dies trifft, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, auf Methan nicht zu. Auch Raharjo et al. [88] beobachteten bei ihrer Messungen keine Quellung von PDMS durch Methan.
2. Keine Kompression des Polymers
d. h. der Parameter β in den Free-Volume Modellen ist null. Wird die Parameteranpassung ohne diese zusätzliche Annahme durchgeführt, nimmt β stets negative Werte an. Dies bedeutet, dass das freie Volumen im Polymer mit steigender Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite zunehmen würde und widerspricht der Modellvorstellung.

Polymer	Modell	Parameter	Residuen	
POMS	AD	$b_M = 18,04$	$b_B = 18,86$	0,18
		$E_{M,D0} = 16870 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$E_{B,D0} = 20250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
		$k_B = 1,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$		
FV F.		$\varphi_{f,0} = 0,085$	$\alpha = 0,0001$	0,23
		$B_{d,M} = 0,813$	$B_{d,B} = 1,588$	
		$A_{d,M} = 3,86 \cdot 10^{-9} \frac{\text{J m}^2}{\text{mol s}}$	$A_{d,B} = 5,89 \cdot 10^{-6} \frac{\text{J m}^2}{\text{mol s}}$	
		$\gamma_B = 2,27 \cdot 10^{-6}$	$T_0 = 0^\circ\text{C}$	
FV A.		$D_{0,M} = 2,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$D_{0,B} = 2,9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	0,29
		$E_{A,M} = 14000 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$E_{A,B} = 12000 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
		$m_{0,M} = 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$m_{0,B} = 2,8 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	
		$m_{T,M} = 0 \frac{1}{\text{K}}$	$m_{T,B} = 0,017 \frac{1}{\text{K}}$	
PDMS	AD	$b_M = 18,28$	$b_B = 19,18$	0,47
		$E_{M,D0} = 10680 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$E_{B,D0} = 12900 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
		$k_B = 1,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$		
FV F.		$\varphi_{f,0} = 0,112$	$\alpha = 0,00009$	0,47
		$B_{d,M} = 0,994$	$B_{d,B} = 1,94$	
		$A_{d,M} = 5,06 \cdot 10^{-9} \frac{\text{J m}^2}{\text{mol s}}$	$A_{d,B} = 5,52 \cdot 10^{-6} \frac{\text{J m}^2}{\text{mol s}}$	
		$\gamma_B = 1,53 \cdot 10^{-6}$	$T_0 = 0^\circ\text{C}$	
FV A.		$D_{0,M} = 1,16 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$D_{0,B} = 1,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	0,42
		$E_{A,M} = 10000 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$E_{A,B} = 8000 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
		$m_{0,M} = 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$m_{0,B} = 2 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	
		$m_{T,M} = 0 \frac{1}{\text{K}}$	$m_{T,B} = 0,023 \frac{1}{\text{K}}$	

Tab. 8.2: Parameteranpassung Polymer

Tabelle 8.2 zeigt für beide Polymere die angepassten Parameter und die Residuen der Parameteranpassung.¹ Die Einheiten der Parameter sind so gewählt, dass die Permeabilitäten in $\frac{\text{mol}}{\text{m s bar}}$ und die Diffusionskoeffizienten in $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ berechnet werden. Insgesamt kann mit allen Modellen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten erreicht werden, so dass die Residuen der einzelnen Modelle nahe beieinander liegen. Bei der Anpassung an PDMS sind sie jedoch höher als bei der Anpassung an POMS. Dies ist auf höhere Permeabilitäten und eine größere Anzahl an Messpunkten zurückzuführen (PDMS: 88 Messpunkte, POMS: 64 Messpunkte).

Aus den Parameteranpassungen ergeben sich die in Abbildung 8.2 und 8.3 gezeigten Diffusionskoeffizienten. Die Werte liegen zwischen $2 \cdot 10^{-10}$ bis $4 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und somit in der Größenordnung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten [56]. In beiden Polymeren sind die Koeffizienten des Methans höher als die des Butans, was auf die niedrigere Molekülmasse des Methans zurückzuführen ist. Gleichzeitig zeigt sich in beiden Polymeren und für beide Gase eine Zunahme des Transportparameters mit der gelösten Butankonzentration. Diese wird durch Polymerquellung verursacht, welche die Polymerketten lockert und den Diffusionswiderstand verringert. Die Diffusionskoeffizienten sind im PDMS höher als im POMS. Dies kann entweder durch einen stärkeren Vernetzungsgrad des POMS zustande kommen oder daher, dass die Octylgruppen des POMS den Diffusionsweg stärker einschränken als die Methylgruppen des PDMS, vgl. Abbildung 4.1. Unterschiede zwischen den verschiedenen Modellen treten nur beim Diffusionskoeffizienten von Methan auf, wobei das Modell der aktivierten Diffusion eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit unterstellt als die anderen. Die mit diesem Modell berechneten Diffusionskoeffizienten stimmen für PDMS sehr gut mit denen überein, die sich gemäß der von Raharjo et al. [88] veröffentlichten Modellparameter ergeben. In Abbildung 8.3 ist die Temperatur als zusätzlicher Scharparameter für die Koeffizienten nach Free-Volume Modell von Fang et al. [35] gewählt. Es zeigt sich eine moderate Abhängigkeit, indem die Diffusionskoeffizienten pro 10°C Temperaturerhöhung zwischen 10% (Methan) und 20% (Butan) zunehmen.

Konstante Diffusionskoeffizienten

Um zu prüfen, ob die Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit möglich ist, wurden außerdem konstante Diffusionskoeffizienten an die Messwerte angepasst. Die Anpassung erfolgte wie oben beschrieben, wobei die Permeabilität der Komponente i nach folgender Gleichung berechnet wurde:

$$P_i = \frac{1}{f_{i,F} - f_{i,P}} \cdot D_{i,p}(c_{i,F} - c_{i,P})$$

¹Bei der Funktion *fsolve* sind die Residuen als Summe der Fehlerquadrate definiert. Sie entsprechen daher der Summe der quadrierten relativen Fehler. Der Wert hat rein qualitative Aussagekraft

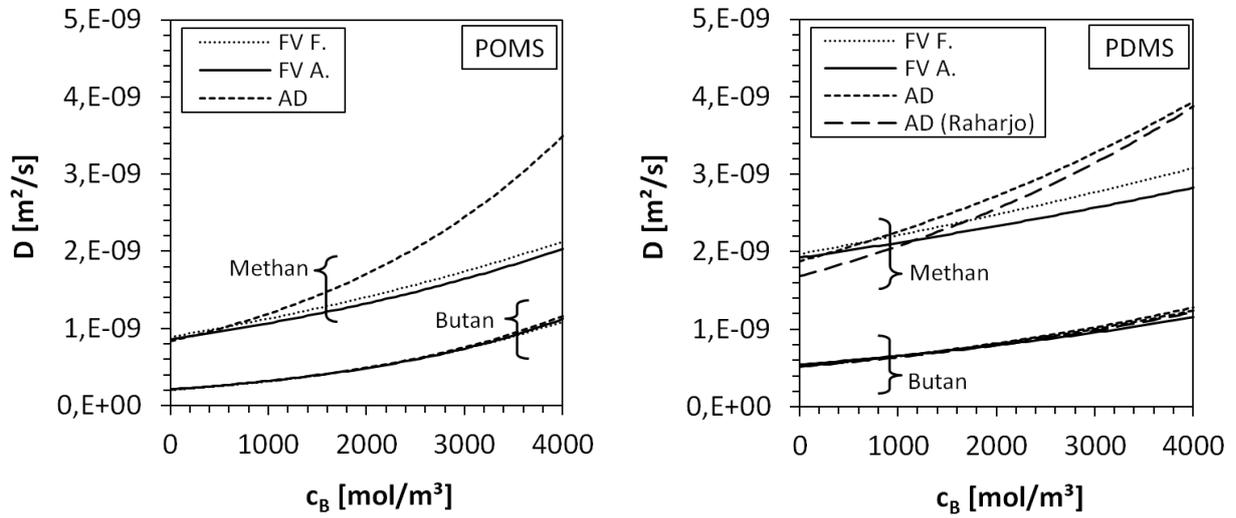


Abb. 8.2: Diffusionskoeffizienten gemäß verschiedener Modelle (20°C), links: in POMS rechts in PDMS

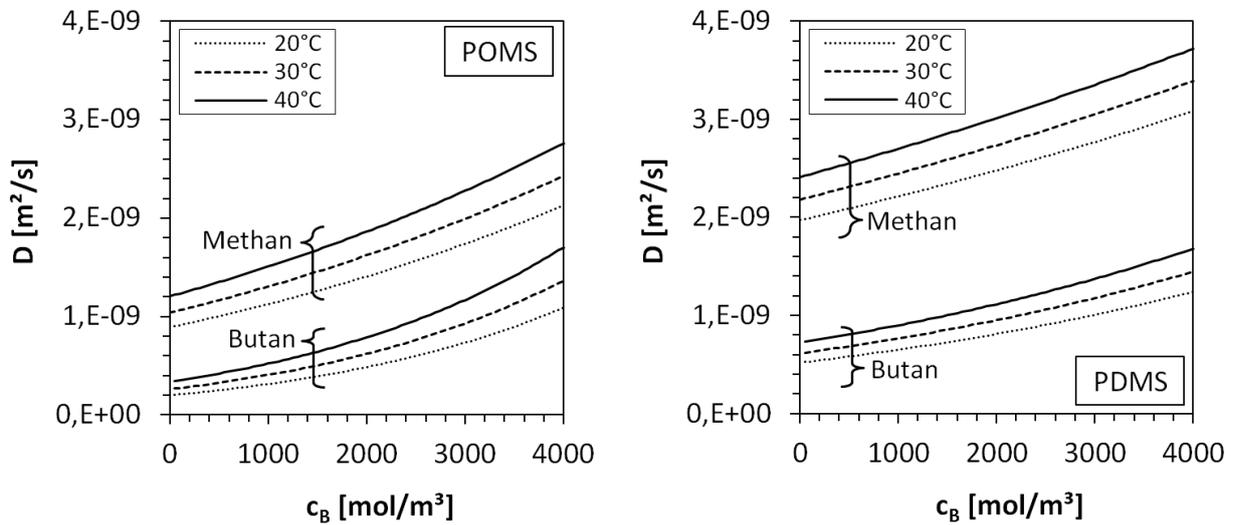


Abb. 8.3: Diffusionskoeffizienten gemäß Free-Volume Modell von Fang et al.[35], links: in POMS rechts in PDMS

Polymer	Parameter	Residuen	
POMS	$P_{0,M} = 7,72 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m s bar}}$	$P_{0,B} = 6,28 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{m s bar}}$	0,16
	$\tilde{E}_{A,M} = 9990 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$\tilde{E}_{A,B} = -8750 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
	$\tilde{m}_{0,M} = 0 \frac{1}{\text{bar}}$	$\tilde{m}_{0,B} = 9570 \frac{1}{\text{bar}}$	
	$\tilde{m}_{T,M} = 0 \frac{1}{\text{K}}$	$\tilde{m}_{T,B} = -0,0298 \frac{1}{\text{K}}$	
PDMS	$P_{0,M} = 1,39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m s bar}}$	$P_{0,B} = 3,12 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{m s bar}}$	0,36
	$\tilde{E}_{A,M} = 8870 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$\tilde{E}_{A,B} = -13000 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
	$\tilde{m}_{0,M} = 0 \frac{1}{\text{bar}}$	$\tilde{m}_{0,B} = 5350 \frac{1}{\text{bar}}$	
	$\tilde{m}_{T,M} = 0 \frac{1}{\text{K}}$	$\tilde{m}_{T,B} = -0,029 \frac{1}{\text{K}}$	

Tab. 8.3: Parameter für das Modell nach Alpers [4] mit konstanten Löslichkeiten, Gleichung 3.57

Die optimalen Diffusionskoeffizienten lauten für POMS $D_M = 1,0 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, $D_B = 3,8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und für PDMS $D_M = 2,2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, $D_B = 7,3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

Die Werte liegen damit im selben Bereich wie die der konzentrationsabhängigen Modelle für geringe Konzentrationen. Die Residuen bei der Anpassung der konstanten Diffusionskoeffizienten betragen bei POMS 4,9 und bei PDMS 2,6 und liegen damit um eine Größenordnung höher als für die anderen Modelle.

Free-Volume Modell nach Alpers mit Henry Isothermen

Das Free-Volume Modell nach Alpers mit der Annahme konstanter Löslichkeiten (s. Gleichung 3.57) kann in der Praxis zur Modellierung von Permeationsvorgängen durch PDMS und POMS verwendet werden [21]. Obwohl für Butan keine konstante Löslichkeit in den Polymeren gegeben ist, ist es auch in dieser Arbeit möglich die Parameter von Gleichung 3.57 so anzupassen, dass eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten erreicht wird. Die entsprechenden Modellparameter und Residuen sind in Tabelle 8.3 angegeben. Das Modell kann jedoch den Sprung, der bei der Auftragung gemessener Butanpermeabilitäten über der mittleren Butanfugazität entsteht (vgl. Abbildung 6.14 und 6.25), nicht abbilden. Da die exakte Beschreibung der Polymerphase Grundlage für Auswertungen der Mixed Matrix Membranen ist, wird das Modell trotz der qualitativ guten Übereinstimmung mit den Messergebnissen in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

Polymer	Modell	mittl. rel. Fehler [%]					Mittelwert
		$y_{B,Perm}$	\dot{n}_{Perm}	P_M	P_B	α_{BM}	
POMS	AD	3,0	4,0	4,3	4,2	7,9	4,7
	FV F.	1,7	4,4	6,1	3,8	3,6	3,9
	FV A.	3,9	4,0	5,3	3,7	10,7	5,5
	D = const.	18,3	17,6	14,8	23,4	60,6	26,9
PDMS	AD	3,2	6,0	6,3	2,5	4,6	4,6
	FV F.	2,8	4,9	4,1	5,9	6,5	4,8
	FV A.	2,3	4,8	3,8	5,6	5,7	4,4
	D = const.	8,1	11,7	9,4	15,2	21,0	13,1
	AD (Raharjo et al.)	4,9	6,3	7,2	6,4	12,2	7,4

Tab. 8.4: Mittlere relative Fehler zwischen Modellgleichungen und Messwerten

8.1.2 Validierung

8.1.2.1 Mittlere relative Abweichung zu den Messwerten

Im Folgenden werden die angepassten Ansätze für Diffusionskoeffizienten in dem neuen Stofftransportmodell eingesetzt und die resultierenden Ergebnisse mit den Messwerten verglichen. Die Vorgaben für die Modellierung entsprechen dabei genau den Messbedingungen. Auf diese Weise ist es möglich die Parameteranpassung nicht nur anhand der Permeabilitäten zu beurteilen, sondern verschiedene Zielgrößen auszuwerten. Die Polymermembranen wurden in zehn Elemente diskretisiert ($N_S = 1$, $N_P = 10$). Die Inputparameter entsprechen der Liste auf Seite 128.

In Tabelle 8.4 sind die mittleren relativen Fehler zwischen Modell- und Messwert für Permeatzusammensetzung, Permeatfluss, Methanpermeabilität, Butanpermeabilität und Selektivität angegeben. Insgesamt konnten die Messwerte mit allen Ansätzen für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten sehr gut wiedergegeben werden. Die größten Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen Werten treten bei der Selektivität auf. Die mittlere relative Abweichung liegt hier zwischen 3,6% und 10,7%. Die Permeatzusammensetzung wird am besten wiedergegeben. Hier liegen die mittlere Abweichungen je nach Ansatz für die Diffusionskoeffizienten zwischen 1,7% und 3,9 %. Die Verwendung eines konstanten Diffusionskoeffizienten führt bei beiden Polymeren zu deutlich höheren Abweichungen zwischen Modell- und Messwert und ist daher nicht sinnvoll.

Die Messwerte der POMS Membranen werden am besten mit dem Ansatz von Fang et al. [35] beschrieben. Die Verwendung dieser Diffusionskoeffizienten in dem neuen Modell liefert einen mittleren relativen Fehler von 3,9%. Für die beiden anderen Ansätze liegt

dieser Fehler mit 4,7% und 5,5% deutlich höher. Dagegen lassen sich die Messwerte der PDMS Membranen mit allen Varianten ähnlich gut beschreiben. Der mittlere relative Fehler liegt zwischen 4,4% und 4,8 %. Für die Diffusionskoeffizienten in der Polymerphase wird daher im Folgenden sowohl für POMS als auch für PDMS der Free-Volume Ansatz von Fang et al. [35] verwendet. Die Parity Plots in Abbildung 8.4 veranschaulichen die sehr gute Übereinstimmung zwischen den so berechneten Werten und den Messergebnissen.

Die Messwerte der PDMS Membranen wurden zusätzlich mit den von Raharjo et al. [88] veröffentlichten Parametern zum Modell der aktivierten Diffusion validiert. Der geringe mittlere relative Fehler von 7,4% zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnisse von Raharjo et al. [88].

8.1.2.2 Graphische Gegenüberstellung von Modellierungs- und Messergebnissen

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse der neuen Modells für die Permeation durch POMS und PDMS gezeigt, bei denen die Vorgaben so gewählt wurden, dass sie den Versuchsbedingungen der Permeationsmessungen möglichst nahe kommen. Die Messergebnisse wurden zum Vergleich auch in die Diagramme eingetragen. Die exakten Betriebsbedingungen der Messwerte sind in den Tabellen im Anhang ab S. 193 aufgeführt. Die Rechnungen wurden wiederum mit 10 Diskretisierungspunkten durchgeführt.

Einzelgaspermeation

Abbildung 8.5 und 8.6 zeigen für Permeation von reinem Butan durch POMS Membranen die Abhängigkeit der Permeabilität von der mittleren Fugazität und der mittleren gelösten Konzentration. Die Temperatur beträgt 20°C, 30°C oder 40°C und der Permeatdruck 1,1 bar oder 0,3 bar. Die Modellierungsergebnisse sind als Linien und die Messergebnisse als Symbole eingezeichnet. Die offenen Symbolen kennzeichnen Messwerte, die bei der Modellanpassung nicht berücksichtigt wurden, weil die Butanaktivität im Feed größer war als 0,83 und damit außerhalb des festgelegten Gültigkeitsbereiches, s. S. 71. In beiden Abbildungen zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung. Im Bereich hoher gelöster Butankonzentrationen, $c_{B,m} > 2500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, liefert das Modell jedoch etwas zu hohe Werte. Für kleinere Werte von $c_{B,m}$ ist die Übereinstimmung mit den Messwerten ausgezeichnet. Abbildung 8.7 und 8.8 zeigen die gleichen Diagramme für Butanpermeation durch PDMS Membranen. Auch für PDMS stimmen die modellierten und gemessenen Ergebnisse insgesamt sehr gut überein. Jedoch liefert das Modell wiederum für hohe gelöste Konzentrationen, hier $c_{B,m} > 2300 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, etwas zu hohe Permeabilitäten. Zusätzlich tritt bei gelösten Konzentrationen $c_{B,m} < 1600 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ eine geringe Abweichung zwischen Modell die Messwerten auf, die aber im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar ist. Bei allen im Folgenden gezeigten Modellierungsergebnissen ist $c_{B,m}$ im POMS kleiner $2500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und im PDMS kleiner $2300 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und somit im Bereich

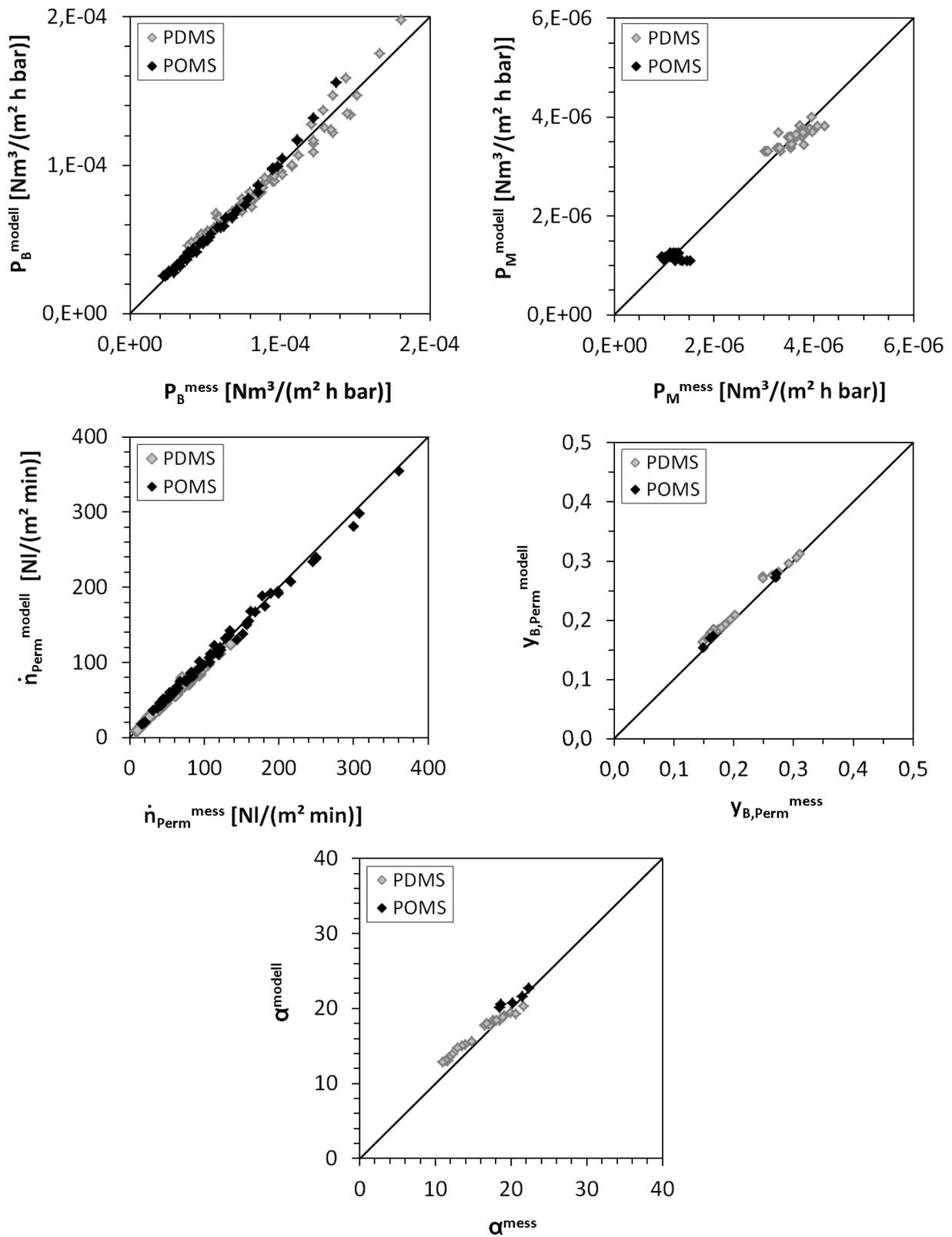


Abb. 8.4: Parity Plots zwischen gemessenen und modellierten Größen, angepasstes Free-Volume Modell nach Fang et al.[35] (FV F.)

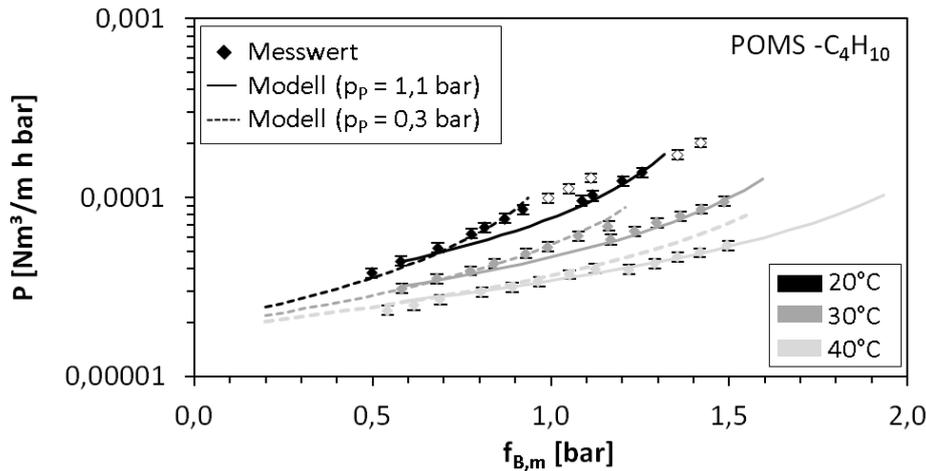


Abb. 8.5: Butan Permeabilitäten in POMS Membran als Funktion der mittleren Butanfraktion, modelliert und gemessen

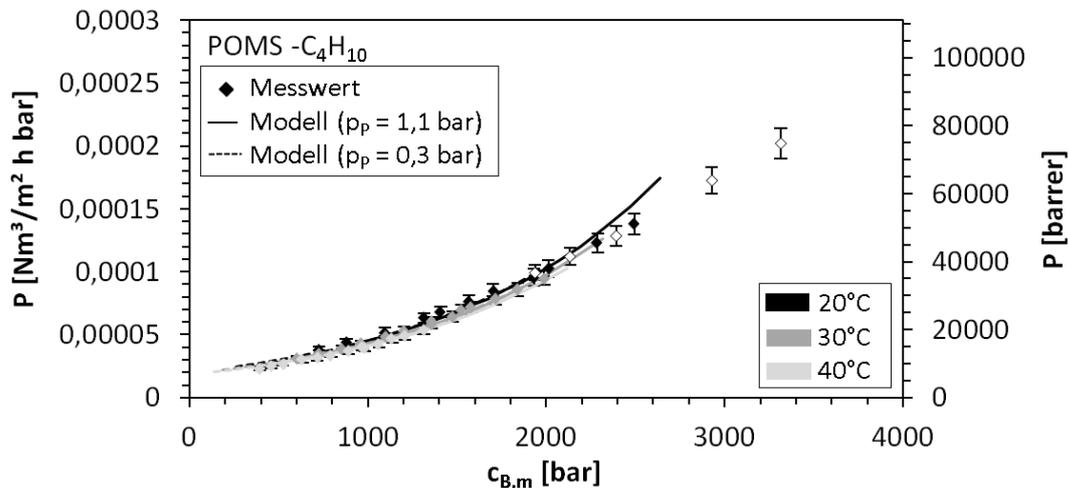


Abb. 8.6: Butan Permeabilitäten in POMS Membran als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen

hoher Modellierungsgenauigkeit. Abbildung 8.9 zeigt, dass die berechnete Permeabilität von reinem Methan durch POMS und PDMS mit den Messwerten gut übereinstimmt. Jedoch wird für beide Polymere die Temperaturabhängigkeit der Methanpermeabilität unterschätzt, wodurch die Modellergebnisse eine geringere Spreizung aufweisen als die Messpunkte. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Messgenauigkeit dennoch gut.

Gemischgaspermeation

Abbildungen 8.10 und 8.11 stellen den Einfluss von Feeddruck und -zusammensetzung auf die Permeationseigenschaften von POMS Membranen dar. Betrachtet werden die Feeddrücke 10, 20 und 30 bar und Butananteile im Feed zwischen 0,5 und 15%. Der Permeatdruck beträgt stets 1,1 bar. Das Modell berechnet für beide Gase eine Zunahme der Permeabilität mit steigendem Feeddruck und steigendem Butananteil. Abbildung

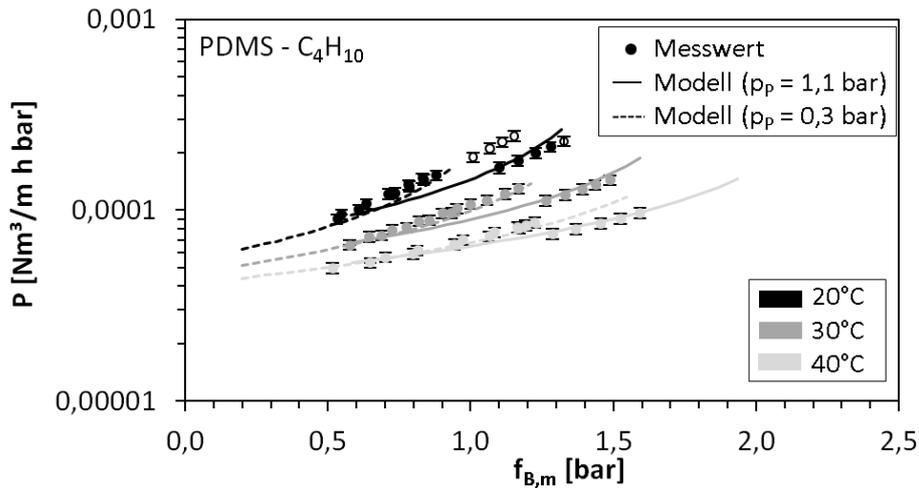


Abb. 8.7: Butan Permeabilitäten in PDMS Membran als Funktion der mittleren Butanfugazität, modelliert und gemessen

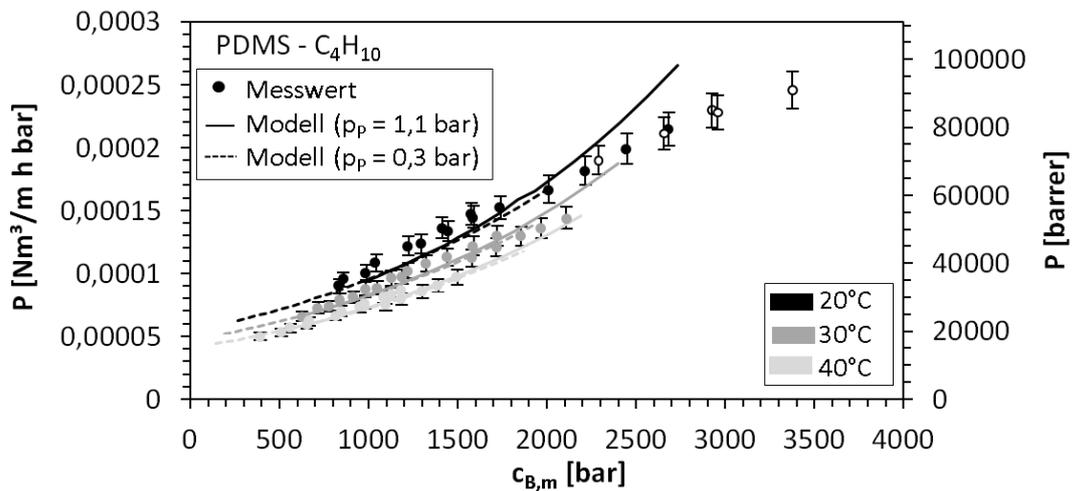


Abb. 8.8: Butan Permeabilitäten in PDMS Membran als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen

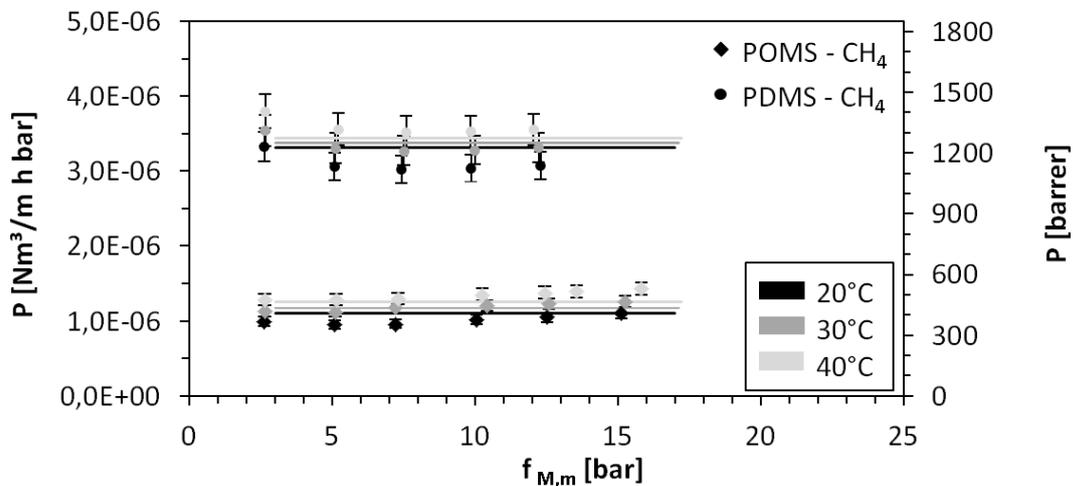


Abb. 8.9: Methan Permeabilitäten in POMS und PDMS Membranen als Funktion der mittleren Methanfugazität, modelliert und gemessen

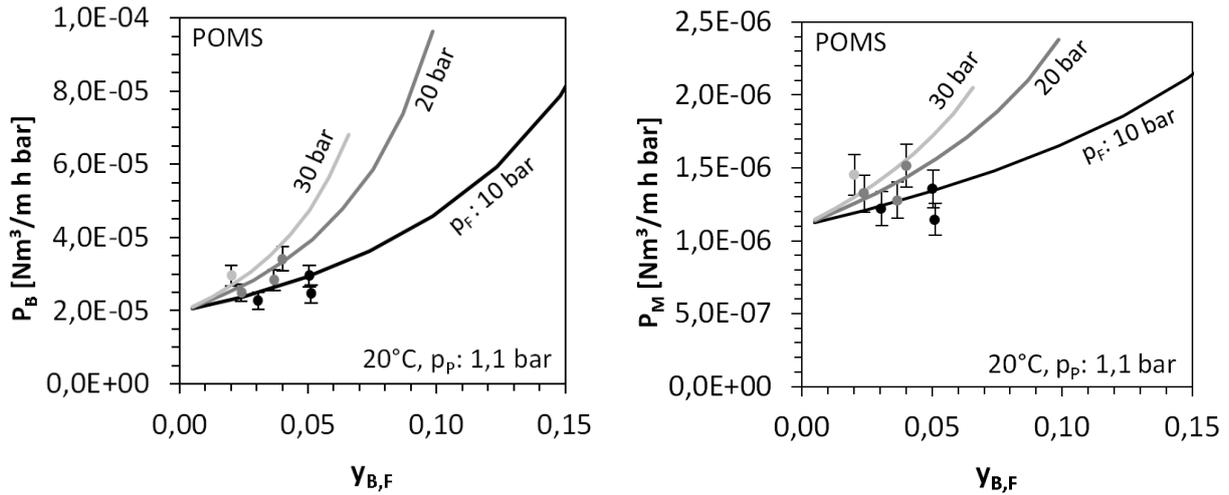


Abb. 8.10: Einfluss des Feeddrucks und der Feedzusammensetzung auf die Permeabilitäten in POMS Membranen, modelliert und gemessen

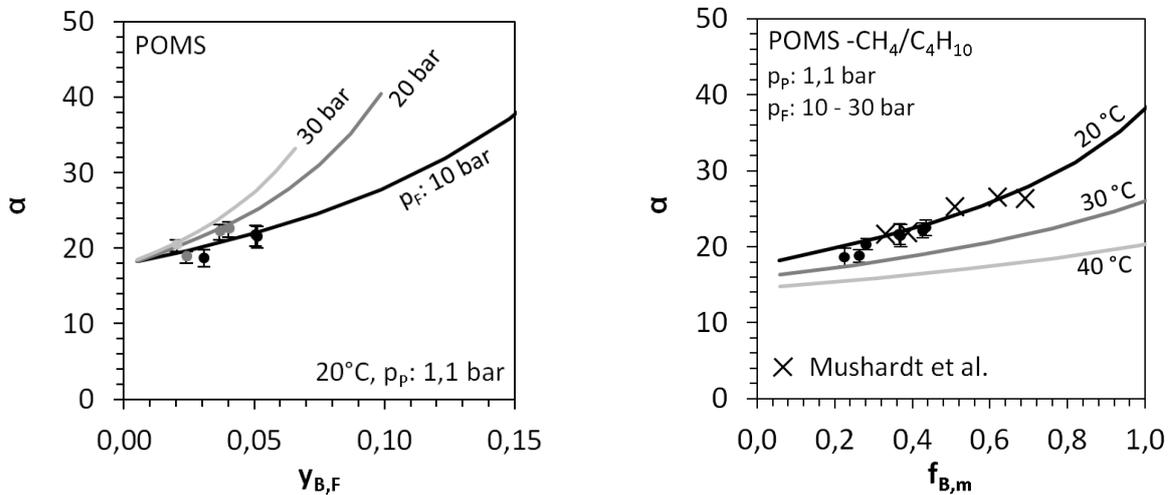


Abb. 8.11: Einfluss des Feeddrucks, der Feedzusammensetzung und der Temperatur auf die Selektivität von POMS Membranen, modelliert und gemessen

8.10 zeigt die Werte für 20°C. Dieser Anstieg ist auf die Polymerquellung durch Butan zurückzuführen, die sich durch beide Parameter verstärkt. Für Methan spielt auch die durch Anwesenheit des Butans erhöhte Gaslöslichkeit eine Rolle, vgl. Abschnitt 5.2.3. Die gemessenen Werte stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Modell überein, liegen jedoch nur bei Butananteilen zwischen 2% und 5% im Feed vor. Wie Abbildung 8.11 zeigt, steigt auch die Selektivität mit Feeddruck und Butananteil im Feed an. In einer Auftragung über $f_{B,m}$ sind die Selektivitäten nur noch von der Temperatur abhängig, deren Erhöhung die Selektivitäten vermindert. Wie Abbildung 8.11 zeigt, passen die Modellergebnisse nicht nur gut zu den Messungen dieser Arbeit, sondern auch zu denen von Mushardt et al. [78], die am HZG mit 5% Butan im Feed bei verschiedenen Feeddrücken ermittelt wurden und als Kreuze im Diagramm eingetragen sind.

Die Ergebnisse analoger Berechnungen von PDMS Membranen sind in den Abbildungen

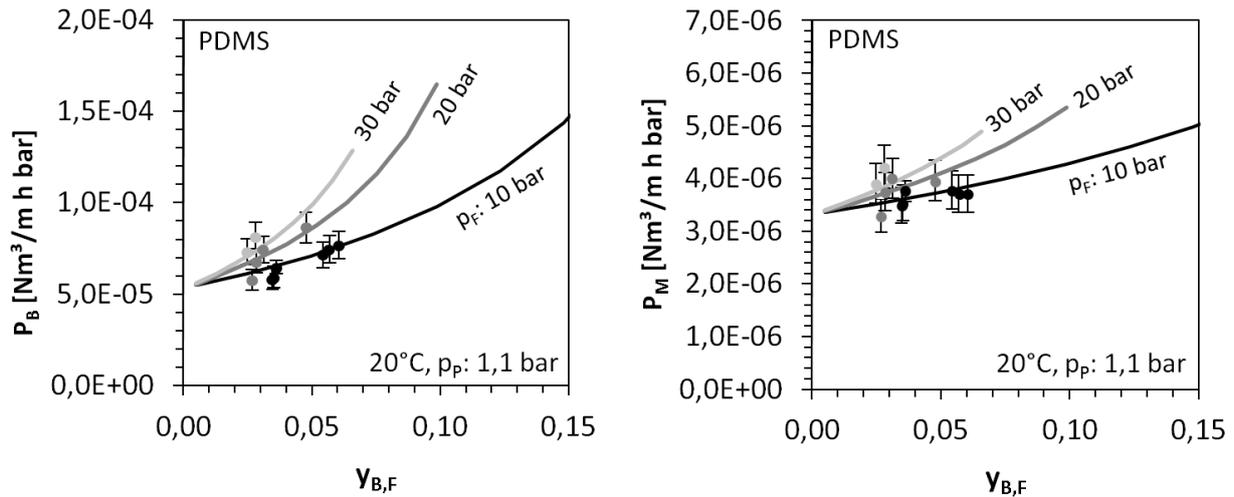


Abb. 8.12: Einfluss des Feeddrucks und der Feedzusammensetzung auf die Permeabilitäten in PDMS Membranen, modelliert und gemessen

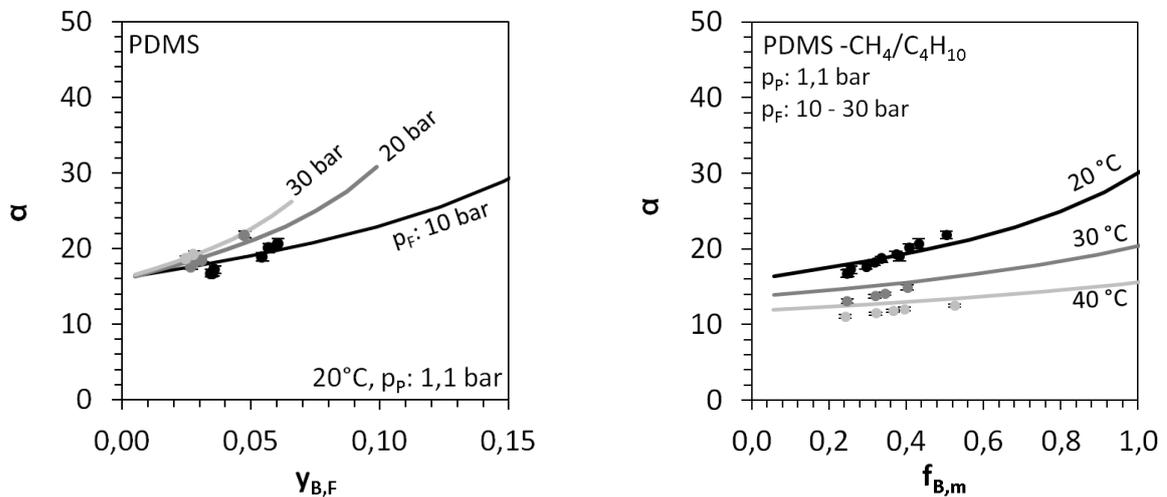


Abb. 8.13: Einfluss des Feeddrucks, der Feedzusammensetzung und der Temperatur auf die Selektivität von PDMS Membranen, modelliert und gemessen

8.12 und 8.13 gezeigt. Qualitativ stimmen sie mit den Ergebnissen der POMS Membranen überein, jedoch sind die Permeabilitäten höher und die Selektivitäten etwas niedriger. Außerdem ist in Abbildung 8.13 zu erkennen, dass mit steigender Temperatur eine höhere Abweichung zwischen berechneter und gemessener Selektivität auftritt. Während die Messwerte bei 20°C sehr gut mit dem Modell übereinstimmen, ergibt sich eine leichte Überschätzung durch das Modell bei 30°C und 40°C.

8.2 Permeation durch Mixed Matrix Membranen

8.2.1 Anpassung der Diffusionskoeffizienten

Vorgehen

Aus der Porengrößenanalyse wurde darauf geschlossen, dass nur konfigurale Diffusion als Stofftransportmechanismus in der Aktivkohle auftreten kann, vgl. Abschnitt 4.3.2.3. Zur Formulierung des Diffusionskoeffizienten wird in dieser Arbeit der Ansatz von Seidel und Carl [100] für heterogene Oberflächen verwendet. Dieser beinhaltet für jede Komponente zwei anpassbare Parameter $D_{s,0}$ und a , vgl. Seite 31. Die Parameteranpassung erfolgte mithilfe des differentiellen Modells an Permeationsmessungen der Mixed Matrix Membranen. Dazu wurde der Permeationsvorgang für jeden Einzelmesspunkt unter Vorgabe der Betriebsbedingungen und systematisch variierten Werten von $D_{s,0}$ und a modelliert. Durch Vergleich der berechneten und gemessenen Permeabilitäten wurden die am besten geeigneten Modellparameter identifiziert. Die MMM enthält 20% Aktivkohle mit $\delta/d_p = 3$ und wurde in drei Schichten mit jeweils zehn Punkten diskretisiert. Außerdem wurden bei der Anpassung folgende zwei Annahmen getroffen:

1. Die Polymerphase der MMM weist dieselben Permeationseigenschaften auf wie das reine Polymer. Folglich werden die Löslichkeitsgleichgewichte und Diffusionskoeffizienten, die in den vorangegangenen Abschnitten 5.2 und 8.1.1 beschrieben wurden, auch zur Modellierung der MMM verwendet.
2. Die Aktivkohle weist in der Membran eine verminderte Kapazität auf. Dies wurde aus den Messungen der Butanlöslichkeit an dicken Mixed Matrix Filmen, s. Abschnitt 5.4 abgeleitet. Es wird davon ausgegangen, dass nur die Gesamtkapazität verringert ist. Die für die Aktivkohle ermittelten und in Abschnitt 3.1 beschriebenen Adsorptionsisothermen werden zur Modellierung der MMM daher mit dem Faktor 0,117 skaliert, vgl. Abschnitt 5.4:

$$q_{AK,MMM}(T, p^g) = 0,117 q_{AK}(T, p^g) \quad (5.10)$$

Anpassbarkeit

Voraussetzung für die Parameteranpassung ist, dass die MMM gegenüber einer Polymermembran eine Permeanzänderung aufweist, die auf die Füllstoffphase zurückgeführt werden kann. Dies trifft, wie im Folgenden erläutert wird, in dieser Arbeit auf die POMS/AK Membranen zu, jedoch nicht auf PDMS/AK Membranen.

Beide Membranen enthalten ca. 21%(vol) Aktivkohle. Im Fall impermeabler Partikel wären die Permeabilität der MMM gegenüber einer Polymermembran auf ca. 71% verringert.

Diese Verringerung kommt durch den reduzierten freien Strömungsquerschnitt und die Tortuosität des Diffusionsweges durch das Polymer zustande. Sie kann mit Gleichung 2.6 berechnet werden, da das neue Modell für impermeable Partikel mit dem Maxwell Modell übereinstimmt, s. S. 131.

Abbildung 8.14 und 8.15 zeigen die für die einzelnen Gase Methan und Butan gemessenen Permeabilitäten der PDMS/AK und POMS/AK Membranen im Vergleich zu reinen Polymermembranen. Bei den Daten der MMM handelt es sich um die in Abschnitt 6.2 gezeigten Messergebnisse aus Einzelgasversuchen bei 20°C, 30°C und 40°C. Die Daten der Polymermembranen wurden, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, für dieselben Versuchsbedingungen modelliert. In Abbildung 8.16 sind die bezogenen Permeabilitäten dargestellt. Anhand der Diagramme wird deutlich, dass die PDMS/AK Membranen nur zwischen 45% und 65% der Permeabilitäten von reinem PDMS erreichen. Damit sind sie deutlich stärker reduziert als unter den getroffenen Annahmen theoretisch möglich ist. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass sich die Permeationseigenschaften des PDMS in der MMM verschlechtert haben. Eine Polymerverhärtung in der Nähe der Partikel gehört zu den bekannten Fehlstellen, die bei der Herstellung von MMM auftreten können, s. S. 12. Durch eine solche Verhärtung sind die Polymerketten weniger beweglich, der Stofftransportwiderstand steigt und die Diffusionskoeffizienten nehmen ab. Da es nicht möglich ist, die veränderten Permeationseigenschaften auf Basis der experimentellen Daten zu erfassen, können die PDMS/AK Mixed Matrix Membranen im Folgenden nicht modelliert werden. Die Permeabilitäten der POMS/AK Membranen betragen hingegen fast immer mehr als 71% der POMS Membranen. D. h. von den 43 Messpunkten mit Butan liegen nur drei Punkte im Bereich geringer Permeabilitäten knapp unterhalb von 71%, was aber im Rahmen der Modellierungs- und Messgenauigkeit vernachlässigt wird. Alle anderen Werte liegen darüber und steigen auf bis zu 98% der POMS Permeabilität an. Die Annahme, dass POMS in der MMM seine Eigenschaften nicht verändert, bzw. diese Veränderungen vernachlässigbar gering sind, scheint daher gerechtfertigt. POMS hat generell eine geringere Permeabilität als PDMS, was auf stärker vernetzte, weniger bewegliche Polymerketten schließen lässt.

Die Anpassung der Diffusionskoeffizienten in der Aktivkohle und alle weiteren Modellierungen in Abschnitt 8.2.2 und 8.2.3 beziehen sich daher auf MMM aus POMS und Aktivkohle.

Ergebnis

Für die Anpassung des Modells nach Seidel und Carl [100] wurde D_0 zwischen $10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und $10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und a zwischen 0,5 und 3,5 variiert. Abbildungen 8.17 und 8.18 zeigen den mittleren relativen Fehler zwischen gemessener und modellierter Reingaspermeabilität in Abhängigkeit beider Parameter. Bei Methan liegt offenbar eine Korrelation zwischen

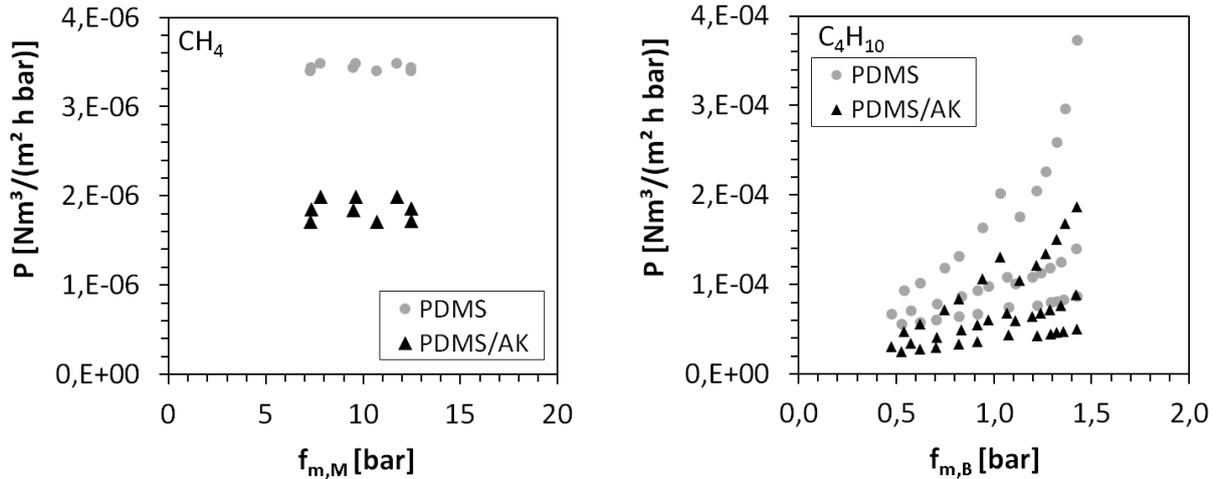


Abb. 8.14: Einzelgaspermeabilitäten von PDMS/AK Mixed Matrix Membranen im Vergleich zu reinen PDMS Membranen

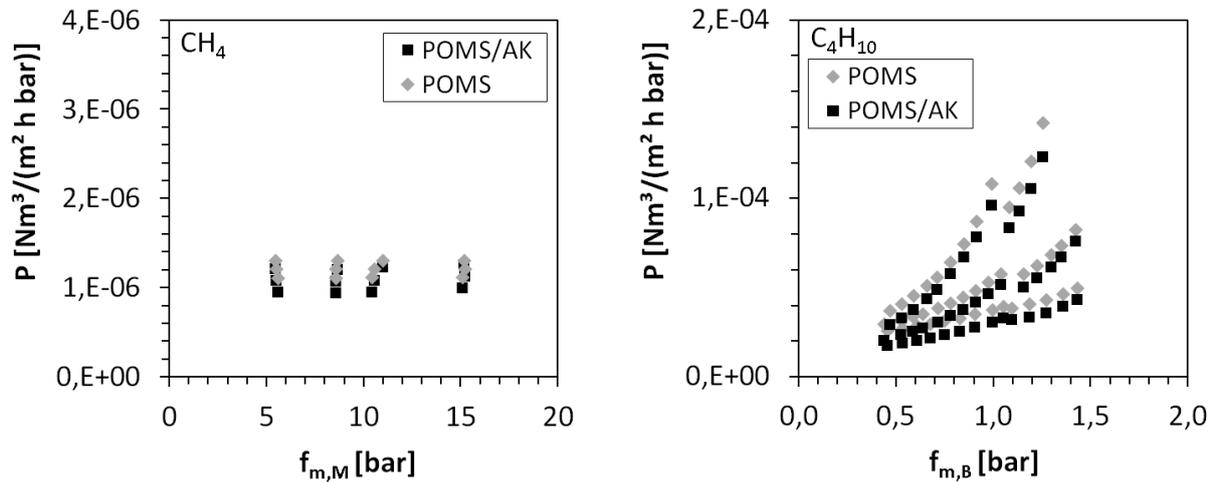


Abb. 8.15: Einzelgaspermeabilitäten von POMS/AK Mixed Matrix Membranen im Vergleich zu reinen POMS Membranen

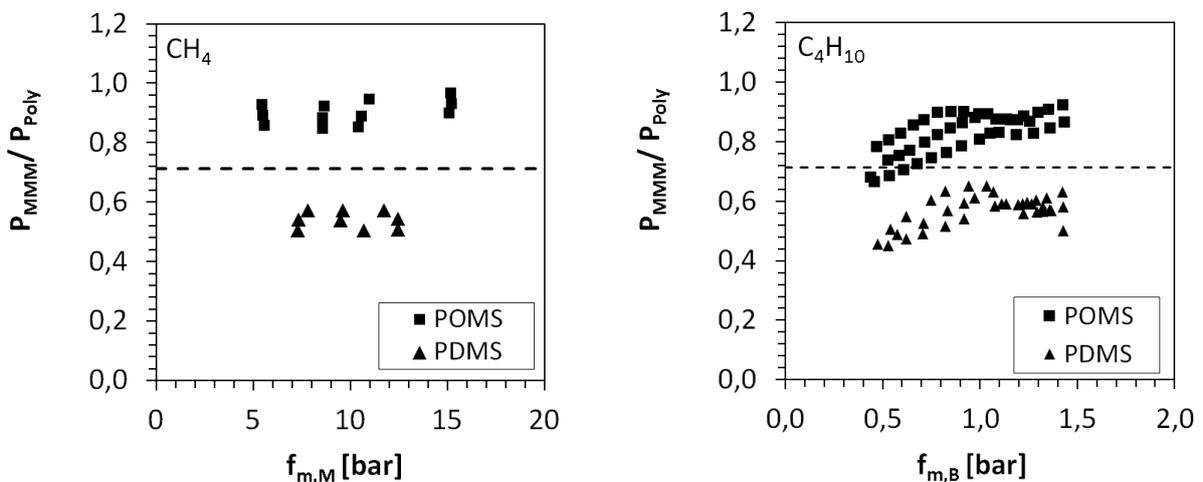


Abb. 8.16: Verhältnis der Permeabilitäten von Mixed Matrix Membranen zu reinen Polymermembranen

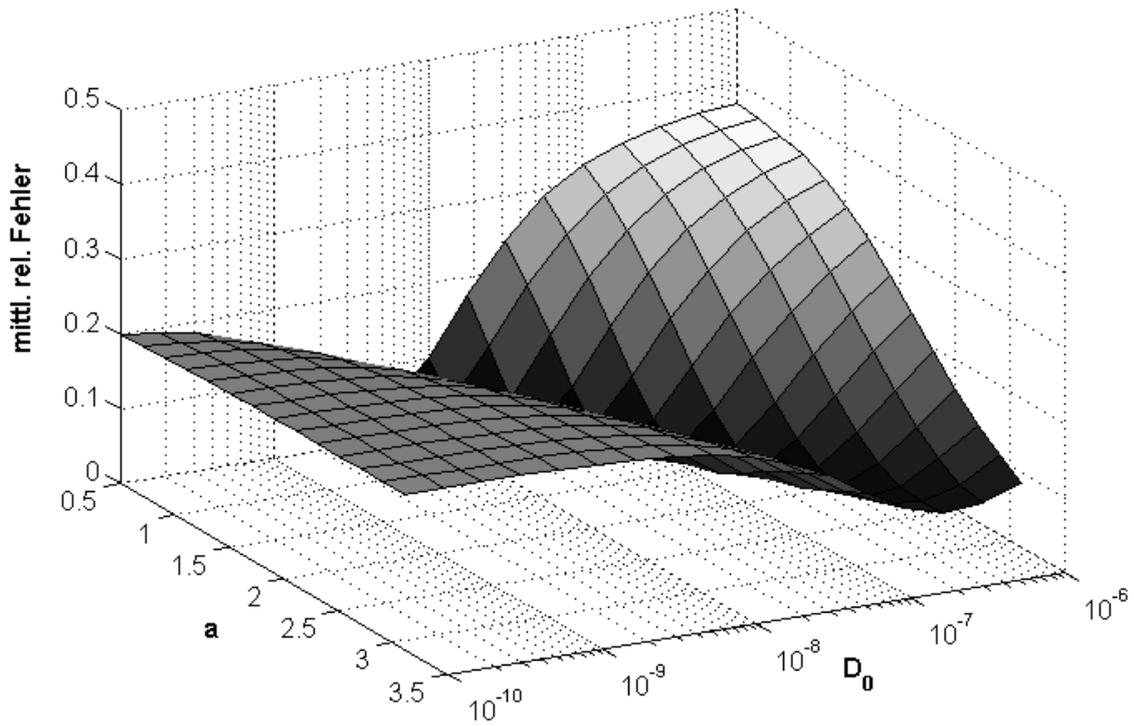


Abb. 8.17: Anpassung von a und D_0 für Diffusion nach Seidel, Methan

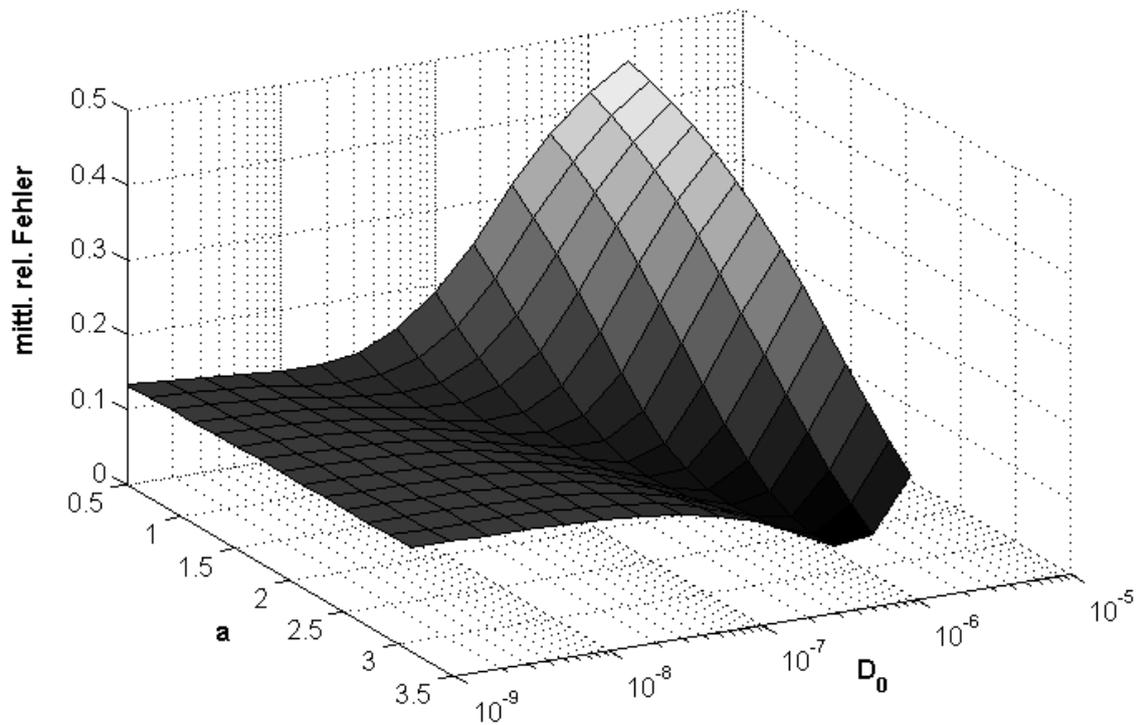


Abb. 8.18: Anpassung von a und D_0 für Diffusion nach Seidel, Butan

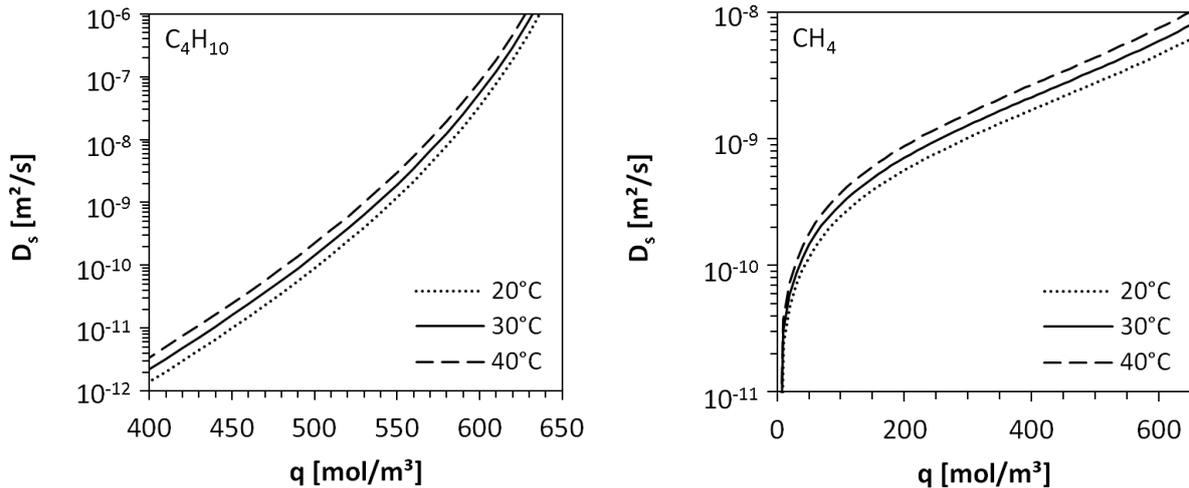


Abb. 8.19: Angepasste Diffusionskoeffizienten in der Aktivkohle (Modell Seidel und Carl[100], S. 31), links: Butan, rechts: Methan

beiden Parametern vor, was an der deutlichen Einfaltung der dargestellten Fläche zu erkennen ist. Bei Butan ist diese Abhängigkeit nicht so stark ausgebildet. Der minimale mittlere Fehler wird bei folgenden Parameterkombinationen erreicht:

$$\begin{aligned} \text{Methan:} \quad D_{s,0} &= 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} & a &= 0,9 \\ \text{Butan:} \quad D_{s,0} &= 5,62 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} & a &= 2,7 \end{aligned}$$

und beträgt für die Butanpermeabilität 3,2% und für die Methanpermeabilität 5,4%. Mit diesen Parametern ergeben sich die in Abbildung 8.19 gezeigten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der adsorbierten Konzentrationen und Temperatur. Dargestellt ist jeweils der für die Versuche und Modellierungen relevante Konzentrationsbereich. Für beide Komponenten liegt eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vor, wobei sie bei Butan noch stärker ausgebildet ist. Hier variieren die Werte über sechs Dekaden von $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ bis $10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ in einem Konzentrationsbereich von $150 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. Die Diffusionskoeffizienten des Methans variieren dagegen nur über drei Dekaden von $10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ bis $10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ in einem Konzentrationsbereich von $650 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. Damit ist zwar die für konfigurable Diffusion erwartete starke Konzentrationsabhängigkeit gegeben, allerdings liegen nur die Koeffizienten im niedrigen Konzentrationsbereich in der laut Roquerol-Malherbe [97] zu erwartenden Größenordnung, vgl. Abschnitt 3.3.6. Die starken Konzentrationsabhängigkeiten sind jedoch notwendig, um die Einzelgasexperimente abbilden zu können. Wird dagegen ein konstanter Diffusionskoeffizient an die Messwerte angepasst, erhält man als beste Parameter

$$\begin{aligned} \text{Methan:} \quad D_s &= 1,6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \\ \text{Butan:} \quad D_s &= 8,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \end{aligned}$$

mit einem mittleren relativen Fehler für die Butanpermeabilität von 11,5 % und für die Methanpermeabilität von 6,5 %, wobei höhere Abweichungen bei hohen gelösten Konzentrationen auftreten.

8.2.2 Validierung

Das vollständig angepasste neue MMM Modell wird im Folgenden anhand von Messwerten validiert.

8.2.2.1 Mittlere relative Abweichung zu den Messwerten

Zur Beurteilung der Parameteranpassung wurden die Messpunkte dieser Arbeit nachgerechnet, wobei die Inputparameter der auf Seite 128 angegebenen Liste entsprachen und den Messbedingungen gleichgesetzt wurden. Die MMM wurde in drei Schichten mit zehn Punkten diskretisiert ($N_S = 3$, $N_P = 10$).

Es ergeben sich die in Tabelle 8.5 zusammengestellten mittleren relativen Fehler der Zielgrößen Permeatzusammensetzung, Permeatfluss, Permeabilität und Selektivität. Für die Einzelgaspermeabilitäten wurden die entsprechenden Werte bereits im vorangegangenen Abschnitt genannt, da die Diffusionsparameter unter deren Minimierung angepasst wurden. Bei der Modellierung der Gemischgasexperimente wird von allen Zielgrößen die Permeatzusammensetzung am genauesten wiedergegeben. Die mittlere Abweichung beträgt hier 2,4% vom Messwert. Die höchste Abweichung zwischen Modell- und Messwert tritt bei den Permeabilitäten und dem Permeatfluss auf, deren mittlere Fehler über 10% betragen. Die Selektivität wird mit 6% Genauigkeit gut getroffen. Insgesamt werden die Gemischgasergebnisse mit durchschnittlich 9,3% Abweichung zu den Messwerten zufriedenstellend modelliert.

Anhand der Angaben in Tabelle 8.5 ist aber auch zu erkennen, dass die Modellierung der Gemischgasexperimente mit konstanten Diffusionskoeffizienten gleichermaßen gut ist. Dies ist auf den Konzentrationsbereich zurückzuführen, in dem die Gemischgasexperimente durchgeführt wurden. Wie Abbildung 6.31 zeigt, sind die mittleren Butanfugazitäten in den Gemischgasexperimenten gering. Bei höheren Fugazitäten und somit höheren adsorbierten Konzentrationen ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Verwendung konstanter oder konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten zu erwarten, wie er auch bei der Modellierung der Einzelgasexperimente auftritt.

In den folgenden Modellierungen wird das Modell von Seidel und Carl [100] verwendet. Zur weiteren Veranschaulichung der Übereinstimmung des angepassten MMM Modells mit den Messwerten sind in Abbildung 8.20 die Parity Plots der Zielgrößen dargestellt.

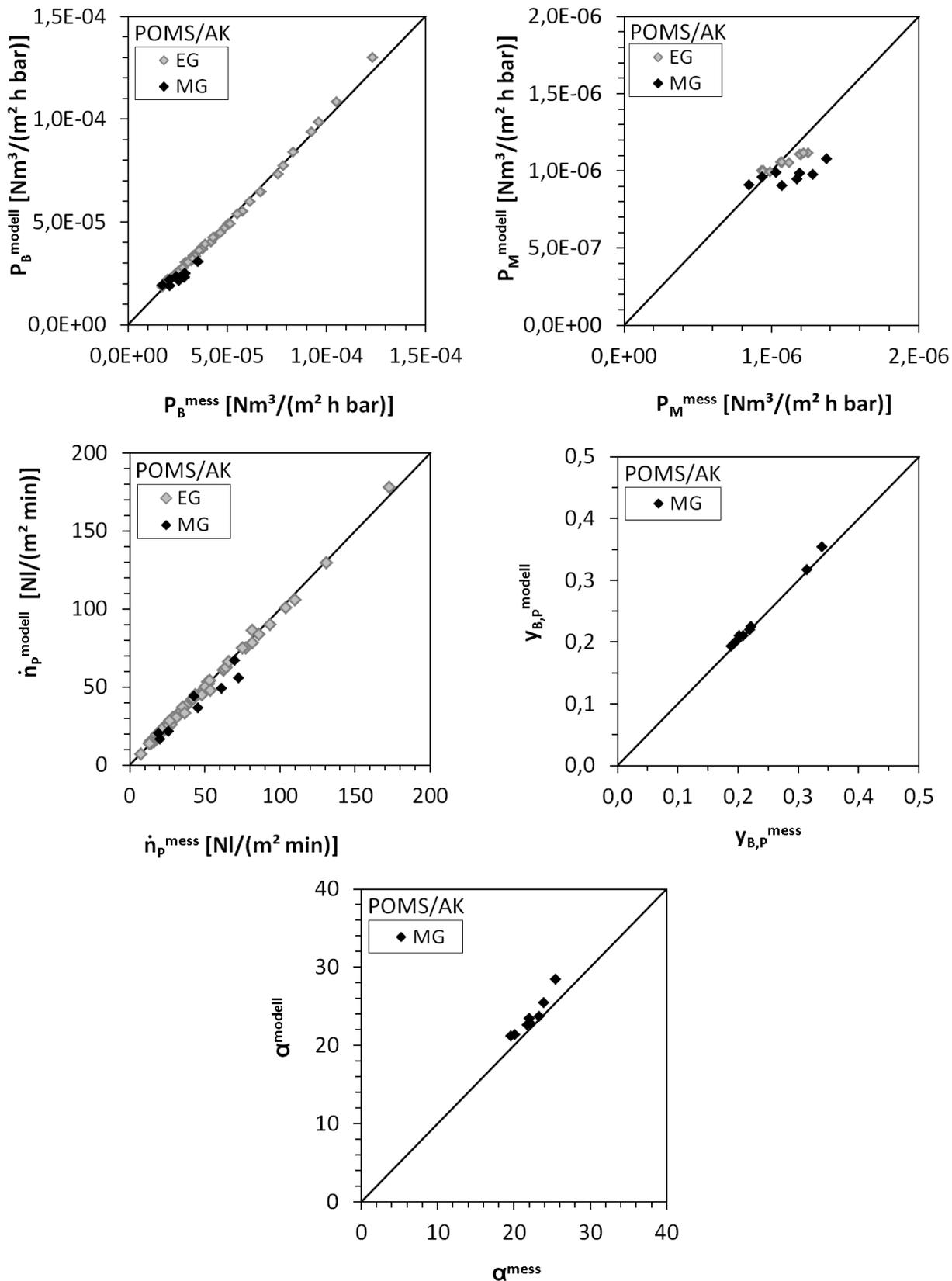


Abb. 8.20: Parity Plots zwischen gemessenen und modellierten Größen, EG Messungen angepasst, MG Messungen nicht angepasst

Modell	mittl. rel. Fehler [%]						
	$y_{B,Perm}$	\dot{n}_{Perm}	P_M	P_B	α_{BM}	Mittelwert	
Seidel und Carl [100]	EG	-	3,7	5,4	3,2	-	4,1
	MG	2,4	13,2	13,7	10,9	6,2	9,3
D = const.	EG	-	10,4	6,5	11,5	-	9,4
	MG	2,8	12,5	12,7	11,0	7,4	9,3

Tab. 8.5: Mittlere relative Fehler zwischen Messwerten und Modellierungsergebnissen POMS/AK Membranen, Einzelgas (EG) angepasst, Gasgemisch (MG) nicht angepasst

8.2.2.2 Graphische Gegenüberstellung von Modellierungs- und Messergebnissen

Wie in Abschnitt 8.1.2.2 wurden die folgenden Modellrechnungen so gewählt, dass sie den Versuchsbedingungen möglichst nahe kommen und die Messergebnisse in die Diagramme eingezeichnet werden können.

Einzelgaspermeation

Abbildungen 8.21 bis 8.23 zeigen die für Einzelgaspermeation berechneten Permeabilitäten bei 20°C, 30°C und 40°C und einem Permeatdruck von 1,1 bar oder 0,3 bar. Analog zu den Abbildungen 8.5 bis 8.9 wird die Butanpermeabilität einmal über $f_{B,m}$ und einmal über $c_{B,m}$ aufgetragen und die Methanpermeabilität über $f_{M,m}$. Die Übereinstimmung zwischen Modellierungs- und Messergebnissen ist sehr gut und liegt im Rahmen der Messgenauigkeiten. Jedoch wird wie bei den POMS Membranen die Temperaturabhängigkeit der Methanpermeabilität etwas unterschätzt, so dass die Spreizung der Modellwerte geringer ist als die der Messwerte, vgl. S. 144.

Gemischgaspermeation

Abbildung 8.24 und 8.25 zeigen die Permeabilitäten und Selektivitäten in Abhängigkeit der Feedzusammensetzung und des Feeddruckes. Permeatdruck und Temperatur sind konstant und betragen 1,1 bar und 20°C. Der Butananteil im Feed variiert zwischen 0,5 und 15% und der Feeddruck zwischen 10 und 30 bar. Die Messergebnisse wurden bei gleicher Temperatur und annähernd gleichen Drücken mit Butananteilen zwischen 2% und 5% durchgeführt. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind die berechneten Permeationseigenschaften von POMS Membranen als gestrichelte Linien in die Diagramme mit aufgenommen.

Die berechneten Butanpermeabilitäten liegen für geringe Butananteile im Feed unterhalb der Werte von POMS und nähern sich diesen mit steigendem $y_{B,F}$ an. Zwar passen die

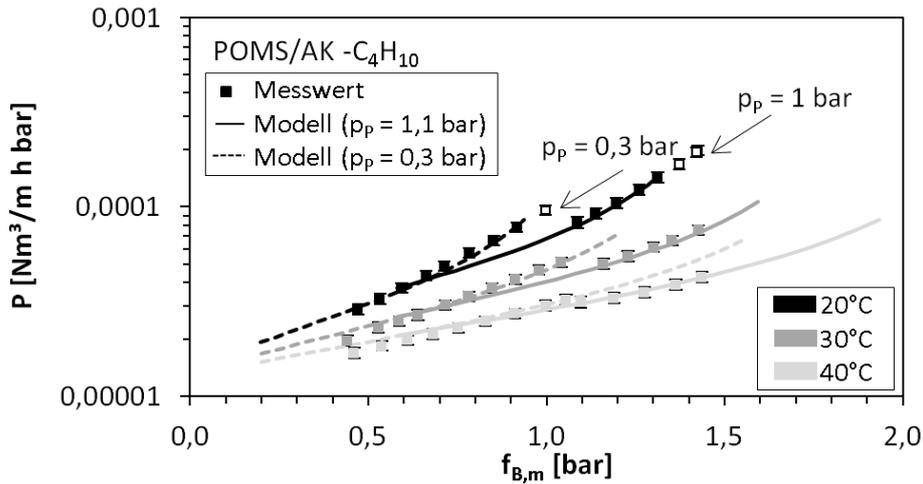


Abb. 8.21: Butan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Butanfugazität, modelliert und gemessen

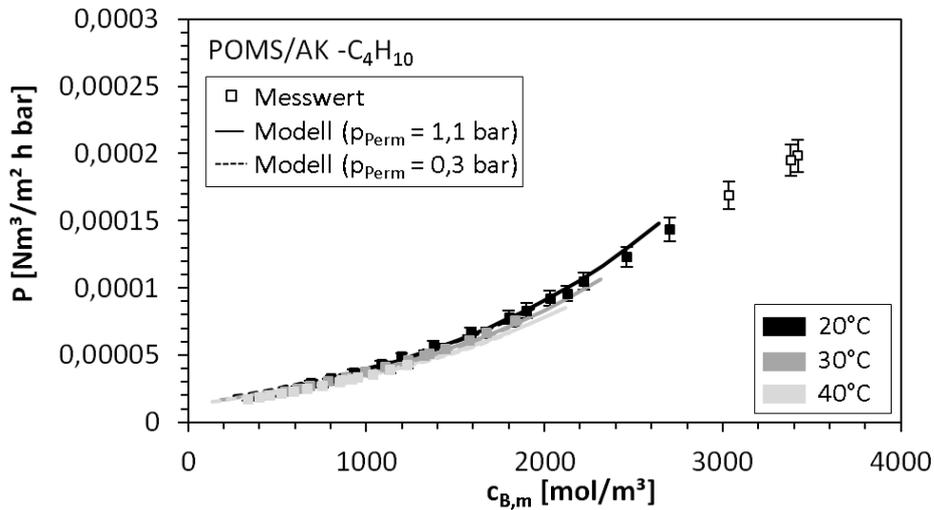


Abb. 8.22: Butan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen

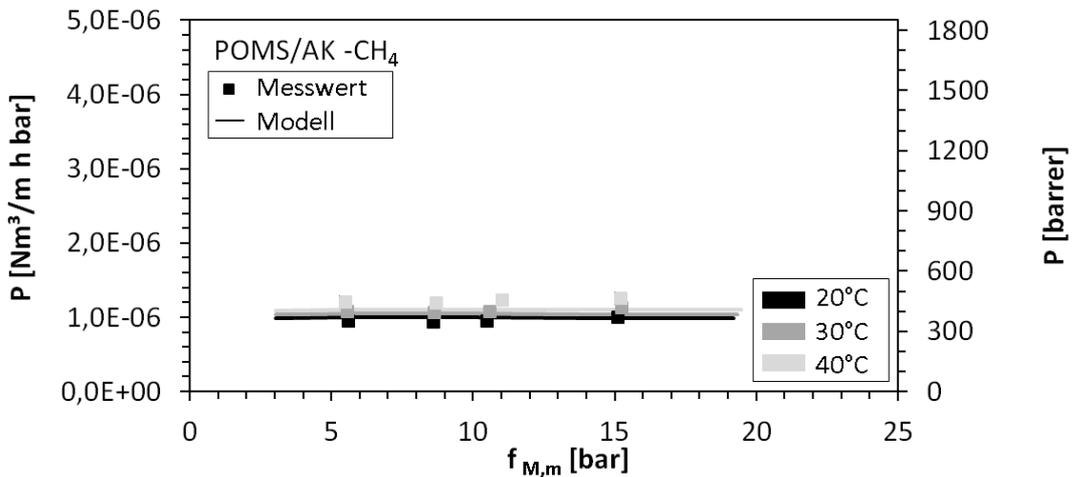


Abb. 8.23: Methan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Methanfugazität, modelliert und gemessen

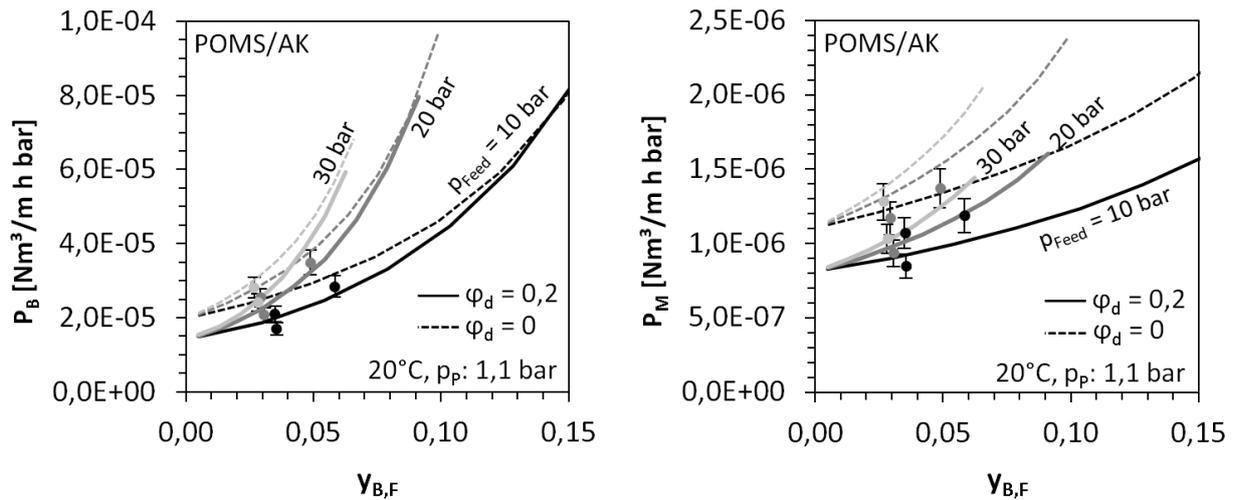


Abb. 8.24: Permeabilitäten in POMS/AK Membranen unter Variation von Feedruck und -zusammensetzung, modelliert und gemessen

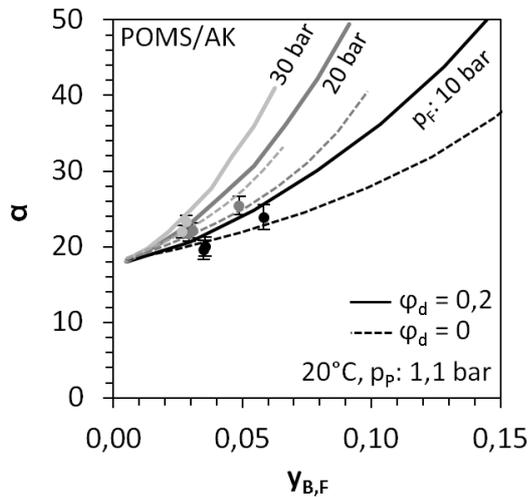


Abb. 8.25: Selektivitäten in POMS/AK unter Variation von p_F und $y_{F,B}$, modelliert und gemessen

Messergebnisse gut zu den modellierten Ergebnissen der MMM, jedoch ist der Unterschied zur Polymermembran so gering, dass er für die meisten Punkte im Bereich der Messgenauigkeit liegt. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich bei den Methanpermeabilitäten. Diese sind gemäß Modell immer deutlich geringer als die der POMS Membran. Tendenziell liegen auch die gemessenen Werte unterhalb von POMS, jedoch können sie die Modellierungsergebnisse aufgrund der Messwertstreuung nicht eindeutig bestätigen. Aus den Permeabilitäten ergeben sich die in Abbildung 8.25 dargestellten Selektivitäten. Gemäß MMM Modell stimmen sie für geringe Werte von $y_{B,F}$ mit denen des Polymers überein, nehmen aber mit steigendem Butananteil im Feed deutlich höhere Werte an. Innerhalb des in dieser Arbeit vermessenen Konzentrationsbereichs liegt auch der Selektivitätsunterschied in der Größenordnung der Messungenauigkeit und wird von den Messwerten nicht auflöst.

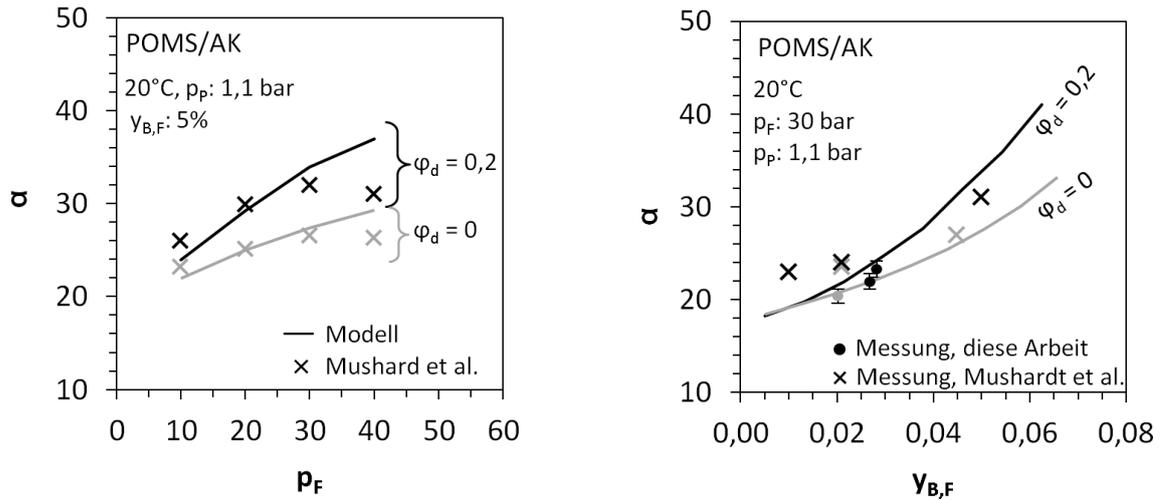


Abb. 8.26: Selektivitäten in POMS/AK Membranen, modellierter (Linien), in dieser Arbeit gemessener (Punkte), von Mushardt et al. [78] gemessen (Kreuze)

Mushardt et al. [78] führten am HZG Permeationsmessungen mit Methan/n-Butan Gemischen bei höheren Butananteilen im Feed durch. Dabei ist es ihnen für verschiedene Betriebsbedingungen gelungen eine Selektivitätssteigerung für POMS/AK MMM gegenüber POMS experimentell nachzuweisen [78]. Zur weiteren Validierung des Modells wurde der Permeationsvorgang auch für die Versuchsbedingungen von Mushardt et al. [78] simuliert. Die verwendete MMM enthält 20%(gew.) Aktivkohle AK050 mit einem Verhältnis $\delta/dp \approx 4$. Die Modellierung wurde mit $N_S = 4$ und $N_P = 10$ durchgeführt. Abbildung 8.26 stellt die Ergebnisse im Vergleich mit den Messwerten dar. Dabei sind die POMS Ergebnisse in grau und die MMM Ergebnisse in schwarz dargestellt. Im linken Diagramm ist die Selektivität bei konstanter Feedzusammensetzung ($y_{B,F} = 5\%$) über dem Feeddruck ($p_F : 10$ bis 40 bar) aufgetragen. Die Größenordnung zwischen Modell- und Messwerten stimmt sehr gut überein, jedoch berechnet das Modell über den gesamten Druckbereich eine stetig steigende Selektivität, während die gemessenen Selektivitäten bei 30 bar ein Maximum aufweisen. Die größte Abweichung zwischen Modell- und Messwerten tritt bei 40 bar auf und liegt bei ca. 20% . Die mittlere Abweichung zwischen den modellierten und gemessenen Selektivitäten beträgt für POMS 5% und für POMS/AK 10% . Im rechten Diagramm ist die Selektivität über dem Butananteil im Feed bei konstantem Druck ($p_F = 30$ bar) aufgetragen. Mess- und Modellwerte stimmen in Größenordnung und qualitativem Verlauf überein. Allerdings liegen die von Mushardt et al. [78] gemessenen Selektivitäten für POMS und POMS/AK bei $y_{B,F} \leq 0,02$ um bis zu 20% höher als die Modellergebnisse und für POMS/AK bei $y_{B,F} = 0,05$ ca. 15% niedriger.

Die Vergleiche der Modellierungsergebnisse mit den Messwerten dieser Arbeit und von Mushardt et al. [78] unterstreichen, dass die Aussagen des neuen MMM Modells insgesamt sinnvoll sind. So konnte gezeigt werden, dass innerhalb des hier vermessenen Parameterbe-

reichs keine signifikanten Unterschiede zwischen POMS und POMS/AK MMM zu erwarten sind und diese größtenteils innerhalb der Messungenauigkeiten liegen. Dies begründet die Übereinstimmung der Messergebnisse beider Membranarten in Abschnitt 6.2.4. Für den von Mushardt et al. [78] untersuchten Parameterbereich wurden Selektivitätsunterschiede berechnet, die insgesamt gut zu den Messergebnissen passen. Anhand dieses Vergleiches scheint das Modell aber die Selektivitätssteigerung im Bereich hoher Butankonzentrationen zu überschätzen und im Bereich niedriger zu unterschätzen.

8.2.3 Modellprognosen

Im Folgenden werden anhand einiger Rechnungen mit dem angepassten Modell Prognosen über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM gewagt. Ziel dieser Berechnungen ist es, für weitergehende Arbeiten Parameterbereiche zu identifizieren, in denen der Einsatz von POMS/AK MMM erfolgversprechend ist. Vor dem Hintergrund der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Validierung sind die Aussagen der Modellierungen in erster Linie qualitativ zu bewerten.

In den Abbildungen 8.27 bis 8.30 werden jeweils die Verhältnisse der Permeabilitäten und Selektivitäten zwischen MMM und POMS (d. h. $\frac{X_{MMM}}{X_{POMS}}$ mit X: P_B , P_M oder α) in Abhängigkeit verschiedener Parameter dargestellt.

Dispersphasenanteil

Abbildung 8.27 zeigt den Einfluss des Dispersphasenanteils bei einem Permeationsvorgang mit 30 bar Feedruck, 1,1 bar Permeatdruck und einem Butananteil im Feed von 3% oder 5% bei 20°C. Die Membran wurde in drei Schichten mit zehn Punkten diskretisiert ($N_S = 3$, $N_P = 10$). Die bezogenen Permeabilitäten von Butan und Methan sinken mit steigendem Dispersphasenanteil. Für die Methanpermeabilität entspricht das Verhältnis zwischen MMM und POMS stets dem Grenzwert gemäß Gleichung 2.6. Daraus wird deutlich, dass die Aktivkohle für Methan quasi impermeabel ist. Die Butanpermeabilität liegt oberhalb dieses Grenzwertes und außerdem für $y_{B,F} = 0,05$ höher als für $y_{B,F} = 0,03$. Die resultierende Selektivität nimmt daher mit steigendem Dispersphasenanteil zu. Für die Entwicklung einer selektiveren MMM würde es sich folglich lohnen den Dispersphasenanteil in der Trennschicht zu erhöhen. Allerdings geht dies zu Lasten der Permeabilität. Da das neue Modell keinen maximalen Dispersphasenanteil berücksichtigt (vgl. S. 16) ist außerdem sicherzustellen, dass eine defektfreie Trennschicht erzeugt werden kann.

Verhältnis δ/d_p

Abbildung 8.28 stellt den Einfluss des Verhältnisses δ/d_p auf die Trenneigenschaften dar. Da das Verhältnis im Modell der Anzahl der Schichten N_S entspricht, sind nur ganzzahlige

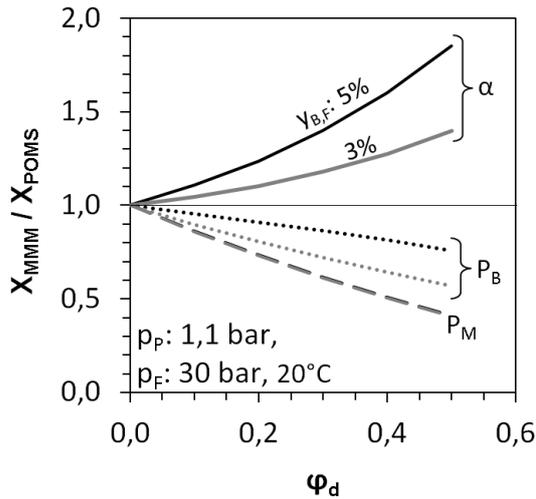


Abb. 8.27: Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert

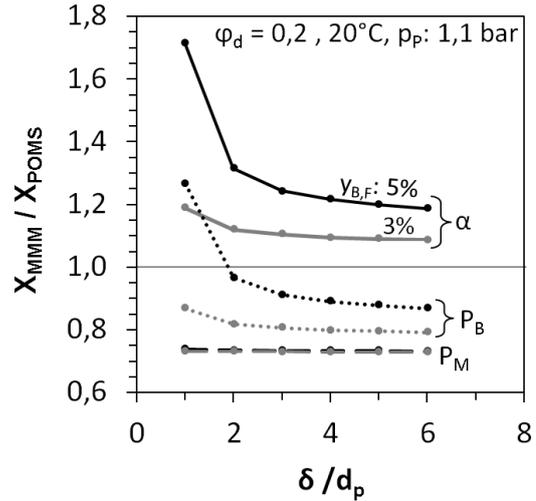


Abb. 8.28: Einfluss des Verhältnisses δ/d auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert

Werte möglich. Ein steigendes Verhältnis δ/d_p repräsentiert sowohl die Verwendung kleinerer Partikel in einer gleichdicken Trennschicht als auch die Verwendung gleichgroßer Partikel in dickeren Trennschichten. Die absoluten Werte beider Größen spielen dabei keine Rolle. Die MMM wurde mit $\varphi_d = 0,2$ für die oben genannten Werte von p_F , p_P , T , $y_{B,F}$ und N_S modelliert. Für die Methanpermeabilität ergibt sich stets der nach Gleichung 2.6 zu berechnende Grenzwert für impermeable Partikel. Die Butanpermeabilität und Selektivität weisen für $\delta/d_p = 1$ ein Maximum auf und sinken mit steigenden Werten auf einen konstanten Grenzwert ab. Optimale Trenneigenschaften werden also erreicht, wenn beide Phasen in der MMM parallel vorliegen. Den Ansatz einer solchen Struktur verfolgten Kiesow et al. [55], indem sie die Membranen mit einer Float-casting Methode herstellten. Für die industrielle Produktion großer Membranflächen ist dies jedoch keine Option. Aus den Modellergebnissen lässt sich aber ableiten, dass sich eine im Verhältnis zu den Partikeln dünne Membran positiv auf Selektivität und Permeabilität auswirkt und dass die Permeationseigenschaften unabhängig von δ/d_p sind, wenn ein bestimmter Wert überschritten ist.

Feed- und Permeatdrücke

Abbildung 8.29 und 8.30 erläutern den Einfluss der Drücke auf Feed- und Permeatseite. Die Rechnungen wurden mit $\varphi_d = 0,2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\delta/d_p = 3$, $N_P = 10$, $y_{B,F} = 0,05$ oder $0,03$ durchgeführt. Die Modellierungsergebnisse zu diesen Parametern wurden teilweise schon in Abschnitt 8.2.2.2 gezeigt. Anhand von Abbildung 8.29 wird nun deutlich, dass die Methanpermeabilität der MMM immer 73% der Methanpermeabilität des POMS beträgt, was wiederum dem Grenzwert für impermeable Partikel entspricht. Die Butanpermeabili-

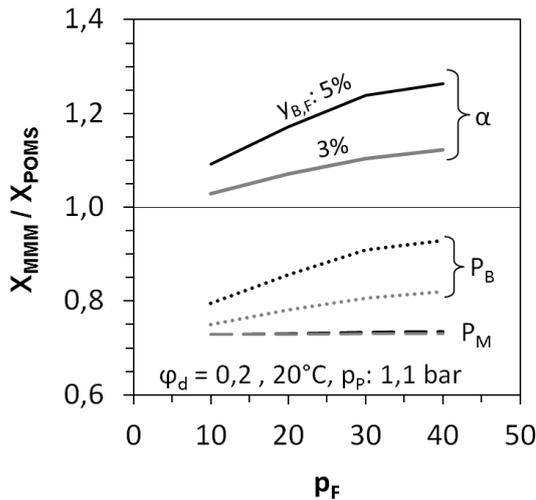


Abb. 8.29: Einfluss des Feedrucks auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert

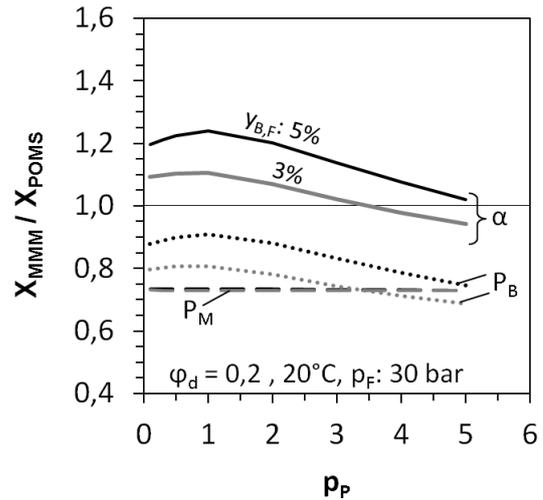


Abb. 8.30: Einfluss des Permeatdrucks auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert

tät der MMM ist geringer als die des POMS, nähert sich aber für steigende Feeddrücke dem Wert im Polymer an. Dabei liegen die bezogenen Butanpermeabilitäten für $y_{B,F} = 0,05$ höher als für $y_{B,F} = 0,03$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl durch p_F als auch durch $y_{B,F}$ die adsorbierte Butankonzentration auf der Feedseite $q_{B,F}$ erhöht wird. Daraus resultieren höhere Konzentrationsgradienten und höhere Diffusionskoeffizienten in der Adsorbatphase. Der permeierende Butanstrom nimmt dadurch stärker zu als die Differenz ($f_{B,F} - f_{B,P}$). Laut Modell sind also die Trenneigenschaften der MMM umso mehr verbessert, je höher der Feedruck und der Butananteil im Feed sind.

Demgegenüber steht der prognostizierte Einfluss des Permeatdrucks. In Abbildung 8.30 sind die Trenneigenschaften für Permeatdrücke zwischen 0,1 bar und 5 bar bei einem Feedruck von 30 bar und ansonsten den oben genannten Bedingungen dargestellt. Das Verhältnis der Butanpermeabilitäten steigt zwischen 0,1 bar und 1 bar Permeatdruck an und fällt dann für noch höhere Drücke deutlich ab. Die Selektivität folgt diesem Verlauf, da die Methanpermeabilität wieder konstant ist. Der Verlauf kommt durch mehrere entgegenwirkende Effekte zustande, die sich überlagern. Die Erhöhung des Permeatdrucks bewirkt eine höhere adsorbierte Konzentration auf der Permeatseite. Dadurch sinkt der treibende Konzentrationsgradient in der Adsorbatphase, aber die Diffusionskoeffizienten steigen. Gleichzeitig wird die Fugazitätsdifferenz ($f_{B,F} - f_{B,P}$) kleiner. Aus dem Verlauf der Butanpermeabilität ist zu erkennen, dass der Einfluss des sinkenden Konzentrationsgradienten erst ab einem Permeatdruck von 1 bar überwiegt. Bei 3% Butananteil im Feed unterschreitet die Butanpermeanz ab $p_P = 3$ bar den Grenzwert für impermeable Partikel (73%) und die Selektivität den Wert von POMS. Das bedeutet, dass die adsorbierte Konzentration auf der Permeatseite so hoch ist, dass sich der Konzentrationsgradient in

der Aktivkohle umkehrt und eine Rückdiffusion des Butans stattfindet.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 8.31 Konzentrationsprofile für die Modellrechnungen mit $y_{B,F} = 0,03$ bei 1 bar und 5 bar Permeatdruck dargestellt. Während die Konzentration des im Polymer gelösten Butans c_B für beide Permeatdrücke von der Feed- zur Permeatseite abnimmt, kehrt sich der Gradient der adsorbierten Butankonzentration q_B bei 5 bar Permeatdruck um. Abbildung 8.32 zeigt dazu die lokalen Stoffstromdichten. Für beide Permeatdrücke ist die Summe der Stoffströme über die Membrandicke konstant und der Stoffstrom im Adsorbat zwischen den Schichten Null, vgl. Abbildung 7.8. Allerdings nehmen die Stoffstromdichten im Adsorbat bei 5 bar im Permeat auch negative Werte an, was bei 1 bar Permeatdruck nicht der Fall ist. Für den Einsatz der MMM folgt daraus, dass hohe Permeatdrücke Schwierigkeiten bereiten. Ein permeatseitiges Vakuum ($p < 1$ bar) kann hingegen vorteilhaft sein. Dabei liegen zwar keine maximalen Permeabilitäten aber maximale Permeatströme vor.

Anmerkungen zum hinterlegten Adsorptionsgleichgewicht

Anhand der Modellprognosen zum Einfluss des Permeatdruckes wird deutlich, dass dem Adsorptionsgleichgewicht der binären Gasgemische eine sehr hohe Bedeutung für die Membranperformance zukommt, denn der treibende Gradient für den Transport in der Adsorbatphase ist direkt davon beeinflusst. Es ist denkbar, dass die Abweichung zwischen Modell- und Messergebnissen bei hohen Feeddrücken und Butananteilen im Feed (s. Abbildung 8.26) auf einer Ungenauigkeit des berechneten Adsorptionsgleichgewichtes beruhen. Eine zentrale Voraussetzung der zur Berechnung verwendeten IAST ist, dass sich die Gasphase wie ein Gemisch idealer Gase verhält. Für steigende Drücke und Butananteile gewinnt jedoch Realgasverhalten an Bedeutung. Wenn daraus eine Reduzierung der adsorbierten Konzentration resultiert, wären die in dieser Arbeit berechneten adsorbierten Konzentrationen und dadurch letztlich auch die Permeabilitäten zu hoch.

Aufgrund der an dicken MMM Filmen gemessenen Butan- und Methanlöslichkeiten wurde für die Modellierung von einer auf 11,7% reduzierten Kapazität der Aktivkohle in der Membran ausgegangen. Aber da es sich dabei um einen konstanten Faktor handelt, der für beide Komponenten gleich ist, ist der Einfluss dieser Annahme auf die modellierten Permeabilitäten und Selektivitäten vernachlässigbar. Unter Berücksichtigung der vollen Adsorptionskapazität ergeben sich höhere adsorbierte Konzentrationen und Konzentrationsgradienten. Daraus resultieren bei der Parameteranpassung an die Einzelgasexperimente zwar niedrigere Diffusionskoeffizienten, aber es kann eine ebenso gute Übereinstimmung mit den Messwerten erreicht werden. Auch für Gemischgaspermeation stimmen die Modellierungsergebnisse beider Varianten überein.

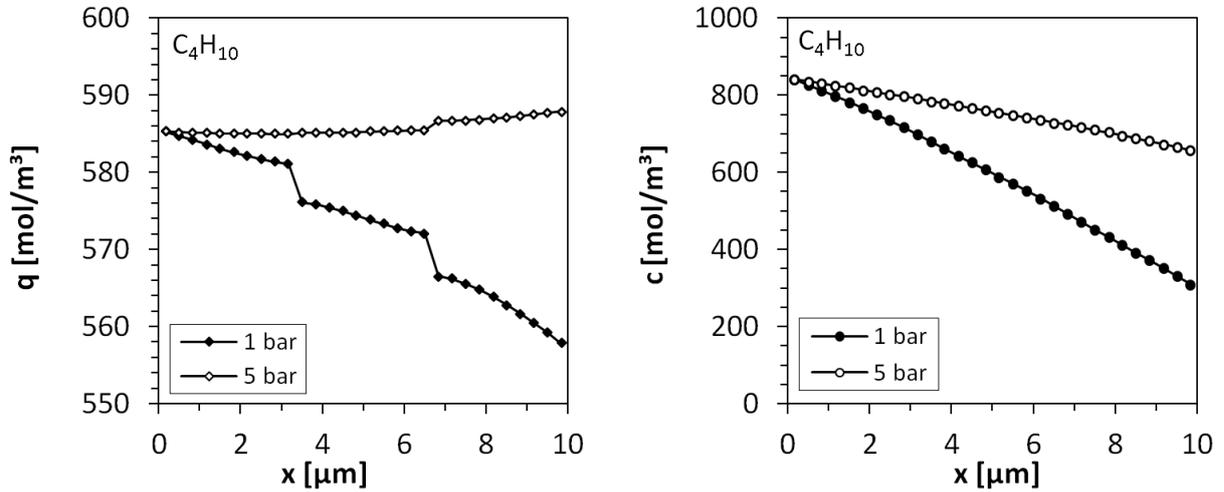


Abb. 8.31: Einfluss des Permeatdrucks auf berechnete Butanprofile in einer POMS/AK MMM ($p_F = 30$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$, $y_{B,F} = 0,03$, $\varphi_d = 0,2$, $\delta/d_p = 3$), links: adsorbierte Butankonzentration, gelöste Butankonzentration

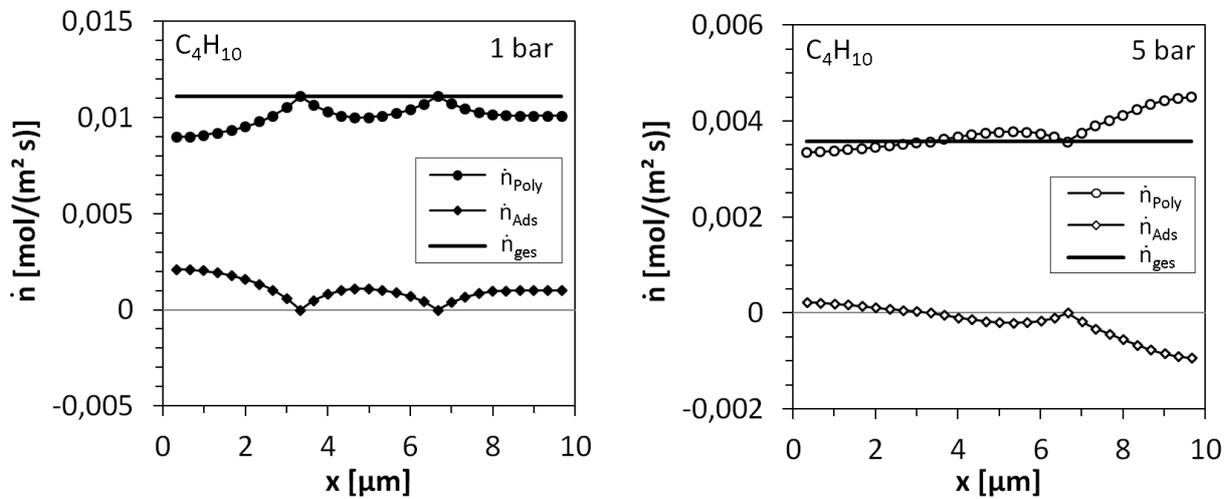


Abb. 8.32: Einfluss des Permeatdrucks auf berechnete Stoffstromdichten in einer POMS/AK MMM ($p_F = 30$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$, $y_{B,F} = 0,03$, $\varphi_d = 0,2$, $\delta/d_p = 3$), links: $p_P = 1$ bar, rechts: $p_P = 5$ bar

8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Diffusionskoeffizienten in den Polymeren wurden mithilfe des differentiellen Modells an die Permeabilitäten aus Einzelgas- und Gemischgasexperimenten angepasst. Dabei war mit allen in Abschnitt 3.4 vorgestellten Ansätzen für Diffusionskoeffizienten eine gute Anpassung an die Messwerte möglich und die für PDMS ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den von Raharjo et al. [89] veröffentlichten Werten überein. Für die Verwendung im MMM Modell wurde der Free-Volume Ansatz nach Fang et al. [35] ausgewählt, das die Messwerte in den Zielgrößen Permeabilität, Selektivität, Permeatzusammensetzung und -fluss mit einer mittleren Abweichung von 3,9% (POMS) und 4,8% (PDMS) wiedergibt.

Die Diffusionskoeffizienten in der Aktivkohle wurden mithilfe des differentiellen Modells an die Einzelpermeabilitäten der MMM angepasst. Für POMS/AK MMM konnten sie unter Verwendung des Ansatzes von Seidel und Carl [100] so gut angepasst werden, dass die mittlere Abweichung zwischen Modell- und Messwerten 4,1% beträgt. Für PDMS/AK Membranen wurde das Modell nicht angepasst, da sich anhand der Messwerte zeigte, dass in der MMM eine Versprödung des PDMS stattgefunden haben muss, die nicht quantifiziert werden konnte.

Die Modellierung der Gemischgaspermeation durch POMS/AK Membranen mit dem vollständig angepassten Modell zeigt gute Übereinstimmungen mit den Messergebnissen dieser Arbeit. Die mittlere Abweichung der Zielgrößen Permeabilität, Selektivität, Permeatzusammensetzung und -fluss beträgt 9,3%. Mithilfe des Modells wurde außerdem deutlich, dass in dem hier untersuchten Parameterbereich keine signifikanten Unterschiede zwischen POMS und POMS/AK Membranen zu erwarten sind, jedoch bei steigenden Feeddrücken und steigenden Butananteilen im Feed. Diese qualitative Aussage wurde durch einen Vergleich des Modells mit Messwerten von Mushardt et al. [78] gestützt. Der Vergleich zeigte jedoch auch, dass das Modell für hohe Feeddrücke die Selektivität der MMM überschätzt.

Anhand von weiteren Modellrechnungen für Gemischgaspermeation wurde darüber hinaus der Einfluss des Dispersphasenanteils, der Membrandicke und des Permeatdruckes prognostiziert.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde löslichkeitsselektive Gaspermeation durch Mixed Matrix Membranen (MMM) aus Silikonpolymer und Aktivkohle (AK) untersucht, mit dem Ziel diese Materialkombination zu bewerten und den Transportmechanismus durch die Membran aufzuklären. Dazu wurden Kompositmembranen bestehend aus einer aktiven Trennschicht auf hochpermeabler Stützstruktur experimentell charakterisiert und mathematisch beschrieben. Die mathematische Beschreibung beinhaltete die Entwicklung und Anwendung eines differenziellen Stofftransportmodells. Die experimentellen Untersuchungen umfassten Messungen von Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichten sowie Permeationsmessungen im Labormaßstab. Dafür wurden zwei neue Messapparaturen aufgebaut. Als beispielhafter, löslichkeitsselektiver Permeationsvorgang wurde die Trennung von n-Butan und Methan betrachtet. Die Trennschichten der MMM setzten sich aus Polydimethylsiloxan (PDMS) oder Polyoctylmethylsiloxan (POMS) und mikroporöser, polymerbasierter Aktivkohle zusammen.

Anhand zweier Aspekte konnte das Potenzial der verwendeten Materialien zur Synthese hoch löslichkeitsselektiver MMM aufgezeigt werden: Zum einen wurden in allen Materialien anhand der Gleichgewichtsmessungen hohe Löslichkeits- bzw. Adsorptionsselektivitäten von Butan gegenüber Methan nachgewiesen. Die Selektivität der Aktivkohle kann die der Polymere dabei um mehrere Größenordnungen übertreffen. Zum anderen ließ sich aus einer Porengrößenanalyse ableiten, dass in der Aktivkohle ausschließlich Transport der adsorbierten Moleküle durch konfigurale Diffusion stattfinden kann.

Die Charakterisierung der Trenneigenschaften in Permeationsmessungen mit einzelnen Gasen und Gasgemischen zeigte sowohl für die Mixed Matrix Membranen als auch für reine Polymermembranen hohe, konzentrationsabhängige Butanpermeabilitäten und geringe, konstante Methanpermeabilitäten. Die Permeabilitäten der MMM waren dabei stets geringer als die der Polymermembranen. Für PDMS/AK MMM gelang es, in Gemischgasmessungen eine Selektivitätssteigerung von 15% im Vergleich zu reinem PDMS nachzuweisen. Für POMS/AK stimmten die Messergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeiten mit denen der POMS Membranen überein. Die Messgenauigkeiten und die Anteile einzelner Messgrößen am Gesamtfehler wurden mithilfe von Fehlerfortpflanzungsgesetzen quantifiziert.

Zur Beschreibung des Stofftransportes in den MMM wurde ein neues Modell entwickelt, das Transportmechanismen, Gleichgewichte und lokale Abhängigkeiten in beiden Phasen berücksichtigen kann. Es beruht auf einer eindimensionalen Diskretisierung der Trennschicht und simultanen Lösung von Stoffbilanzen. Die Plausibilität dieses Ansatzes wurde anhand eines Vergleiches mit dem Maxwell Modell herausgestellt.

Zur Modellierung der Membranen wurde im Polymer von diffusivem Transport der gelösten

Gase und in der Aktivkohle von diffusivem Transport des Adsorbates ausgegangen. Aus der Anpassung an gemessene Permeabilitäten resultierten Formulierungen für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten in PDMS, POMS und Aktivkohle. Die Diffusion in der Aktivkohle wurde dabei an Permeationsmessungen der POMS/AK MMM angepasst. Eine Anpassung an PDMS/AK MMM war dagegen nicht durchführbar, da die Messergebnisse verdeutlichten, dass von einer Veränderung des PDMS in der MMM auszugehen ist, die aber quantitativ nicht erfasst werden konnte.

Mit dem neuen Modell ist es gelungen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und modelliertem Permeationsverhalten von PDMS, POMS und POMS/AK Membranen zu erreichen. Die Modellergebnisse bestätigen damit auch, dass im Parameterraum der Gemischgasexperimente nur geringfügige Selektivitätsunterschiede zwischen POMS/AK MMM und POMS zu erwarten sind, die größtenteils im Rahmen der Messgenauigkeit liegen. Anhand weiterer Rechnungen wurde jedoch aufgezeigt, dass bei höheren Butanfugazitäten im Feedgas deutliche Selektivitätsverbesserungen gegenüber POMS erreicht werden können, was auch von Mushardt et al.[78] experimentell beobachtet wurde. Für eine mögliche Weiterentwicklung von POMS/AK MMM wurden abschließend Einflüsse verschiedener Parameter auf die Membranperformance prognostiziert.

Obwohl das hohe Potenzial der verwendeten Materialien aufgezeigt und das Permeationsverhalten von PDMS, POMS und POMS/AK erfolgreich beschrieben werden konnte, ist eine abschließende Bewertung der löslichkeitsselektiven MMM aus folgenden Gründen erschwert:

Für PDMS/AK MMM wurden Selektivitätssteigerungen experimentell nachgewiesen, die aber nicht eindeutig auf Transport durch die Aktivkohle zurückzuführen sind. Es besteht auch die Möglichkeit, dass sich die löslichkeitsselektive Charakteristik durch die Versprödung des Polymers verbessert hat. Ein solcher Effekt kann in PDMS zum Beispiel durch die Zugabe von Nanopartikeln bewusst hervorgerufen werden [54]. In Anschlussarbeiten zur Entwicklung von PDMS/AK MMM wäre dies näher zu untersuchen.

Für POMS/AK MMM zeigten die Experimente keine erhöhten Selektivitäten, jedoch sind gemäß Prognosen aus dem hier entwickelten Modell in anderen Parameterbereichen deutliche Verbesserungen möglich. Die Belastbarkeit dieser Prognosen ist experimentell zu verifizieren. Wie die Messfehleranalyse dieser Arbeit zeigte, ist dabei insbesondere auf exakte Gasanalytik zu achten, da sie die Messgenauigkeit der Selektivität am stärksten beeinflusst. Gegebenenfalls ist für weiterführende Arbeiten auch eine experimentelle Überprüfung der im Modell hinterlegten Adsorptionsgleichgewichte in Betracht zu ziehen, insbesondere der Gemischadsorption bei hohen Butanfugazitäten und der Adsorptionskapazität innerhalb der MMM.

Literaturverzeichnis

- [1] AEREON, JORDAN TECHNOLOGIES: *Product information "Vapor and Gas Recovery Systems, Membrane Recovery Unit"*. Download on Website. http://www.aereon.com/sites/default/files/vapor_and_gas_MEMBRANE%20RECOVERY%20UNIT_Product%20Sheet%20FINAL.pdf (Aufgerufen 14.02.2016)
- [2] AKANNI, A. ; EVANS, J. W.: Effective transport coefficients in heterogeneous media. In: *Chemical Engineering Science* 42 (1987), Nr. 8, S. 1945--1954
- [3] ALLEN, T.: *Powder Technology Series. Bd. 2: Particle Size Measurement, Volume 2: Surface area and pore size determination*. Chapman & Hall, London, 1997
- [4] ALPERS, A.: *Hochdruckpermeation mit selektiven Polymermembranen für die Seoaration gasförmiger Gemische*, Universität Hannover, Diss., 1997
- [5] AMERONGEN, G. J.: The Permeability of Different Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility. In: *Journal of Applied Physics* 17 (1946), S. 972--985
- [6] AROON, M. A. ; ISMAIL, A. F. ; MATSUURA, T. ; MONTAZER-RAHMATI, M. M.: Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. In: *Separation and Purification Technology* 75 (2010), November, Nr. 3, S. 229--242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.023>. -- DOI 10.1016/j.seppur.2010.08.023
- [7] ARRUEBO, M. ; CORONAS, J. ; MENENDEZ, M. ; SANTAMARIA, J.: Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. In: *Separation and Purification Technology* 25 (2001), Oktober, Nr. 1-3, S. 275--286. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00054-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00054-5). -- DOI 10.1016/S1383--5866(01)00054--5
- [8] BAEHR, H.D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer Verlag, 2004
- [9] BAKER, R. W.: Future directions of membrane gas separation technology. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), März, Nr. 6, S. 1393--1411. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0108088>. -- DOI 10.1021/ie0108088
- [10] BAKER, R. W.: *Membrane Technology and Application*. 3. Wiley & Sons, 2012
- [11] BAKER, R. W. ; LOKHANDWALA, K.: Natural gas processing with membranes: An overview. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), April, Nr. 7, S. 2109--2121. <http://dx.doi.org/10.1021/ie071083w>. -- DOI 10.1021/ie071083w
- [12] BANHEGYI, G.: Comparison of Electrical Mixture Rules For Composites. In: *Colloid and Polymer Science* 264 (1986), Dezember, Nr. 12, S. 1030--1050. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01410321>. -- DOI 10.1007/BF01410321

- [13] BARTER, C. ; MEISENHEIMER, R. G. ; D.P., Stevenson: Diamagnetic Susceptibilities of Simple Hydrocarbons and Volatile Hydrides. In: *Journal of Physic* 64 (1960), S. 1312--1316
- [14] BERNARDO, P. ; DRIOLI, E.: Membrane gas separation progresses for process intensification strategy in the petrochemical industry. In: *Petroleum Chemistry* 50 (2010), Juli, Nr. 4, S. 271--282. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544110040043>. -- DOI 10.1134/S0965544110040043
- [15] BERNARDO, P. ; DRIOLI, E. ; GOLEMME, G.: Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Mai, Nr. 10, S. 4638--4663. <http://dx.doi.org/10.1021/ie8019032>. -- DOI 10.1021/ie8019032
- [16] BIRD, B.R. ; STEWART, W. E. ; N., Lightfoot E.: *Transport Phenomena*. 2. John Wiley & Sons, 2002
- [17] BLENKE, H. ; BOHNER, K. ; SCHUSTER, S.: Beitrag Zur Optimalen Gestaltung Chemischer Reaktoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 37 (1965), Nr. 3, S. 289--&. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330370322>. -- DOI 10.1002/cite.330370322
- [18] BOEHRINGER, Bertram ; GONZALEZ, Omar G. ; ECKLE, Ilsebill ; MUELLER, Marco ; GIEBELHAUSEN, Jann-Michael ; SCHRAGE, Christian ; FICHTNER, Sven: Polymer-based Spherical Activated Carbons-From Adsorptive Properties to Filter Performance. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Januar, Nr. 1-2, S. 53--60. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201000166>. -- DOI 10.1002/cite.201000166
- [19] BORSIG MEMBRANE TECHNOLOGY GMBH: *Internetseite Borsig Membrane Technology GmbH*. <http://mt.borsig.de/de/produkte/membrananlagen-zur-produktrueckgewinnung/borsig-hydrocarbon-recovery-unit.html> (Aufgerufen 13.02.2016)
- [20] BOUMA, R. H. B. ; CHECCHETTI, A. ; CHIDICHIMO, G. ; DRIOLI, E.: Permeation through a heterogeneous membrane: The effect of the dispersed phase. In: *Journal of Membrane Science* 128 (1997), Juni, Nr. 2, S. 141--149. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00303-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00303-1). -- DOI 10.1016/S0376-7388(96)00303-1
- [21] BRINKMANN, T.: Modellierung und Simulation der Membranverfahren Gaspermeation, Dampfpermeation und Pervaporation. In: OHLROGGE, K. (Hrsg.) ; EBERT, K. (Hrsg.): *Membranen*. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006, Kapitel 10, S. 273--333
- [22] BRINKMANN, T. ; WIND, J. ; OHLROGGE, K.: Membranverfahren in der Erdgasaufbereitung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003), S. 1607--1611
- [23] BRUGGEMAN, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 24 (1935), November, Nr. 7, S. 636--664

- [24] CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC) VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, Gesellschaft V. ; 10 (Hrsg.): *VDI Wärmeatlas*. Springer-Verlag, 2006
- [25] CHOI, J. G. ; DO, D. D. ; DO, H. D.: Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), September, Nr. 19, S. 4005--4031. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010195z>. -- DOI 10.1021/ie010195z
- [26] CHUNG, Tai-Shung ; JIANG, Lan Y. ; LI, Yi ; KULPRATHIPANJA, Santi: Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. In: *Progress In Polymer Science* 32 (2007), April, Nr. 4, S. 483--507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008>. -- DOI 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- [27] CUSSLER, E. L.: Membranes Containing Selective Flakes. In: *Journal of Membrane Science* 52 (1990), September, Nr. 3, S. 275--288. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85132-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85132-7). -- DOI 10.1016/S0376--7388(00)85132--7
- [28] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN 66135-44: Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 4*. Beuth Verlag, 2004
- [29] DO, Duong D.: *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, 1998
- [30] DO, H. D. ; DO, D. D. ; PRASETYO, I.: On the surface diffusion of hydrocarbons in microporous activated carbon. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), Juli, Nr. 14, S. 4351--4368. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00051-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00051-3). -- DOI 10.1016/S0009--2509(01)00051--3
- [31] DREISBACH, F. ; LÖSCH, H.-W. ; KAZUYUKI, N.: Messung von Wasser/Ethanol-Gemischisothermen an Aktivkohlefaser. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), Nr. 3, S. 246--252
- [32] DREISBACH, F. ; SEIF, R. ; LÖSCH, H.-W.: Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte. In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 10, S. 1353--1366
- [33] FAHRMEISTER, L. ; KÜNSTLER, R. ; PIGEOT, I. ; TUTZ, G.: *Statistik*. Bd. 6th. Springer Verlag, 2007
- [34] FANG, Manquan ; WU, Chilung ; YANG, Zhengjin ; WANG, Tao ; XIA, Yang ; LI, Jiding: ZIF-8/PDMS mixed matrix membranes for propane/nitrogen mixture separation: Experimental result and permeation model validation. In: *Journal of Membrane Science* 474 (2015), Nr. 0, 103 - 113. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.040>. -- DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.040>. -- ISSN 0376--7388
- [35] FANG, S. M. ; STERN, S. A. ; FRISCH, H. L.: Free Volume Model of Permeation of Gas and Liquid-mixtures Through Polymeric Membranes. In: *Chemical Engineering Science*

- 30 (1975), Nr. 8, S. 773--780. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(75\)80041-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(75)80041-8). -- DOI 10.1016/0009-2509(75)80041-8
- [36] FAVVAS, E. P. ; KONSTANTINOS, L. S. ; NOLAN, J. W. ; PAPAGEORGIOU, S. K. ; MITROPOULOS, A. C. ; LAIREZ, D.: Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes with enhanced gas permeation properties. In: *Separation and Purification Technology* 132 (2014), S. 336--345
- [37] FELSKE, J. D.: Effective thermal conductivity of composite spheres in a continuous medium with contact resistance. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), Juli, Nr. 14-16, S. 3453--3461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.01.013>. -- DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.01.013
- [38] FREEMAN, B.: Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. In: *Macromolecules* (1999), Nr. 32, S. 375--380
- [39] FREEMAN, B. ; PINNAU, I.: Separation of gases using solubility-selective polymers. In: *Trends In Polymer Science* 5 (1997), Mai, Nr. 5, S. 167--173
- [40] FRIDMAN, A.E.: *The Quality of Measurement*. Springer-Verlag, 2012
- [41] FRISCH, H. L. ; KLEMPNER, D. ; KWEI, T. K.: Modified Free-volume Theory of Penetrant Diffusion In Polymers. In: *Macromolecules* 4 (1971), Nr. 2, S. 237--&. <http://dx.doi.org/10.1021/ma60020a019>. -- DOI 10.1021/ma60020a019
- [42] FUERTES, A. B.: Adsorption-selective carbon membrane for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* 177 (2000), August, Nr. 1-2, S. 9--16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00458-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00458-0). -- DOI 10.1016/S0376-7388(00)00458-0
- [43] GILLILAND, .E. R. ; BADDOUR, R. F. ; PERKINSON, G. P. ; SLADEK, K. J.: Diffusion On Surfaces .1. Effect of Concentration On Diffusivity of Physically Adsorbed Gases. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 13 (1974), Nr. 2, S. 95--100. <http://dx.doi.org/10.1021/i160050a001>. -- DOI 10.1021/i160050a001
- [44] GMEHLING, B. J.; K. J.; Kolbe: *Thermodynamik*. 2. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992
- [45] GOMES, D. ; NUNES, S. P. ; PEINEMANN, K. V.: Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites. In: *Journal of Membrane Science* 246 (2005), Januar, Nr. 1, S. 13--25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.015>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2004.05.015
- [46] GONZO, E. E. ; PARENTIS, M. L. ; GOTTIFREDI, J. C.: Estimating models for predicting effective permeability of mixed matrix membranes. In: *Journal of Membrane Science* 277 (2006), Juni, Nr. 1-2, S. 46--54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.007>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2005.10.007
- [47] HECK, G. ; MÜLLER, M. G.and U. G.and Ulrich: Reinigung lösemittelhaltiger Abluft - alternative Möglichkeiten. In: *Chemie* 4 (1988), S. 286--297

- [48] HÜLAGÜ, D.: *Dissertation*, Technische Universität Berlin, Diss., ausstehend
- [49] HORVATH, G. ; KAWAZOE, K.: Method For the Calculation of Effective Pore-size Distribution In Molecular-sieve Carbon. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (1983), Nr. 6, S. 470--475. <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.16.470>. -- DOI 10.1252/jcej.16.470
- [50] HUANG, P. ; XU, N. P. ; SHI, J. ; LIN, Y. S.: Recovery of volatile organic solvent compounds from air by ceramic membranes. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), September, Nr. 9, S. 3815--3820. <http://dx.doi.org/10.1021/ie960760b>. -- DOI 10.1021/ie960760b
- [51] ISMAIL, A. F. ; DAVID, L. I. B.: A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* 193 (2001), Oktober, Nr. 1, S. 1--18. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00510-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00510-5). -- DOI 10.1016/S0376-7388(01)00510-5
- [52] JAVAID, A.: Membranes for solubility-based gas separation applications. In: *Chemical Engineering Journal* 112 (2005), September, Nr. 1-3, S. 219--226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.07.010>. -- DOI 10.1016/j.cej.2005.07.010
- [53] KAUL, B. K. ; PRAUSNITZ, J. M.: 2nd Virial-coefficients of Gas-mixtures Containing Simple Fluids and Heavy Hydrocarbons. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 16 (1977), Nr. 3, S. 335--340. <http://dx.doi.org/10.1021/i160063a006>. -- DOI 10.1021/i160063a006
- [54] KHANBABAEI, G. ; VASHEGHANI-FARAHANI, E. ; RAHMATPOUR, A.: Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeation in PDMS-fumed silica nanocomposite membranes. In: *Chemical Engineering Journal* 191 (2012), Mai, S. 369--377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.033>. -- DOI 10.1016/j.cej.2012.03.033
- [55] KIESOW, I. ; MARCZEWSKI, D. ; REINHARDT, L. ; MÜHLMANN, M. ; POSSIWAN, M. ; GOEDEL, W. A.: Bicontinuous Zeolite Polymer Composite Membranes Prepared via Float Casting. In: *Journal of American Chemical Society* 135 (2013), Nr. 11, S. 4380--4388
- [56] KRAUME, M: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. 2. Springer Verlag, 2012
- [57] KRONE, David: *Messung der Butanlöslichkeit in Polydimethylsiloxan (PDMS) und in Mixed-Matrix-Membranen aus PDMS und Aktivkohle (MMM)*, TU Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Bachelorarbeit, 2014
- [58] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 19th. Carl Hanser Verlag, 2007
- [59] LANDAUER, R.: The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. In: *Journal of Applied Physics* 23 (1952), Nr. 7, S. 779--784. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1702301>. -- DOI 10.1063/1.1702301

- [60] LANGMUIR, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In: *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918), September, S. 1361--1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>. -- DOI 10.1021/ja02242a004
- [61] LÜDECKE, C. D.; L. D.; Lüdecke: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, 2000
- [62] LEE, K.-H. ; HWANG, S.-T.: The Transport of Condensable VVapor through a Microporous Vycor Glass Membrane. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 110 (1986), Nr. 2, S. 544--555
- [63] LI, Y. ; CHUNG, T. S. ; CAO, C. ; KULPRATHIPANJA, S.: The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. In: *Journal of Membrane Science* 260 (2005), September, Nr. 1-2, S. 45--55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.019>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2005.03.019
- [64] LI, Yi ; GUAN, Huai-Min ; CHUNG, Tai-Shung ; KULPRATHIPANJA, Santi: Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)â€“zeolite A mixed matrix membranes. In: *Journal of Membrane Science* 275 (2006), Nr. 1â€“2, 17 - 28. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.08.015>. -- DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.08.015>. -- ISSN 0376--7388
- [65] LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry an Physics*. CRC Press LLC, 2005
- [66] MAGUEIJO, V. M. ; ANDERSON, L. G. ; FLETCHER, A. J. ; J., Shilton S.: Polysulfone mixed matrix gas separation hollow fibre membranes filled with polymer and carbon xerogels. In: *Chemical Engineering Science* 92 (2013), S. 13--20
- [67] MAHAJAN, R. ; KOROS, W. J.: Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1. In: *Polymer Engineering and Science* 42 (2002), Juli, Nr. 7, S. 1420--1431. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11041>. -- DOI 10.1002/pen.11041
- [68] MAXWELL, J.C.: *A teatrise on electicity and magnetism*. Macmillian and Co, Oxford, 1873
- [69] MELLEROWICZ, Karl: *Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes zur Messung der Löslichkeit von n-Butan in gummiartigen Polymeren*, TU Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2014
- [70] MERKEL, T. C. ; BONDAR, V. I. ; NAGAI, K. ; FREEMAN, B. D. ; PINNAU, I.: Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). In: *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics* 38 (2000), Nr. 3, S. 415--434. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000201\)38:3<415](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415). -- DOI 10.1002/(SICI)1099--0488(20000201)38:3<415

- [71] MERKEL, T. C. ; FREEMAN, B. D. ; SPONTAK, R. J. ; HE, Z. ; PINNAU, I. ; MEAKIN, P. ; HILL, A. J.: Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes. In: *Science* 296 (2002), April, Nr. 5567, S. 519--522. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1069580>. -- DOI 10.1126/science.1069580
- [72] MERKEL, T. C. ; FREEMAN, B. D. ; SPONTAK, R. J. ; HE, Z. ; PINNAU, I. ; MEAKIN, P. ; HILL, A. J.: Sorption, transport, and structural evidence for enhanced free volume in poly(4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), Januar, Nr. 1, S. 109--123. <http://dx.doi.org/10.1021/cm020672j>. -- DOI 10.1021/cm020672j
- [73] MERKEL, T. C. ; HE, Z. J. ; PINNAU, I. ; FREEMAN, B. D. ; MEAKIN, P. ; HILL, A. J.: Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). In: *Macromolecules* 36 (2003), September, Nr. 18, S. 6844--6855. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0341566>. -- DOI 10.1021/ma0341566
- [74] MOELLMER, J.: *Adsorption der reinen Gase CO₂, CH₄ und N₂ sowie deren Gemische an mikroporösen Koordinationspolymeren*, Universität Leipzig, Diss., 2012
- [75] MOELLMER, J. ; LANGE, M. ; MÖLLER, A. ; PATZSCHKE, C. ; STEIN, K. ; LÄSSIG, D. ; LINCKE, J. ; GLÄSER, R. ; KRAUTSCHEID, H. ; STAUDT, R.: Pure and mixed gas adsorption of CH₄ and N₂ on the metal-organic framework Basolite A100 and a novel copper-based 1,2,4-triazolyl isophthalate MOF. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 10274--10286
- [76] MTR INC.: *Internetseite Membrane Technology & Research Inc.* <http://www.mtrinc.com>(Aufgerufen 12.09.2014)
- [77] MUSHARDT, H.: *Dissertation*, Uni Hamburg, Diss., ausstehend
- [78] MUSHARDT, H. ; MÜLLER, M. ; SHISHATSKIY, S. ; WIND, J. ; BRINKMANN, T.: Detailed investigation of separation performance of a MMM for removal of higher hydrocarbons under varying operating conditions. In: *Membranes* (submitted)
- [79] MYERS, A. L. ; PRAUSNITZ, J. M.: Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. In: *AIChE Journal* 11 (1965), Nr. 1, S. 121--127
- [80] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Website. webbook.nist.gov/chemistry/
- [81] NEUBAUER, Katja ; DRAGOMIROVA, Radostina ; STOEHR, Marion ; MOTHEs, Raymond ; LUBENAU, Udo ; PASCHEK, Dietmar ; WOHLRAB, Sebastian: Combination of membrane separation and gas condensation for advanced natural gas conditioning. In: *Journal of Membrane Science* 453 (2014), März, S. 100--107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.060>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2013.10.060

- [82] NOACK, M. ; KOLSCH, P. ; SCHAFER, R. ; TOUSSAINT, P. ; CARO, J.: Molecular sieve membranes for industrial application: Problems, progress, solutions (Reprinted from Chem. Ing. Tech., vol 73, pg 958-967, 2001). In: *Chemical Engineering & Technology* 25 (2001), Nr. 3, S. 221--230. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125\(200203\)25:3<221](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125(200203)25:3<221). -- DOI 10.1002/1521-4125(200203)25:3<221
- [83] OHLROGGE, K. ; STÜRKEN, K.: Membranes: Separation of Organic Vapors from Gas Streams. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., 2011
- [84] PAL, R.: Permeation models for mixed matrix membranes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008), Januar, Nr. 1, S. 191--198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.032>. -- DOI 10.1016/j.jcis.2007.09.032
- [85] PAUL, D. R.: Fundamentals of Transport Phenomena in Polymer Membranes. In: DRIOLI, E. (Hrsg.) ; GIORNO, L. (Hrsg.): *Comprehensive Membrane Science and Engineering* Bd. 1. 1. Elsevier, 2010, Kapitel 1.04, S. 75--89
- [86] PETSIS, A. J. ; BURGANOS, V. N.: Interphase layer effects on transport in mixed matrix membranes. In: *Journal of Membrane Science* 421 (2012), Dezember, S. 247--257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.021>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2012.07.021
- [87] PRABHAKAR, R. S. ; RAHARJO, R. ; TOY, L. G. ; LIN, H. Q. ; FREEMAN, B. D.: Self-consistent model of concentration and temperature dependence of permeability in rubbery polymers. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), März, Nr. 5, S. 1547--1556. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0492909>. -- DOI 10.1021/ie0492909
- [88] RAHARJO, Roy D. ; FREEMAN, Benny D. ; PAUL, Donald R. ; SARTI, Giulio C. ; SANDERS, Edgar S.: Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane). In: *Journal of membrane science* 306 (2007), DEC 1, Nr. 1-2, S. 75--92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2007.08.014. -- ISSN 0376--7388
- [89] RAHARJO, Roy D. ; FREEMAN, Benny D. ; SANDERS, Edgar S.: Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ sorption and dilation in poly(dimethylsiloxane). In: *Journal of Membrane Science* 292 (2007), APR 5, Nr. 1-2, S. 45--61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.012>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2007.01.012. -- ISSN 0376--7388
- [90] RAO, M. B. ; SIRCAR, S.: Nanoporous Carbon Membranes For Separation of Gas-mixtures By Selective Surface Flow. In: *Journal of Membrane Science* 85 (1993), Dezember, Nr. 3, S. 253--264. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85279-6](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(93)85279-6). -- DOI 10.1016/0376-7388(93)85279-6
- [91] RAO, M. B. ; SIRCAR, S.: Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* 110 (1996), Februar, Nr. 1,

- S. 109--118. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00241-3](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(95)00241-3). -- DOI 10.1016/0376-7388(95)00241--3
- [92] REZAKAZEMI, M. ; AMOOGHIN, A. E. ; MONTAZER-RAHMATI, M. M. ; ISMAIL, A. F. ; MATSUURA, T.: State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. In: *Progress In Polymer Science* 39 (2014), Mai, Nr. 5, S. 817--861. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.01.003>. -- DOI 10.1016/j.progpolymsci.2014.01.003
- [93] RICHTER, H. ; KÄMNITZ, S. ; WEYD, M. ; VOIGT, I. ; MICHAELIS, A. ; VOSS, H. ; TERRE, J. ; KUHN, J. ; LUBENAU, U. ; MOTHES, R.: Carbon membranes of tailored properties for gas separating processes. In: *26. Deutsche Zeolith Tagung, 26.-28. Februar 2014 in Paderborn, 2014*
- [94] ROBESON, L. M.: Correlation of Separation Factor Versus Permeability For Polymeric Membranes. In: *Journal of Membrane Science* 62 (1991), Oktober, Nr. 2, S. 165--185. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J). -- DOI 10.1016/0376--7388(91)80060--J
- [95] ROBESON, L. M.: The upper bound revisited. In: *Journal of Membrane Science* 320 (2008), Juli, Nr. 1-2, S. 390--400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2008.04.030
- [96] ROBESON, L. M. ; FREEMAN, B. D. ; PAUL, D. R. ; ROWE, B. W.: An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis. In: *Journal of Membrane Science* 341 (2009), September, Nr. 1-2, S. 178--185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.005>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2009.06.005
- [97] ROQUE-MALHERBE, R. M. A.: *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. CRC Press , Taylor & Francis Group, 2007
- [98] SAITO, A. ; FOLEY, H. C.: Curvature and Parametric Sensitivity In Models For Adsorption In Micropores. In: *Aiche Journal* 37 (1991), März, Nr. 3, S. 429--436. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690370312>. -- DOI 10.1002/aic.690370312
- [99] SCHULTZ, J. ; PEINEMANN, K. V.: Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane. In: *Journal of Membrane Science* 110 (1996), Februar, Nr. 1, S. 37--45. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00214-6](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(95)00214-6). -- DOI 10.1016/0376--7388(95)00214--6
- [100] SEIDEL, A. ; CARL, P. S.: The Concentration-dependence of Surface-diffusion For Adsorption On Energetically Heterogeneous Adsorbents. In: *Chemical Engineering Science* 44 (1989), Nr. 1, S. 189--194. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85244-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(89)85244-3). -- DOI 10.1016/0009--2509(89)85244--3
- [101] SHEFFEL, Joshua A. ; TSAPATSI, Michael: A model for the performance of microporous mixed matrix membranes with oriented selective flakes. In: *Journal of Membrane Science*

- 295 (2007), Mai, Nr. 1-2, S. 50--70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.034>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2007.02.034
- [102] SHEFFEL, Joshua A. ; TSAPATSI, Michael: A semi-empirical approach for predicting the performance of mixed matrix membranes containing selective flakes. In: *Journal of Membrane Science* 326 (2009), Januar, Nr. 2, S. 595--607. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.041>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2008.10.041
- [103] SHULGIN, I. ; RUCKENSTEIN, E.: Henry's constant in mixed solvents from binary data. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), März, Nr. 6, S. 1689--1694. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010911x>. -- DOI 10.1021/ie010911x
- [104] SIHI GMBH: *Produkt Information "Gasseparation mit Membranen"*. Download on Website. <http://www.sterlingsihi.com/cms/de/home/produkte-und-service/anlagentechnik/membransysteme.html>(Abgerufen12.09.2014)
- [105] SING, K. S. W. ; EVERETT, D. H. ; HAUL, R. A. W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R. A. ; J., Rouqurol ; SIEMIENIEWSKAI, T.: Reporting Physisorption Data For Gas Solid Systems With Special Reference To the Determination of Surface-area and Porosity (recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), Nr. 4, S. 603--619. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>. -- DOI 10.1351/pac198557040603
- [106] SINGH, T. ; KANG, D. Y. ; NAIR, S.: Rigorous calculations of permeation in mixed-matrix membranes: Evaluation of interfacial equilibrium effects and permeability-based models. In: *Journal of Membrane Science* 448 (2013), Dezember, S. 160--169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.010>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2013.08.010
- [107] SIRCAR, S. ; RAO, M. B. ; THAERON, C. M. A.: Selective surface flow membrane for gas separation. In: *Separation Science and Technology* 34 (1999), Nr. 10, S. 2081--2093. <http://dx.doi.org/10.1081/SS-100100757>. -- DOI 10.1081/SS--100100757
- [108] SPILLMAN, R. W.: Economics of Gas Separation Membranes. In: *Chemical Engineering Progress* 85 (1989), Januar, Nr. 1, S. 41--62
- [109] STERN, S. A. ; FRISCH, H. L. ; FANG, S. M.: Effect of Pressure On Gas Permeability Coefficients - New Application of Free Volume Theory. In: *Journal of Polymer Science Part A-2-polymer Physics* 10 (1972), Nr. 2, S. 201--&. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1972.160100202>. -- DOI 10.1002/pol.1972.160100202
- [110] TAMON, H. ; OKAZAKI, M.: Flow Mechanism of Adsorbate Through Porous Media in Presence of Capillary Condensation. In: *AIChE Journal* 27 (1981), Nr. 2, S. 271--277
- [111] TAVOLARO, A. ; DRIOLI, E.: Zeolite membranes. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 12, S. 975--996. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199908\)11:12<975](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:12<975). -- DOI 10.1002/(SICI)1521--4095(199908)11:12<975

- [112] TAYLOR, R. ; KRISHNA, R.: *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 1993
- [113] WEBB, S. W.: Gas Transport Mechanisms. In: HO, C. K. (Hrsg.) ; WEBB, S. W. (Hrsg.): *Gas Transport in Porous Media*. Springer Verlag, 2006 (Theory and Applications of Transport in Porous Media), Kapitel 2, S. 5--26
- [114] WEBSTER, C. E. ; DRAGO, R. S. ; ZERNER, M. C.: Molecular dimensions for adsorptives. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), Juni, Nr. 22, S. 5509--5516. <http://dx.doi.org/10.1021/ja973906m>. -- DOI 10.1021/ja973906m
- [115] *Kapitel 5*. In: WIJMANS, J. ; BAKER, R. W.: *The Solution-Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation*. John Wiley & Sons, 2006, S. 159--189
- [116] WOHLRAB, S. ; MEYER, T. ; STOEHR, M. ; HECKER, C. ; LUBENAU, U. ; OSSMANN, A.: On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane. In: *Journal of Membrane Science* 369 (2011), März, Nr. 1-2, S. 96--104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.052>. -- DOI 10.1016/j.memsci.2010.11.052
- [117] WOO, M. ; CHOI, J. ; TSAPATSI, M.: Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/MFI composite membranes for butane separations. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008), April, Nr. 2-3, S. 330--338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.044>. -- DOI 10.1016/j.micromeso.2007.06.044
- [118] YAMPOLSKII (Hrsg.) ; Y. PINNAU, I. F. B. (Hrsg.) ; FREEMAN, B.D. (Hrsg.): *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley & Sons, 2006
- [119] ZULHAIRUN, A. K. ; NG, B. C. ; ISMAIL, A. F. ; SURYA MURALI, R. ; S., Abdullah M.: Production of mixed matrix hollow fiber membrane for CO₂/CH₄ separation. In: *Separation and Purification Technology* 137 (2014), S. 1--12

Symbolverzeichnis

Großbuchstaben

A	$[m^2]$	Fläche	N	$[mol]$	Stoffmenge
A_M	$[m^2]$	Membranfläche	N	$[-]$	Anzahl der diskreten Elemente
A_{PG}	$[m^2]$	Phasengrenzfläche	N_A	$[\frac{1}{mol}]$	Avogadrokonstante
A_B	$[-]$	Butanpeakfläche	N_S	$[-]$	Anzahl der Schichten
A_d	$[\frac{J \cdot m^2}{mol \cdot s}]$	Parameter, Free Volume Modell	N_P	$[-]$	Anzahl der Punkte
B	$[\frac{m^3}{mol}]$	zweiter Virialkoeffizient	\dot{N}	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Stoffstrom
B	$[m^2]$	Durchlässigkeit	\dot{N}_{Ads}	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Stoffstrom in der Adsorbatphase
B_d	$[-]$	Parameter, Free Volume Modell	\dot{N}_P	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Permeatstrom
C	$[\frac{mol}{m \cdot s \cdot bar}], [\frac{Nm^3}{m \cdot h \cdot bar}]$	Parameter, Free Volume Modell	\dot{N}_{Poly}	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Stoffstrom im Polymer
\tilde{C}	$[\frac{1}{m \cdot s}]$	Parameter, Free Volume Modell	\dot{N}_{Pore}	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Stoffstrom in der Porenphase
D	$[\frac{m^2}{s}]$	Diffusionskoeffizient	$\dot{N}_{SÜ}$	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Übergewandener Stoffstrom
\bar{D}	$[\frac{m^2}{s}]$	mittlerer Diffusionskoeffizient	\dot{N}_{FS}	$[\frac{mol}{s}], [\frac{Nm^3}{h}]$	Stoffstrom in der Füllstoffphase
D_p	$[\frac{m^2}{s}]$	Diffusionskoeffizient im Polymer	P	$[\frac{mol}{m \cdot s \cdot bar}], [\frac{Nm^3}{m \cdot h \cdot bar}]$	Permeabilität
D_k	$[\frac{m^2}{s}]$	Knudsen Diffusionskoeffizient	P	$[-]$	statistische Sicherheit P
D_m	$[\frac{m^2}{s}]$	molekularer Diffusionskoeffizient	Q	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Parameter, Toth Isotherme
D_s	$[\frac{m^2}{s}]$	Oberflächendiffusionskoeffizient	R	$[\frac{J}{mol \cdot K}]$	universelle Gaskonstante
E	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Energie	S	$[\frac{mol}{m^3 \cdot bar}]$	Löslichkeitskoeffizient
E_{ads}	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Adsorptionsenergie	$S_{M,B}$	$[\frac{mol}{m^3 \cdot bar}]$	Löslichkeit von Methan in Butan
E_D	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Aktivierungsenergie für Diffusion	$S_{M,P}$	$[\frac{mol}{m^3 \cdot bar}]$	Löslichkeit von Methan im Polymer
E_A	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Aktivierungsenergie Free Volume Modell	$S_{M,ges}$	$[\frac{mol}{m^3 \cdot bar}]$	Gesamtlöslichkeit von Methan
\tilde{E}_A	$[\frac{J}{mol}], [\frac{kJ}{mol}]$	Aktivierungsenergie Free Volume Modell	T	$[K], [°C]$	Temperatur
F	$[-]$	Korrekturfaktor, Porenanalyse	\dot{V}	$[\frac{m^3}{s}]$	Volumenstrom
\tilde{F}	k.A.	Zielfunktion für Löser fsolve	V	$[m^3], [cm^3]$	Volumen
F	k.A.	indirekt gemessene Größe	V_0	$[m^3], [cm^3]$	Volumen des ungequollenen Polymers
\bar{F}	k.A.	Mittelwert der Messgröße F	V_1	$[m^3], [cm^3]$	Volumen im Abschnitt 1
K_0	$[m]$	Parameter, Knudsendiffusion	V_2	$[m^3], [cm^3]$	Volumen im Abschnitt 2
K_c	$[-]$	Kozeny Konstante	V_{Ads}	$[m^3], [cm^3]$	Adsorbatvolumen
K	$[-]$	Anzahl der Komponenten	V_B	$[m^3], [cm^3]$	Volumen des gelösten Butans
L	$[\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot bar}], [\frac{Nm^3}{m^2 \cdot h \cdot bar}]$	Permeanz	V_d	$[m^3], [cm^3]$	Volumen der dispersen Phase
M	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse	V_{ges}	$[m^3], [cm^3]$	Volumen der Mixed Matrix Membran
N	$[\frac{1}{m^2}]$	Oberflächendichte (Berechnung nach Horvath)	V_{Pore}	$[m^3], [cm^3]$	Porenvolumen
			V_{Pr}	$[m^3], [cm^3]$	Probenvolumen
			V_T	$[m^3], [cm^3]$	Teilchenvolumen
			X	k.A.	Platzhalter für α , P_B oder P_M

Kleinbuchstaben

a	$[-]$	Aktivität	$c_{i,m}$	$[\frac{mol}{m^3}]$	mittlere gelöste Konzentration der Komponente i
a	$[\frac{m^2}{m^3}]$	volumenspezifische Porenoberfläche	$c_{i,F}$	$[\frac{mol}{m^3}]$	Konzentration der feedseitig im Polymer gelösten Komponente i
a_{PG}	$[\frac{m^2}{m^3}]$	volumenspezifische Phasengrenzfläche	$c_{i,P}$	$[\frac{mol}{m^3}]$	Konzentration der permeatseitig im Polymer gelösten Komponente i
a	$[-]$	Parameter, Seidel und Carl	$c_i^*(q_i)$	$[\frac{mol}{m^3}]$	gelöste Konzentration der Komponente i im Gleichgewicht mit q_i
a	$[\frac{1}{K}]$	Parameter, aktivierte Diffusion	\hat{c}	$[\frac{mol}{m^3}]$	Parameter, Seidel und Carl
b	$[\frac{1}{bar}]$	Parameter, Langmuir Isotherme	c	$[\frac{m}{s}]$	Lichtgeschwindigkeit
b	$[\frac{1}{bar}]$	Parameter, Toth Isotherme	d	$[m], [\text{Å}]$	Durchmesser
b	$[-]$	Parameter, aktivierte Diffusion	d	$[m], [\mu m], [nm]$	Porendurchmesser
b	$[\frac{m^3}{mol}]$	Parameter, Redlich-Kwong Gleichung			
c	$[\frac{mol}{m^3}]$	Im Polymer gelöste Konzentration			
c_i	$[\frac{mol}{m^3}]$	Im Polymer gelöste Konzentration der Komponente i			

Symbolverzeichnis

d_p	[m],[μm]	Partikeldurchmesser	\dot{n}_{kk}	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$]	Stoffstromdichte durch Bewegung der Kapillarphase
d_{50}	[m],[μm , nm]	mittlerer Durchmesser	\dot{n}_s	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$]	Stoffstromdichte durch Oberflächendiffusion
d_T	[m],[\AA]	Moleküldurchmesser	p	[Pa],[bar]	Druck
d_M	[m],[mm]	Membrandurchmesser	p_i	[Pa],[bar]	Partialdruck der Komponente i
f	[bar],[Pa]	Fugazität	p^*i	[Pa],[bar]	Gleichgewichtsdruck der Komponente i in IAST
$f_s(T)$	[bar],[Pa]	Fugazität im Sättigungszustand bei der Temperatur T	p_{kr}	[Pa],[bar]	Druck am kritischen Punkt
$f_{i,F}$	[bar],[Pa]	Fugazität der Komponente i auf der Feedseite	p_s	[Pa],[bar]	Sättigungsdampfdruck
$f_{i,P}$	[bar],[Pa]	Fugazität der Komponente i auf der Permeatseite	p_c	[Pa],[bar]	Kapillarer Saugdruck
$f_{i,m}$	[bar],[Pa]	mittlere Fugazität der Komponente i	p_1	[Pa],[bar]	Druck in Abschnitt 1
g	[$\frac{\text{mg}}{\text{g}}$],[$\frac{\text{g}}{\text{g}}$]	Beladung	p_2	[Pa],[bar]	Druck in Abschnitt 2
g_{MMM}^i	[$\frac{\text{mg}}{\text{g}}$],[$\frac{\text{g}}{\text{g}}$]	Beladung der MMM mit Komponente i	p_{12}	[Pa],[bar]	Druck in Abschnitt 1 und 2
g_{AK}^i	[$\frac{\text{mg}}{\text{g}}$],[$\frac{\text{g}}{\text{g}}$]	Beladung der Aktivkohle mit Komponente i	p^q	[Pa],[bar]	Druck, der mit der adsorbierten Konzentration im Gleichgewicht steht
$g_{\text{AK,MMM}}^i$	[$\frac{\text{mg}}{\text{g}}$],[$\frac{\text{g}}{\text{g}}$]	Beladung der Aktivkohle in der MMM mit Komponente i	p^c	[Pa],[bar]	Druck, der mit der gelösten Konzentration im Gleichgewicht steht
k	[$\frac{\text{J}}{\text{K}}$]	Boltzmann Konstante	q	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$]	adsorbierte Konzentration
k	[$\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$]	Parameter, aktivierte Diffusion	q_{max}	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$]	maximal adsorbierbare Konzentration
m	[$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]	Parameter, Free Volume Modell	r	[m]	Porenradius
\tilde{m}	[$\frac{1}{\text{bar}}$],[$\frac{1}{\text{Pa}}$]	Parameter, Free Volume Modell	t	[–]	Parameter, Toth Isotherme
m_0	[$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]	Parameter, Free Volume Modell	t	[s]	Zeit, Zeitpunkt
m_T	[$\frac{1}{\text{K}}$]	Parameter, Free Volume Modell	v_m	[$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]	molares Volumen
\tilde{m}_0	[$\frac{1}{\text{bar}}$],[$\frac{1}{\text{Pa}}$]	Parameter, Free Volume Modell	v_{fl}	[$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]	molares Volumen siedender Flüssigkeit
\tilde{m}_T	[$\frac{1}{\text{K}}$]	Parameter, Free Volume Modell	$v_{c,m}$	[$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]	molares Volumen des Kondensates
m	[kg],[g]	Masse	x	[–]	Stoffmengenanteil im Adsorbat
m_d	[kg],[g]	Masse der dispersen Phase	x	[m]	Ortskoordinate
m_P	[kg],[g]	Masse der Polymers	x	k.A.	Messgröße
$m_{P,sol}$	[kg],[g]	Masse des gelösten Polymers	\bar{x}	k.A.	Mittelwert der Messgröße x
m_{ges}	[kg],[g]	Masse der Mixed Matrix Membran	\vec{x}	k.A.	Variablenvektor
m_{Pr}	[kg],[g]	Probenmasse	y	[–]	Stoffmengenanteil in der Gasphase
$m_{B,Pr}$	[kg],[g]	Masse der in der Probe gelösten Butans	y_i	[–]	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase
m_e	[kg],[g]	Masse eines Elektrons	$y_{i,F}$	[–]	Stoffmengenanteil der Komponente i im Feed
m	[–]	Steigung der Kalibriergeraden	$y_{i,P}$	[–]	Stoffmengenanteil der Komponente i im Permeat
n	[mol]	Stoffmenge	y^q	[–]	Gaszusammensetzung, die mit der adsorbierten Konzentration im Gleichgewicht steht
n	[–]	Anzahl der Komponenten	y^c	[–]	Gaszusammensetzung, die mit der gelösten Konzentration im Gleichgewicht steht
n	[–]	Anzahl der Messgrößen	z	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$]	Konzentration in der Gas oder Porenphase
n	[–]	Anzahl der ausgewerteten Zeitpunkte	z_i	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$]	Konzentration der Komponente i in der Gas oder Porenphase
n	[–]	Anzahl der Messpunkte	r	[m],[nm]	Porenradius
n	[–]	Laufvariable für die diskreten Elemente			
n	[–]	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden			
n	[mol]	adsorbierte Stoffmenge			
\dot{n}	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$]	Stoffstromdichte			
\dot{n}_m	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$]	Stoffstromdichte durch molekulare Diffusion			
\dot{n}_k	[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$]	Stoffstromdichte durch Knudsen Diffusion			

Griechische Symbole

α	[-]	Selektivität	σ	$[\frac{N}{m}]$	Oberflächenspannung
α_D	[-]	Diffusionsselektivität	σ	[m, Å]	Moleküldurchmesser
α_S	[-]	Löslichkeitsselektivität	σ_{x_i}	k.A.	Standardabweichung der Messgröße x_i
α	[cm ³]	Polarisierbarkeit	σ_{rel}	k.A.	relative Standardabweichung
α	[-]	Parameter, Toth Isotherme	σ_{abs}	k.A.	absolute Standardabweichung
	$[\frac{mol}{J}]$	Parameter, aktivierte Diffusion	τ	[-]	Tortuosität
	$[\frac{1}{K}]$	Parameter, Free Volume Modell	φ	[-]	Volumenanteil
β	$[\frac{m}{s}]$	Stoffübergangskoeffizient	φ_d	[-]	Dispersphaseanteil
β	$[\frac{1}{Pa}, \frac{1}{bar}]$	Parameter, Free Volume Modell	φ_{max}	[-]	maximaler Dispersphasenanteil
γ_i	[-]	Fehleranteil der Messgröße i	φ_L	[-]	Volumenanteil des Lösemittels in Flory Huggins Isotherme
γ	[-]	Parameter, Free Volume Modell	φ_P	[-]	Volumenanteil des ungequollenen Polymers
δ	[m, µm]	Membrandicke	φ_i	[-]	Volumenanteil der Komponente i im Polymer
Δx_i	k.A.	Maximaler Fehler der Messgröße x_i	$\varphi_{i,F}$	[-]	Feedseitiger Volumentanteil der Komponente i im Polymer
Δx	[m]	Länge eines diskreten Elements	$\varphi_{i,P}$	[-]	Permeatseitiger Volumentanteil der Komponente i im Polymer
ΔH_s	$[\frac{J}{mol}]$	Löslichkeitsenthalpie	φ_f	[-]	freier Volumenanteil
ϵ	[-]	Lückengrad	φ_f^*	[-]	freier Volumenanteil incl. therm. Quellung und Kompression
ϵ	[J]	Parameter, Kaul und Prausnitz	φ_{f0}	[-]	freier Volumentanteil im Referenz-zustand
η	[Pas]	dyn. Viskosität	ϕ	[-]	Fugazitätskoeffizient
θ	[°]	Kontaktwinkel	χ	[-]	Parameter, Toth Isotherme
λ	[-]	P_c/P_d		[-]	Parameter, Flory Huggins Isotherme
λ_i	[-]	$P_{i,c}/P_{i,d}$	χ	[cm ³]	Magnetische Suszeptibilität
λ	[m]	freie Weglänge	ξ	[-]	Massenanteil
μ	$[\frac{J}{mol}]$	chemisches Potenzial	ξ_d	[-]	Massenanteil der dispersen Phase
π	$[\frac{N}{m}]$	Spreizdruck in IAST	$\xi_{P,sol}$	[-]	Massenanteil des Polymers in der Polymerlösung
π	[-]	Kreiskonstante	ψ	[-]	Porenfüllgrad
ρ	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte			
ρ_P	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte des ungequollenen Polymers			
ρ_d	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte der dispersen Phase			
ρ_{ges}	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte der Mixed Matrix Membran			
ρ_1	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte in Abschnitt 1			
ρ_2	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte in Abschnitt 2			
ρ_{12}	$[\frac{kg}{m^3}], [\frac{g}{cm^3}]$	Dichte in Abschnitt 1 und 2			
σ	[m, Å]	Parameter, Kaul und Prausnitz			

Indices

0	Referenzwert	j	Komponente j
B	Butan	k	Komponente k
c	kontinuierliche Phase	kr	kritischer Punkt
d	disperse Phase	M	Methan
F	Feed	m	Mittelwert
i	differenzielles Element i	P	Permeat
i	Laufvariable für Messgröße	P	Polymer
i	Komponente i	s	Sättigungszustand

Abkürzungen

BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	PAN	Poly-acrylnitril
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht	PDMS	Poly-dimethylsiloxan
IAST	Ideal adsorbed solution theory	POMS	Poly-octylmethylsiloxan
INC	Institut für nichtklassische Chemie Leipzig	PTMSP	Poly-trimethylsilylpropyne
MFI	Zeolith Typ, auch bekannt unter ZSM-5	TUB	Technische Universität Berlin
MMM	Mixed Matrix Membran	ZFI	zeolitic imidazolate framework

Abbildungsverzeichnis

2.1	Anzahl der unter den Stichworten „membrane“ und „gas separation“ in der Datenbank „Web of Science“ gefundenen Veröffentlichungen seit 1950.	6
2.2	Reale und idealisierte Struktur einer Mixed Matrix Membran (links: REM Aufnahme einer PDMS/AK MMM, rechts: Modellvorstellung nach Maxwell)	11
2.3	Bezogene Permeabilität einer MMM nach Maxwell Modell	15
2.4	Bezogene Selektivität einer MMM nach Maxwell Modell	15
2.5	Bezogene Selektivität einer MMM nach Maxwell Modell	15
2.6	Modellstruktur einer Mixed Matrix Membran mit Zwischenschicht um die disperse Phase	17
3.1	Transportmechanismen in porösen Medien, a: Viskoser Gasfluss, b: Gewöhnliche Diffusion, c: Knudsen Diffusion, d: Oberflächendiffusion, e: Kapillarkondensation, f: Konfigurale Diffusion	27
3.2	Knudsenzahl von Methan und Butan in Abhängigkeit des Porendurchmessers, berechnet mit Werten in Tabelle 3.1	30
3.3	Stofftransport in dichten Polymermembranen gemäß Lösungs-Diffusions Modell	33
3.4	Realgasverhalten von Methan in binären Mischungen aus Methan und n-Butan, gemäß Virialgleichung und Kaul und Prausnitz [53]	44
3.5	Realgasverhalten von n-Butan in binären Mischungen aus Methan und n-Butan, gemäß Virialgleichung und Kaul und Prausnitz [53]	44
4.1	Strukturformel der Polymere PDMS und POMS	46
4.2	Molares Volumen von gelöstem Butan in PDMS (Messwerte nach Raharjo et al. [89], molares Volumen der siedenden Flüssigkeit nach NIST Stoffdatenbank [80]	48
4.3	Quellung von PDMS durch gelöstes Butan. Messwerte nach [89], Berechnung nach 4.3 mit molaren Volumina gemäß Abbildung 4.2	49
4.4	Pore gemäß des Modells nach Horvath und Kawazoe in DIN 66135-4	52
4.5	Zur Porengrößenanalyse verwendete Sorptionsisothermen (Butan)	53
4.6	Adsorbiertes Volumen als Funktion des Relativdruckes (Butan)	53
4.7	Porengrößenverteilung der Aktivkohle 050	55
4.8	Porengrößenverteilung der Aktivkohle 877	55
4.9	Molekulare Abmessungen von Methan und n-Butan im Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser. Molekülabmessungen nach Webster [114]	55
4.10	Partikelgrößenverteilung der gemahlener AK 050	56
4.11	Sorption an sphärischer und gemahlener AK 050	56
4.12	Schematischer Aufbau der Kompositmembranen	58
4.13	REM Aufnahme einer Mixed Matrix Trennschicht (PDMS/AK) auf Stützstruktur	59
4.14	REM Aufnahme eines dicken Mixed Matrix Films (PDMS/AK)	59
5.1	Fließbild der Anlage zur Sorptionsmessung	63
5.2	Zeitliche Verläufe von Drücken und Temperatur während eines Butan Löslichkeitsversuchs bei 40°C	63
5.3	Gemessene Butan Löslichkeit in PDMS (TUB)	70
5.4	Gemessene Butan Löslichkeit in POMS (HZG)	70

Abbildungsverzeichnis

5.5	Gemessene Butan Löslichkeiten in PDMS und POMS als Funktion der Aktivität und Vergleich mit Literaturdaten (Raharjo et al. [89])	70
5.6	Mit angepasster Flory Huggins Gleichung berechnete Butanbeladung	71
5.7	Butanlöslichkeit, Messwerte und Anpassung	72
5.8	Methan Löslichkeit in PDMS, Messwerte (INC) und Anpassung	73
5.9	Methan Löslichkeit in POMS, Messwerte (HZG) und Anpassung	73
5.10	Vergleich der Methan Löslichkeit in PDMS und POMS und mit Literaturdaten [89] . . .	73
5.11	Berechnete Methanlöslichkeit in PDMS und POMS unter Einfluss von Butan	75
5.12	Löslichkeitsselektivität von PDMS und POMS	75
5.13	Butanadsorption an AK 050	77
5.14	Methanadsorption an AK 050	77
5.15	Butan- und Methanadsorption an AK 050 (Einzelgasadsorption)	77
5.16	Butanadsorption an AK 877	78
5.17	Methanadsorption an AK 877	78
5.18	Butan- und Methanadsorption an AK 877	78
5.19	Berechnete Gemischbeladung an AK 050	80
5.20	Berechneter Butananteil in der Adsorbatphase an AK 050	80
5.21	Berechnete Adsorptionsselektivität von AK 050	80
5.22	Berechnete Gemischbeladung an AK 877	81
5.23	Berechneter Butananteil in der Adsorbatphase an AK 877	81
5.24	Berechnete Adsorptionsselektivität von AK 877	81
5.25	Methansorption an MMM, 25°C: gemessene und ideal berechnete Beladung (Gleichung 5.8)	84
5.26	Berechnete Methanbeladung an AK in MMM (Gleichung 5.9) und Vergleich mit normaler und reduzierter Beladung, 25°C	84
5.27	Methansorption an MMM, 25°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)	84
5.28	Butansorption an MMM, 25°C: gemessene und ideal berechnete Beladung (Gleichung 5.8)	85
5.29	Berechnete Butanbeladung an AK in MMM (Gleichung 5.9) und Vergleich mit normaler und reduzierter Beladung, 25°C	85
5.30	Butansorption an MMM, 25°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)	85
5.31	Butansorption an MMM, 10°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)	86
5.32	Butansorption an MMM, 40°C: gemessene und reduziert berechnete Beladung (Gleichung 5.11)	86
6.1	Schematische Darstellung der Permeationsmessungen, links: Einzelgas, rechts: Gasgemisch	87
6.2	Gaspermeationsanlage an der TU Berlin	88
6.3	Schematische Darstellung der verwendeten Testzelle	89
6.4	Schnittzeichnung und Abmessungen des Mischbehälters B1	90
6.5	Zeitlicher Verlauf von Feed- und Permeatdruck während eines Einzelgasversuches	92
6.6	Ausgewerteter Butan Einzelgasversuch aus Abb. 6.5 (40°C)	93
6.7	Zusammensetzung der Mischung in B1 (berechnet nach Gleichung 6.1 und gemessen mit dem GC)	94
6.8	Homogenität der Mischung in B1	94

6.9	Beispiel eines Gemischgasversuches mit drei Druckstufen	95
6.10	Kalibrierfunktion des Gaschromatographen	97
6.11	Kalibrierfunktion des Gaschromatographen, doppelt logarithmisch	97
6.12	Relative Standardabweichung bei der Bestimmung der Butankonzentration	98
6.13	Relativer Fehler alternativer Kalibrierfunktionen (s. Tabelle 6.4) zur gewählten Kalibrierung	98
6.14	Permeabilität Butan in PDMS, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	103
6.15	Permeabilität Butan in PDMS, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	103
6.16	Permeabilität Methan in PDMS, Einzelgas	104
6.17	Permeabilität Methan in PDMS, Gasgemisch	104
6.18	Selektivität PDMS	104
6.19	Permeabilität Butan in PDMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	106
6.20	Permeabilität Butan in PDMS/AK , Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	106
6.21	Vergleich der Butan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK	106
6.22	Vergleich Methan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK, Einzelgas	107
6.23	Vergleich Methan Permeabilität in PDMS und PDMS/AK, Gasgemisch	107
6.24	Vergleich Selektivität in PDMS und PDMS/AK	107
6.25	Permeabilität Butan in POMS, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	109
6.26	Permeabilität Butan in POMS, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	109
6.27	Permeabilität Butan in POMS und PDMS	109
6.28	Permeabilität Methan in POMS, Einzelgas	110
6.29	Permeabilität Methan in POMS, Gasgemisch	110
6.30	Selektivität POMS	110
6.31	Permeabilität Butan in POMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	112
6.32	Permeabilität Butan in POMS/AK, Einzelgas (EG) und Gasgemisch (MG)	112
6.33	Vergleich der Butan Permeabilität in POMS und POMS/AK	112
6.34	Vergleich Methan Permeabilität in POMS und POMS/AK, Einzelgas	113
6.35	Vergleich Methan Permeabilität in POMS und POMS/AK, Gasgemisch	113
6.36	Vergleich Selektivität in POMS und POMS/AK	113
6.37	Mehrfachmessung Permeanz Butan in PDMS	115
6.38	Mehrfachmessung Permeanz Methan in PDMS	115
6.39	Mehrfachmessung Permeabilität Butan in PDMS	115
6.40	Mehrfachmessung Permeabilität Methan in PDMS	116
6.41	Zufällige Selektivitätsstreuung, Mittelwerte (Symbole) und einzelne Messpunkte (Kreuze)	116
6.42	Selektivitätsungenauigkeit durch Kalibrierung, angewendete Kalibrierung (leere Symbole), alternative Kalibrierungen (volle Symbole)	116
6.43	Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Methanper- meabilität	118
6.44	Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Butanper- meabilität	118
6.45	Anteile der Fehler einzelner Messgrößen auf den Gesamtfehler der ermittelten Selektivität	118
7.1	Eindimensionale Diskretisierung einer Mixed Matrix Membran, links: Diskretisierung, rechtst: differenzielles Volumenelement	123
7.2	Anordnung der diskreten Elemente in der Modellstruktur	123
7.3	Bilanzierung	123
7.4	Vergleich des neuen Modells mit dem Maxwell Modell bezüglich Gesamtpermeabilität über P_c/P_d , links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten	132

Abbildungsverzeichnis

7.5	Vergleich des neuen Modells mit dem Maxwell Modell bezüglich Gesamtpermeabilität über φ_d , links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten	132
7.6	Konzentrationsprofile c in MMM mit konstanten P_c und P_d	134
7.7	Konzentrationsprofile q in MMM mit konstanten P_c und P_d	134
7.8	Stoffströme in MMM mit konstanten P_c und P_d	134
7.9	Selektivität einer MMM gemäß neuem Modell und Maxwell Modell, links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten	136
7.10	Selektivität einer MMM gemäß neuem Modell und Maxwell Modell, links: drei Schichten, rechts: sechs Schichten	136
7.11	Einfluss von N_P in einer MMM mit drei Schichten	136
8.1	Struktur des differenziellen Modells zur Modellierung von Polymermembranen	137
8.2	Diffusionskoeffizienten gemäß verschiedener Modelle (20°C), links: in POMS rechts in PDMS	141
8.3	Diffusionskoeffizienten gemäß Free-Volume Modell von Fang et al.[35], links: in POMS rechts in PDMS	141
8.4	Parity Plots zwischen gemessenen und modellierten Größen, angepasstes Free-Volume Modell nach Fang et al.[35] (FV F.)	145
8.5	Butan Permeabilitäten in POMS Membran als Funktion der mittleren Butanfugazität, modelliert und gemessen	146
8.6	Butan Permeabilitäten in POMS Membran als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen	146
8.7	Butan Permeabilitäten in PDMS Membran als Funktion der mittleren Butanfugazität, modelliert und gemessen	147
8.8	Butan Permeabilitäten in PDMS Membran als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen	147
8.9	Methan Permeabilitäten in POMS und PDMS Membranen als Funktion der mittleren Methanfugazität, modelliert und gemessen	147
8.10	Einfluss des Feeddrucks und der Feedzusammensetzung auf die Permeabilitäten in POMS Membranen, modelliert und gemessen	148
8.11	Einfluss des Feeddrucks, der Feedzusammensetzung und der Temperatur auf die Selektivität von POMS Membranen, modelliert und gemessen	148
8.12	Einfluss des Feeddrucks und der Feedzusammensetzung auf die Permeabilitäten in PDMS Membranen, modelliert und gemessen	149
8.13	Einfluss des Feeddrucks, der Feedzusammensetzung und der Temperatur auf die Selektivität von PDMS Membranen, modelliert und gemessen	149
8.14	Einzelgaspermeabilitäten von PDMS/AK Mixed Matrix Membranen im Vergleich zu reinen PDMS Membranen	152
8.15	Einzelgaspermeabilitäten von POMS/AK Mixed Matrix Membranen im Vergleich zu reinen POMS Membranen	152
8.16	Verhältnis der Permeabilitäten von Mixed Matrix Membranen zu reinen Polymermembranen	152
8.17	Anpassung von a und D_0 für Diffusion nach Seidel, Methan	153
8.18	Anpassung von a und D_0 für Diffusion nach Seidel, Butan	153
8.19	Angepasste Diffusionskoeffizienten in der Aktivkohle (Modell Seidel und Carl[100], S. 31), links: Butan, rechts: Methan	154
8.20	Parity Plots zwischen gemessenen und modellierten Größen, EG Messungen angepasst, MG Messungen nicht angepasst	156

8.21	Butan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Butanfugazität, modelliert und gemessen	158
8.22	Butan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Butankonzentration, modelliert und gemessen	158
8.23	Methan Permeabilitäten in POMS/AK MMM als Funktion der mittleren Methanfugazität, modelliert und gemessen	158
8.24	Permeabilitäten in POMS/AK Membranen unter Variation von Feedruck und -zusammensetzung, modelliert und gemessen	159
8.25	Selektivitäten in POMS/AK unter Variation von p_F und $y_{F,B}$, modelliert und gemessen .	159
8.26	Selektivitäten in POMS/AK Membranen, modellierter (Linien), in dieser Arbeit gemessener (Punkte), von Mushardt et al. [78] gemessen (Kreuze)	160
8.27	Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert	162
8.28	Einfluss des Verhältnisses δ/d auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert	162
8.29	Einfluss des Feedrucks auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert	163
8.30	Einfluss des Permeatdrucks auf die Permeationseigenschaften von POMS/AK MMM, modelliert	163
8.31	Einfluss des Permeatdrucks auf berechnete Butanprofile in einer POMS/AK MMM ($p_F = 30$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$, $y_{B,F} = 0,03$, $\varphi_d = 0,2$, $\delta/d_p = 3$), links: adsorbierte Butankonzentration, gelöste Butankonzentration	165
8.32	Einfluss des Permeatdrucks auf berechnete Stoffstromdichten in einer POMS/AK MMM ($p_F = 30$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$, $y_{B,F} = 0,03$, $\varphi_d = 0,2$, $\delta/d_p = 3$), links: $p_P = 1$ bar, rechts: $p_P = 5$ bar	165

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Modelle für den Stofftransport durch Mixed Matrix Membranen beruhend auf der Verschaltung von Transportwiderständen	18
3.1	Parameter zur Berechnung der Knudsenzahl für Methan und n-Butan, (λ berechnet bei 20°C und 1 bar)	30
3.2	Veröffentlichte Parameter zum Modell der aktivierten Diffusion	37
3.3	Parameter zur Berechnung der Virialkoeffizienten mit Gleichung (3.72) nach [53]	44
4.1	Verwendete Gase	45
4.2	Polymerdichten	46
4.3	Parameter zur Porengrößenberechnung nach DIN 66135-4 (Gleichung 4.4)	52
4.4	Molares Volumen, Dichte und Oberflächendichte des Adsorbats (v_{fl} und ρ_{fl} aus [80], N_a nach Gleichung 4.5)	53
4.5	Ergebnisse der Porenanalyse von Aktivkohle 050 und 877	54
4.6	Molekulare Abmessungen von Methan und n-Butan in nm [114], x,y,z stehen für drei Raumrichtungen	56
4.7	Dispersphasenanteile und Dichten von Mixed Matrix Membranen	60
5.1	Übersicht der Sorptionsmessungen	61
5.2	Nach drei verschiedenen Auswertemethoden berechnete Butan Beladung in PDMS bei 40°C	65
5.3	Parameter zur Berechnung der Unsicherheit eines Mittelwertes aus mehreren Einzelmessungen	67
5.4	In der Fehlerfortpflanzung berücksichtigte Messfehler	69
5.5	Parameter der Sorptionsisothermen an Aktivkohle, Gleichung 3.2	76
5.6	Vergleich zwischen der am INC gemessenen Gemischgasadsorption mit der nach IAST berechneten Werten	82
6.1	Komponenten der Gaspermeationsanlage	90
6.2	Messtechnik der Gaspermeationsanlage	91
6.3	Informationen zur Gasanalytik	96
6.4	Mögliche Alternativen zur gewählten Kalibrierung	99
6.5	In der Fehlerfortpflanzung berücksichtigte Messfehler	101
6.6	Versuchsbedingungen	102
7.1	Übersicht der simultan gelösten Gleichungen bei Einzelgas und Gemischgaspermeation (K: Anzahl der Komponenten, N: Anzahl diskreter Elemente)	129
8.1	Übersicht der Ansätze zur Formulierung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten im Polymer	138
8.2	Parameteranpassung Polymer	139
8.3	Parameter für das Modell nach Alpers [4] mit konstanten Löslichkeiten, Gleichung 3.57	142
8.4	Mittlere relative Fehler zwischen Modellgleichungen und Messwerten	143
8.5	Mittlere relative Fehler zwischen Messwerten und Modellierungsergebnissen POMS/AK Membranen, Einzelgas (EG) angepasst, Gasgemisch (MG) nicht angepasst	157
9.1	Messdaten PDMS Membranen	194

Tabellenverzeichnis

9.2	Messdaten POMS Membranen	196
9.3	Messdaten PDMS/AK Membranen	197
9.4	Messdaten POMS/AK Membranen	198

Tabellierte Messwerte der Permeationsexperimente

Messdaten PDMS Membranen													
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2 hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2 hbar}$	
0	0,81	0,28	1	1	19,2	0,53	836	0	9,0E-05	0	0	3,57	
0	0,83	0,29	1	1	19,4	0,55	859	0	9,5E-05	0	0	3,79	
0	0,95	0,29	1	1	19,2	0,61	988	0	1,0E-04	0	0	4,01	
0	1,00	0,30	1	1	19,4	0,63	1045	0	1,1E-04	0	0	4,31	
0	1,14	0,32	1	1	19,4	0,71	1224	0	1,2E-04	0	0	4,85	
0	1,19	0,32	1	1	19,3	0,74	1295	0	1,2E-04	0	0	4,90	
0	1,29	0,34	1	1	19,3	0,79	1447	0	1,3E-04	0	0	5,32	
0	1,27	0,34	1	1	19,4	0,78	1413	0	1,4E-04	0	0	5,42	
0	1,38	0,35	1	1	19,3	0,84	1590	0	1,4E-04	0	0	5,76	
0	1,37	0,36	1	1	19,4	0,83	1576	0	1,5E-04	0	0	5,86	
0	1,46	0,37	1	1	19,3	0,88	1740	0	1,5E-04	0	0	6,05	
0	1,70	0,41	1	1	19,3	1,01	2290	0	1,9E-04	0	0	7,56	
0	1,81	0,44	1	1	19,3	1,07	2658	0	2,1E-04	0	0	8,40	
0	1,88	0,46	1	1	19,3	1,11	2958	0	2,3E-04	0	0	9,07	
0	1,95	0,48	1	1	19,3	1,15	3377	0	2,5E-04	0	0	9,77	
0	1,23	1,05	1	1	19,4	1,10	2012	0	1,7E-04	0	0	6,64	
0	1,37	1,05	1	1	19,4	1,17	2216	0	1,8E-04	0	0	7,22	
0	1,50	1,06	1	1	19,4	1,23	2449	0	2,0E-04	0	0	7,92	
0	1,61	1,07	1	1	19,4	1,28	2684	0	2,1E-04	0	0	8,54	
0	1,71	1,07	1	1	19,4	1,33	2926	0	2,3E-04	0	0	9,14	
0	0,90	0,28	1	1	29,6	0,58	628	0	6,6E-05	0	0	2,62	
0	1,04	0,28	1	1	29,6	0,65	719	0	7,3E-05	0	0	2,89	
0	1,12	0,29	1	1	29,6	0,69	781	0	7,4E-05	0	0	2,94	
0	1,20	0,30	1	1	29,7	0,73	841	0	7,9E-05	0	0	3,15	
0	1,29	0,31	1	1	29,6	0,77	915	0	8,1E-05	0	0	3,22	
0	1,38	0,31	1	1	29,7	0,82	983	0	8,8E-05	0	0	3,49	
0	1,45	0,32	1	1	29,6	0,85	1048	0	8,9E-05	0	0	3,53	
0	1,54	0,33	1	1	29,7	0,90	1127	0	9,6E-05	0	0	3,83	
0	1,64	0,34	1	1	29,7	0,95	1222	0	1,0E-04	0	0	4,06	
0	1,60	0,34	1	1	29,6	0,93	1189	0	9,7E-05	0	0	3,86	
0	1,74	0,35	1	1	29,7	1,00	1323	0	1,1E-04	0	0	4,29	
0	1,85	0,36	1	1	29,7	1,06	1443	0	1,1E-04	0	0	4,49	
0	1,97	0,38	1	1	29,7	1,12	1590	0	1,2E-04	0	0	4,85	
0	2,07	0,39	1	1	29,7	1,17	1722	0	1,3E-04	0	0	5,16	
0	1,56	1,06	1	1	29,6	1,26	1580	0	1,1E-04	0	0	4,47	
0	1,70	1,07	1	1	29,6	1,33	1717	0	1,2E-04	0	0	4,80	
0	1,83	1,08	1	1	29,7	1,39	1856	0	1,3E-04	0	0	5,15	
0	1,93	1,08	1	1	29,7	1,44	1969	0	1,4E-04	0	0	5,41	
0	2,04	1,09	1	1	29,7	1,49	2109	0	1,4E-04	0	0	5,73	
0	0,79	0,26	1	1	39,9	0,52	392	0	5,0E-05	0	0	1,99	
0	1,05	0,28	1	1	40,0	0,65	511	0	5,3E-05	0	0	2,11	
0	1,16	0,28	1	1	39,9	0,70	561	0	5,7E-05	0	0	2,25	
0	1,35	0,29	1	1	40,0	0,80	655	0	5,9E-05	0	0	2,36	
0	1,38	0,29	1	1	40,0	0,81	669	0	6,2E-05	0	0	2,45	
0	1,65	0,31	1	1	40,0	0,94	815	0	6,6E-05	0	0	2,64	

Continued on next page

Tabellierte Messwerte der Permeationsexperimente

Messdaten PDMS Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0	1,71	0,31	1	1	40,0	0,97	847	0	7,0E-05	0	0	2,78
0	1,93	0,33	1	1	40,0	1,08	981	0	7,6E-05	0	0	3,05
0	1,89	0,33	1	1	40,1	1,06	956	0	7,3E-05	0	0	2,92
0	2,10	0,34	1	1	40,1	1,16	1085	0	8,1E-05	0	0	3,24
0	2,11	0,35	1	1	40,1	1,17	1098	0	8,0E-05	0	0	3,19
0	2,16	0,35	1	1	40,2	1,19	1127	0	8,4E-05	0	0	3,33
0	2,22	0,36	1	1	39,9	1,22	1183	0	8,6E-05	0	0	3,43
0	1,61	1,06	1	1	40,0	1,29	1097	0	7,5E-05	0	0	2,99
0	1,78	1,06	1	1	40,1	1,37	1187	0	8,0E-05	0	0	3,18
0	1,97	1,07	1	1	40,1	1,46	1301	0	8,5E-05	0	0	3,40
0	2,12	1,07	1	1	40,2	1,52	1392	0	9,0E-05	0	0	3,59
0	2,26	1,08	1	1	40,1	1,59	1497	0	9,7E-05	0	0	3,86
0	5,00	0,29	0	0	19,6	0	0	3,3E-06	0	0	0,11	0
0	10,05	0,29	0	0	20,1	0	0	3,1E-06	0	0	0,10	0
0	14,95	0,30	0	0	20,1	0	0	3,0E-06	0	0	0,10	0
0	20,12	0,31	0	0	20,1	0	0	3,0E-06	0	0	0,10	0
0	25,38	0,33	0	0	20,1	0	0	3,1E-06	0	0	0,10	0
0	5,09	0,28	0	0	29,8	0	0	3,5E-06	0	0	0,12	0
0	10,08	0,29	0	0	30,5	0	0	3,3E-06	0	0	0,11	0
0	15,05	0,30	0	0	30,5	0	0	3,3E-06	0	0	0,11	0
0	20,29	0,32	0	0	30,5	0	0	3,3E-06	0	0	0,11	0
0	25,08	0,33	0	0	30,5	0	0	3,3E-06	0	0	0,11	0
0	5,08	0,28	0	0	40,1	0	0	3,8E-06	0	0	0,13	0
0	10,28	0,29	0	0	41,1	0	0	3,6E-06	0	0	0,12	0
0	15,19	0,31	0	0	41,1	0	0	3,5E-06	0	0	0,12	0
0	19,90	0,32	0	0	41,1	0	0	3,5E-06	0	0	0,12	0
0	24,56	0,33	0	0	41,1	0	0	3,6E-06	0	0	0,12	0
0	9,93	1,12	0,035	0,175	21,0	0,25	222	3,5E-06	5,8E-05	16,7	0,15	2,55
0	9,97	1,10	0,054	0,276	20,9	0,38	329	3,8E-06	7,1E-05	18,9	0,19	3,63
0	9,98	1,10	0,035	0,180	20,3	0,25	232	3,5E-06	5,9E-05	16,8	0,15	2,51
0	9,99	1,10	0,036	0,186	20,8	0,26	234	3,8E-06	6,5E-05	17,2	0,11	1,82
0	10,04	1,14	0,060	0,306	21,0	0,43	409	3,7E-06	7,7E-05	20,7	0,12	2,58
0	10,13	1,12	0,057	0,292	20,1	0,41	396	3,7E-06	7,5E-05	20,1	0,13	2,66
0	18,38	1,11	0,048	0,311	20,3	0,50	537	4,0E-06	8,6E-05	21,8	0,14	3,08
0	18,84	1,11	0,031	0,203	20,6	0,34	337	4,0E-06	7,4E-05	18,6	0,11	2,09
0	19,38	1,14	0,027	0,173	20,3	0,30	295	3,3E-06	5,8E-05	17,6	0,20	3,54
0	20,02	1,12	0,028	0,187	20,3	0,32	321	3,7E-06	6,8E-05	18,2	0,16	2,88
0	27,95	1,12	0,028	0,196	20,2	0,37	405	4,2E-06	8,1E-05	19,3	0,12	2,29
0	28,85	1,12	0,025	0,173	20,3	0,34	359	3,9E-06	7,3E-05	18,7	0,16	3,08
0	10,06	1,12	0,035	0,165	30,4	0,25	170	3,6E-06	4,8E-05	13,1	0,18	2,41
0	10,36	1,13	0,056	0,266	30,5	0,40	285	3,8E-06	5,6E-05	14,9	0,19	2,85
0	20,28	1,14	0,029	0,167	30,5	0,32	239	3,8E-06	5,2E-05	13,7	0,19	2,66
0	29,42	1,15	0,025	0,154	30,5	0,35	273	4,0E-06	5,6E-05	14,1	0,20	2,84
0	10,07	1,13	0,058	0,249	38,2	0,39	225	3,8E-06	4,6E-05	12,0	0,17	2,02
0	10,08	1,09	0,035	0,157	38,2	0,24	134	3,5E-06	3,9E-05	11,0	0,15	1,70
0	19,21	1,11	0,030	0,161	38,6	0,32	191	3,6E-06	4,2E-05	11,4	0,16	1,81
0	20,76	1,14	0,048	0,250	38,6	0,53	330	4,1E-06	5,1E-05	12,5	0,18	2,22
0	30,16	1,12	0,026	0,149	38,7	0,37	231	3,8E-06	4,5E-05	11,8	0,17	1,95

Tab. 9.1: Messdaten PDMS Membranen

Messdaten POMS Membranen

φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0	0,71	0,30	1	1	19,2	0,50	727	0	3,8E-05	0	0	7,79
0	0,85	0,33	1	1	19,2	0,58	879	0	4,4E-05	0	0	9,07
0	1,03	0,37	1	1	19,2	0,68	1095	0	5,2E-05	0	0	10,74
0	1,19	0,41	1	1	19,2	0,78	1315	0	6,3E-05	0	0	12,94
0	1,25	0,43	1	1	19,2	0,81	1409	0	6,8E-05	0	0	13,97
0	1,34	0,47	1	1	19,2	0,87	1568	0	7,7E-05	0	0	15,74
0	1,41	0,50	1	1	19,2	0,92	1702	0	8,5E-05	0	0	17,51
0	1,52	0,55	1	1	19,2	0,99	1937	0	9,9E-05	0	0	20,36
0	1,60	0,59	1	1	19,2	1,05	2133	0	1,1E-04	0	0	23,02
0	1,69	0,64	1	1	19,2	1,11	2392	0	1,3E-04	0	0	26,39
0	1,20	1,06	1	1	19,1	1,09	1931	0	9,6E-05	0	0	19,70
0	1,26	1,06	1	1	19,1	1,12	2011	0	1,0E-04	0	0	20,99
0	1,42	1,09	1	1	19,1	1,20	2288	0	1,2E-04	0	0	25,28
0	1,52	1,11	1	1	19,1	1,26	2494	0	1,4E-04	0	0	28,32
0	1,69	1,15	1	1	19,1	1,35	2929	0	1,7E-04	0	0	35,43
0	1,80	1,18	1	1	19,1	1,42	3315	0	2,0E-04	0	0	41,49
0 0	0,88	0,31	1	1	29,7	0,58	603	0	3,1E-05	0	0	6,38
0	1,05	0,34	1	1	29,7	0,68	726	0	3,5E-05	0	0	7,23
0	1,22	0,37	1	1	29,7	0,77	856	0	3,9E-05	0	0	7,99
0	1,35	0,39	1	1	29,7	0,84	961	0	4,3E-05	0	0	8,78
0	1,50	0,43	1	1	29,7	0,93	1101	0	4,9E-05	0	0	9,96
0	1,61	0,45	1	1	29,7	0,99	1204	0	5,3E-05	0	0	10,89
0	1,75	0,49	1	1	29,7	1,08	1354	0	6,1E-05	0	0	12,46
0	1,89	0,54	1	1	29,7	1,16	1526	0	7,0E-05	0	0	14,29
0	1,35	1,07	1	1	29,6	1,17	1359	0	5,8E-05	0	0	11,94
0	1,49	1,08	1	1	29,6	1,24	1475	0	6,4E-05	0	0	13,22
0	1,61	1,09	1	1	29,6	1,30	1583	0	7,2E-05	0	0	14,75
0	1,74	1,11	1	1	29,7	1,36	1715	0	7,9E-05	0	0	16,18
0	1,86	1,12	1	1	29,7	1,42	1841	0	8,6E-05	0	0	17,65
0	1,98	1,14	1	1	29,7	1,49	1987	0	9,5E-05	0	0	19,50
0	0,81	0,29	1	1	39,9	0,54	396	0	2,3E-05	0	0	4,82
0	0,95	0,30	1	1	39,9	0,62	457	0	2,5E-05	0	0	5,13
0	1,09	0,32	1	1	39,9	0,69	524	0	2,7E-05	0	0	5,49
0	1,31	0,35	1	1	39,9	0,81	633	0	3,0E-05	0	0	6,10
0	1,47	0,37	1	1	39,9	0,89	716	0	3,1E-05	0	0	6,46
0	1,61	0,39	1	1	39,9	0,97	793	0	3,4E-05	0	0	6,97
0	1,77	0,42	1	1	39,9	1,05	889	0	3,7E-05	0	0	7,61
0	1,90	0,44	1	1	39,9	1,12	969	0	4,0E-05	0	0	8,23
0	1,46	1,06	1	1	39,9	1,22	982	0	4,0E-05	0	0	8,11
0	1,61	1,07	1	1	39,9	1,29	1062	0	4,3E-05	0	0	8,76
0	1,74	1,08	1	1	39,9	1,36	1136	0	4,6E-05	0	0	9,53
0	1,87	1,09	1	1	40,0	1,42	1206	0	4,9E-05	0	0	10,07
0	2,03	1,10	1	1	39,9	1,50	1313	0	5,4E-05	0	0	11,04
0	5,01	0,29	0	0	21,2	0	0	1,0E-06	0	0	0,20	0
0	10,04	0,31	0	0	19,8	0	0	9,5E-07	0	0	0,19	0
0	14,45	0,33	0	0	19,9	0	0	9,6E-07	0	0	0,20	0
0	19,73	1,08	0	0	20,0	0	0	1,0E-06	0	0	0,21	0
0	25,07	1,08	0	0	20,0	0	0	1,1E-06	0	0	0,22	0
0	30,79	1,08	0	0	20,6	0	0	1,1E-06	0	0	0,23	0
0	5,03	0,29	0	0	30,0	0	0	1,1E-06	0	0	0,23	0
0	10,05	0,31	0	0	30,5	0	0	1,1E-06	0	0	0,23	0
0	14,39	0,36	0	0	30,5	0	0	1,2E-06	0	0	0,24	0
0	25,07	1,08	0	0	30,5	0	0	1,2E-06	0	0	0,25	0

Continued on next page

Tabellierte Messwerte der Permeationsexperimente

Messdaten POMS Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0	20,37	1,08	0	0	30,5	0	0	1,2E-06	0	0	0,25	0
0	30,88	1,09	0	0	30,4	0	0	1,3E-06	0	0	0,26	0
0	5,01	0,30	0	0	40,2	0	0	1,3E-06	0	0	0,26	0
0	10,08	0,33	0	0	40,9	0	0	1,3E-06	0	0	0,26	0
0	14,54	0,36	0	0	41,0	0	0	1,3E-06	0	0	0,27	0
0	19,99	1,06	0	0	41,0	0	0	1,4E-06	0	0	0,28	0
0	24,59	1,10	0	0	40,8	0	0	1,4E-06	0	0	0,28	0
0	27,00	1,10	0	0	40,8	0	0	1,4E-06	0	0	0,29	0
0	31,88	1,10	0	0	40,8	0	0	1,4E-06	0	0	0,29	0
0	9,99	1,15	0,051	0,267	21,2	0,37	477	1,1E-06	2,5E-05	21,5	0,23	4,91
0	10,12	1,11	0,050	0,271	21,2	0,37	471	1,4E-06	2,9E-05	21,7	0,28	6,03
0	10,28	1,10	0,031	0,166	20,8	0,23	284	1,2E-06	2,3E-05	18,6	0,25	4,67
0	18,55	1,11	0,040	0,273	20,6	0,43	587	1,5E-06	3,4E-05	22,5	0,31	7,00
0	18,98	1,12	0,024	0,161	20,5	0,26	340	1,3E-06	2,5E-05	18,8	0,27	5,11
0	20,45	1,18	0,037	0,251	20,9	0,43	568	1,3E-06	2,8E-05	22,1	0,26	5,65
0	29,05	1,14	0,020	0,150	20,2	0,28	370	1,5E-06	3,0E-05	20,4	0,30	6,07

Tab. 9.2: Messdaten POMS Membranen

Messdaten PDMS/AK Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0,216	1,89	1,11	1	1	19,4	1,42	4683	0	1,9E-04	0	0	10,76
0,216	1,77	1,10	1	1	19,4	1,37	3603	0	1,7E-04	0	0	9,65
0,216	1,68	1,09	1	1	19,4	1,32	3202	0	1,5E-04	0	0	8,59
0,216	1,56	1,09	1	1	19,4	1,27	2834	0	1,3E-04	0	0	7,67
0,216	1,46	1,08	1	1	19,4	1,22	2584	0	1,2E-04	0	0	6,95
0,216	1,28	1,07	1	1	19,4	1,13	2234	0	1,0E-04	0	0	5,98
0,216	1,78	0,39	1	1	19,4	1,04	2928	0	1,3E-04	0	0	7,52
0,216	1,62	0,35	1	1	19,4	0,94	2263	0	1,1E-04	0	0	6,11
0,216	1,40	0,31	1	1	19,4	0,82	1704	0	8,4E-05	0	0	4,79
0,216	1,26	0,29	1	1	19,4	0,75	1441	0	7,1E-05	0	0	4,09
0,216	1,02	0,26	1	1	19,3	0,63	1081	0	5,6E-05	0	0	3,21
0,216	0,86	0,25	1	1	19,3	0,54	888	0	4,7E-05	0	0	2,71
0,216	1,89	1,09	1	1	29,3	1,43	2117	0	8,8E-05	0	0	5,05
0,216	1,71	1,09	1	1	29,5	1,34	1867	0	7,7E-05	0	0	4,40
0,216	1,60	1,08	1	1	29,5	1,29	1736	0	7,1E-05	0	0	4,08
0,216	1,50	1,08	1	1	29,5	1,24	1634	0	6,7E-05	0	0	3,87
0,216	1,40	1,08	1	1	29,5	1,20	1539	0	6,4E-05	0	0	3,66
0,216	1,23	1,07	1	1	29,5	1,11	1384	0	6,0E-05	0	0	3,42
0,216	1,92	0,32	1	1	29,6	1,06	1656	0	6,8E-05	0	0	3,92
0,216	1,73	0,30	1	1	29,5	0,97	1395	0	6,0E-05	0	0	3,44
0,216	1,62	0,29	1	1	29,5	0,92	1265	0	5,5E-05	0	0	3,17
0,216	1,46	0,27	1	1	29,5	0,83	1092	0	4,9E-05	0	0	2,81
0,216	1,21	0,25	1	1	29,5	0,71	862	0	4,1E-05	0	0	2,36
0,216	0,95	0,23	1	1	29,5	0,58	656	0	3,4E-05	0	0	1,98
0,216	0,77	0,20	1	1	29,5	0,48	521	0	3,0E-05	0	0	1,75
0,216	1,88	1,09	1	1	39,3	1,42	1369	0	5,0E-05	0	0	2,88
0,216	1,74	1,08	1	1	39,3	1,36	1270	0	4,7E-05	0	0	2,72
0,216	1,67	1,08	1	1	39,3	1,32	1225	0	4,6E-05	0	0	2,64
0,216	1,60	1,08	1	1	39,3	1,29	1182	0	4,5E-05	0	0	2,58

Continued on next page

Messdaten PDMS/AK Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0,216	1,46	1,07	1	1	39,3	1,23	1094	0	4,3E-05	0	0	2,45
0,216	1,96	0,29	1	1	39,3	1,08	1080	0	4,3E-05	0	0	2,48
0,216	1,63	0,27	1	1	39,3	0,92	851	0	3,6E-05	0	0	2,08
0,216	1,44	0,26	1	1	39,3	0,82	735	0	3,3E-05	0	0	1,89
0,216	1,21	0,24	1	1	39,3	0,71	602	0	2,9E-05	0	0	1,69
0,216	1,05	0,23	1	1	39,3	0,63	518	0	2,7E-05	0	0	1,57
0,216	0,87	0,21	1	1	39,2	0,53	426	0	2,5E-05	0	0	1,44
0,216	24,92	1,11	0	0	20,1	0	0	1,7E-06	0	0	0,10	0
0,216	21,08	1,10	0	0	20,3	0	0	1,7E-06	0	0	0,10	0
0,216	13,88	1,09	0	0	20,3	0	0	1,7E-06	0	0	0,10	0
0,216	13,94	1,10	0	0	30,4	0	0	1,8E-06	0	0	0,11	0
0,216	18,46	1,10	0	0	30,4	0	0	1,8E-06	0	0	0,11	0
0,216	24,82	1,10	0	0	30,4	0	0	1,9E-06	0	0	0,11	0
0,216	23,12	1,10	0	0	40,3	0	0	2,0E-06	0	0	0,11	0
0,216	18,71	1,10	0	0	40,3	0	0	2,0E-06	0	0	0,11	0
0,216	14,83	1,10	0	0	40,3	0	0	2,0E-06	0	0	0,11	0
0,216	5,98	1,12	0,093	0,359	20,8	0,45	622	2,4E-06	5,6E-05	23,2	0,122	2,83
0,216	4,98	1,10	0,093	0,322	21,3	0,39	518	2,4E-06	5,2E-05	22,2	0,120	2,66
0,216	5,03	1,11	0,155	0,533	21,6	0,64	906	2,5E-06	7,5E-05	30,2	0,127	3,82
0,216	4,93	1,10	0,159	0,540	21,7	0,65	911	2,2E-06	6,7E-05	30,6	0,123	3,77

Tab. 9.3: Messdaten PDMS/AK Membranen

Messdaten POMS/AK Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0,212	1,88	1,12	1	1	19,5	1,42	3422	0	2,0E-04	0	0	18,09
0,212	1,87	1,12	1	1	19,5	1,42	3381	0	1,9E-04	0	0	17,77
0,212	1,78	1,10	1	1	19,5	1,37	3034	0	1,7E-04	0	0	15,38
0,212	1,66	1,09	1	1	19,5	1,31	2703	0	1,4E-04	0	0	13,08
0,212	1,55	1,08	1	1	19,5	1,26	2461	0	1,2E-04	0	0	11,22
0,212	1,42	1,07	1	1	19,5	1,20	2221	0	1,0E-04	0	0	9,57
0,212	1,30	1,06	1	1	19,5	1,14	2031	0	9,2E-05	0	0	8,41
0,212	1,20	1,06	1	1	19,5	1,09	1899	0	8,3E-05	0	0	7,58
0,212	1,68	0,41	1	1	19,5	1,00	2127	0	9,6E-05	0	0	8,74
0,212	1,54	0,37	1	1	19,5	0,92	1799	0	7,8E-05	0	0	7,12
0,212	1,43	0,34	1	1	19,5	0,85	1585	0	6,7E-05	0	0	6,08
0,212	1,30	0,32	1	1	19,5	0,78	1376	0	5,7E-05	0	0	5,22
0,212	1,18	0,29	1	1	19,5	0,71	1198	0	4,9E-05	0	0	4,43
0,212	1,09	0,28	1	1	19,5	0,66	1083	0	4,3E-05	0	0	3,95
0,212	0,96	0,26	1	1	19,5	0,59	929	0	3,7E-05	0	0	3,40
0,212	0,84	0,25	1	1	19,5	0,53	802	0	3,3E-05	0	0	2,98
0,212	0,72	0,24	1	1	19,5	0,47	686	0	2,9E-05	0	0	2,63
0,212	1,90	1,08	1	1	30,0	1,43	1835	0	7,6E-05	0	0	6,89
0,212	1,75	1,07	1	1	30,0	1,35	1676	0	6,6E-05	0	0	6,06
0,212	1,64	1,07	1	1	30,0	1,30	1575	0	6,1E-05	0	0	5,58
0,212	1,49	1,06	1	1	30,0	1,23	1442	0	5,5E-05	0	0	5,01
0,212	1,35	1,05	1	1	29,9	1,16	1327	0	5,0E-05	0	0	4,56
0,212	1,84	0,34	1	1	30,0	1,04	1351	0	5,1E-05	0	0	4,65
0,212	1,73	0,32	1	1	30,0	0,98	1233	0	4,6E-05	0	0	4,22
0,212	1,60	0,30	1	1	30,0	0,91	1106	0	4,1E-05	0	0	3,78

Continued on next page

Tabellierte Messwerte der Permeationsexperimente

Messdaten POMS/AK Membranen												
φ_d	p_F bar	p_P bar	$y_{B,F}$	$y_{B,P}$	T °C	$f_{m,B}$ bar	$c_{m,B}$ $\frac{mol}{m^3}$	P_M $\frac{Nm^3}{mhbar}$	P_B $\frac{Nm^3}{mhbar}$	S	L_M $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$	L_B $\frac{Nm^3}{m^2hbar}$
0,212	1,47	0,29	1	1	30,0	0,85	994	0	3,7E-05	0	0	3,41
0,212	1,34	0,27	1	1	30,0	0,78	884	0	3,4E-05	0	0	3,07
0,212	1,21	0,26	1	1	30,0	0,72	785	0	3,0E-05	0	0	2,77
0,212	1,06	0,25	1	1	30,0	0,64	681	0	2,7E-05	0	0	2,45
0,212	0,96	0,24	1	1	30,0	0,59	612	0	2,5E-05	0	0	2,28
0,212	0,85	0,23	1	1	30,0	0,53	541	0	2,3E-05	0	0	2,10
0,212	0,69	0,21	1	1	29,9	0,44	440	0	2,0E-05	0	0	1,80
0,212	1,91	1,08	1	1	39,9	1,44	1229	0	4,3E-05	0	0	3,88
0,212	1,76	1,07	1	1	40,1	1,36	1134	0	3,9E-05	0	0	3,55
0,212	1,57	1,07	1	1	40,1	1,27	1034	0	3,6E-05	0	0	3,24
0,212	1,40	1,06	1	1	40,1	1,19	948	0	3,3E-05	0	0	3,02
0,212	1,21	1,05	1	1	40,0	1,10	857	0	3,2E-05	0	0	2,87
0,212	1,91	0,29	1	1	40,1	1,05	916	0	3,2E-05	0	0	2,94
0,212	1,79	0,28	1	1	40,0	1,00	846	0	3,0E-05	0	0	2,75
0,212	1,62	0,27	1	1	40,1	0,91	752	0	2,7E-05	0	0	2,49
0,212	1,45	0,26	1	1	40,0	0,83	665	0	2,5E-05	0	0	2,28
0,212	1,30	0,25	1	1	40,0	0,75	590	0	2,3E-05	0	0	2,10
0,212	1,16	0,24	1	1	40,0	0,68	524	0	2,1E-05	0	0	1,95
0,212	1,02	0,23	1	1	40,0	0,61	460	0	2,0E-05	0	0	1,81
0,212	0,88	0,22	1	1	39,9	0,54	399	0	1,8E-05	0	0	1,68
0,212	0,74	0,20	1	1	39,9	0,46	336	0	1,7E-05	0	0	1,55
0,212	10,31	1,10	0	0	20,0	0,00	0	9,4E-07	0	0	0,09	0
0,212	16,62	1,10	0	0	20,0	0,00	0	9,3E-07	0	0	0,08	0
0,212	20,60	1,11	0	0	20,1	0,00	0	9,4E-07	0	0	0,09	0
0,212	30,73	1,11	0	0	20,1	0,00	0	9,9E-07	0	0	0,09	0
0,212	10,19	1,10	0	0	30,3	0,00	0	1,1E-06	0	0	0,10	0
0,212	16,57	1,11	0	0	30,4	0,00	0	1,1E-06	0	0	0,10	0
0,212	20,74	1,11	0	0	30,4	0,00	0	1,1E-06	0	0	0,10	0
0,212	30,81	1,12	0	0	30,4	0,00	0	1,1E-06	0	0	0,10	0
0,212	10,07	1,06	0	0	40,7	0,00	0	1,2E-06	0	0	0,11	0
0,212	16,71	1,06	0	0	40,7	0,00	0	1,2E-06	0	0	0,11	0
0,212	30,58	1,08	0	0	40,8	0,00	0	1,3E-06	0	0	0,11	0
0,212	21,56	1,12	0	0	40,8	0,00	0	1,2E-06	0	0	0,11	0
0,212	18,86	1,10	0,049	0,339	20,2	0,53	770	1,4E-06	3,5E-05	25,5	0,14	3,69
0,212	9,98	1,11	0,058	0,314	20,2	0,42	584	1,2E-06	2,8E-05	23,9	0,13	3,01
0,212	28,75	1,11	0,027	0,202	20,2	0,37	516	1,3E-06	2,8E-05	22,0	0,13	2,95
0,212	19,61	1,10	0,029	0,208	20,3	0,33	449	1,2E-06	2,5E-05	21,7	0,12	2,66
0,212	10,02	1,09	0,035	0,189	20,8	0,25	335	1,1E-06	2,1E-05	19,6	0,11	2,20
0,212	29,15	1,09	0,028	0,219	20,2	0,39	545	1,0E-06	2,4E-05	23,3	0,13	2,93
0,212	19,58	1,08	0,031	0,221	20,7	0,35	472	9,4E-07	2,1E-05	22,2	0,11	2,53
0,212	10,21	1,08	0,036	0,197	21,0	0,26	346	8,5E-07	1,7E-05	20,1	0,10	2,08

Tab. 9.4: Messdaten POMS/AK Membranen