

Zeolith/Edelstahl-Verbundmembranen für Gastrennung und Reaktionsführung

M. Hanebuth, R. Dittmeyer, G. Mabande, W. Schwieger
E-mail: dittmeyer@dechema.de

gefördert durch: Deutsche Forschungsgemeinschaft
gemeinsames Vorhaben mit dem Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg

Hintergrund

- Mikroporöse Kompositmembranen zeigen ein hohes Anwendungspotenzial, da sie eine selektive Stoffabtrennung ermöglichen. Hierbei sind höhere Temperaturen als bei Polymermembranen möglich.
 - Kombiniert man Stoffabtrennung mit chemischen Reaktionen können mit diesem Membranreaktor höhere Umsätze oder Selektivitäten erreicht werden.
 - Neben hohen Trennselektivitäten und hohen Transportraten sind eine einfache Modulgestaltung und niedrige Herstellungskosten gefordert.
- Defektfreie, dünne Zeolithschichten auf metallischem Sintermetallträger können diese Forderungen erfüllen.
- Neben der Präparation ist ein quantitatives Verständnis des Transportverhaltens für die Bewertung des Konzepts nötig.
- Modellsystem: Wasserstoff/Schwefelhexafluorid

Membranpräparation

Wegen der Vorteile im Hinblick auf die technische Anwendung wird poröses Sintermetall (Edelstahl 1.4404, GKN Sinter Metal Filters GmbH, Radevormwald) als Trägermaterial verwendet. Es handelt sich um asymmetrische Scheiben mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Dicke von 2 mm. Der mittlere Porendurchmesser der feinporösen Schicht, bestimmt mittels Durchflussporometrie, beträgt etwa 250 nm.

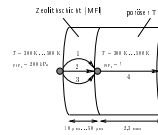
Neben destilliertem Wasser werden folgende Ausgangsmaterialien für das Synthesegel eingesetzt: Aerosil 150 (Degussa) oder Tetraethylorthosilikat (Aldrich) als Siliziumquelle, Tetrapropylammoniumbromid und ggf. Tetrapropylammoniumhydroxid (Merck/Fluka) für die Bereitstellung des Templats. Teilweise wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid der pH-Wert erhöht. Im Folgenden werden zwei auf verschiedenen Wegen hergestellte Membranen betrachtet.

einstufig

zweistufig

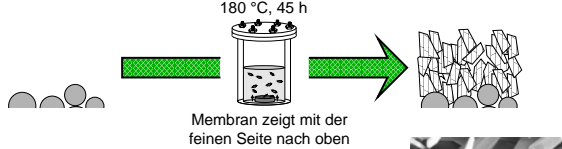
Stofftransport

- Da Defektstellen einen entscheidenden Einfluss auf die Transporteigenschaften (Flussdichten und Selektivitäten) haben, kann die Membran wegen ihrer polykristallinen Struktur nicht als homogen betrachtet werden.
- Um die komplexe Geometrie der Kompositmembran zu berücksichtigen, wird sie als Netzwerk verschiedener Transportwege aufgefasst, wobei an jedem Knoten für jede Spezies (und den Wärmetransport) der Zulauf durch den Ablauf kompensiert werden muss.

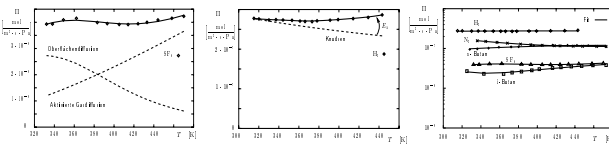
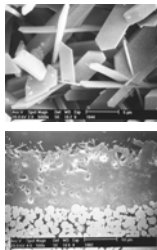


Verschiedenste Transportmechanismen können berücksichtigt werden: z. B. Knudsendiffusion für Mesoporen (1), konfigurale Diffusion (2) sowie Oberflächendiffusion (3) in den Zeolithporen oder das Dusty-Gas-Modell für den Trägereinfluss (4).

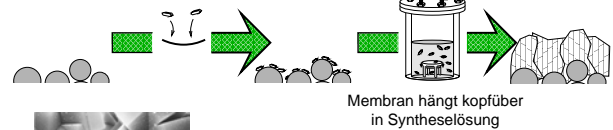
Hydrothermalsynthese 180 °C, 45 h



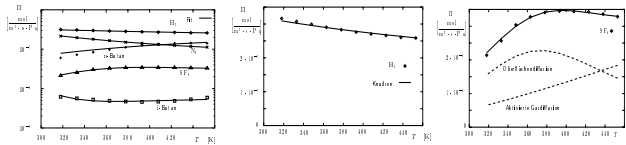
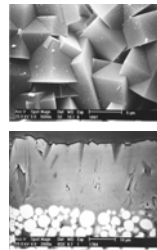
- Die Oberfläche besteht aus nadelförmigen Kristalliten.
- Es zeigt sich eine relativ hohe Defektdichte und eine unnötig große Membrandicke.
- Möglicherweise resultiert die ungünstige Membranmorphologie aus in der Lösung entstandene und auf den Träger abgesunkene Kristalle.
- Der Fluss der räumlich anspruchsvollen Moleküle SF₆ und i-Butan ist relativ hoch. Es resultieren niedrige Trennselektivitäten.



Seeding

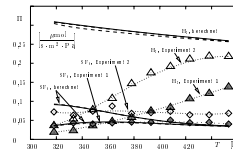


- Die Oberfläche zeigt ein gutes Verwachsen der Kristallite.
- Es ist eine geringere Defektdichte als bei der einstufig hergestellten Membran erkennbar.
- Mit Hilfe eines speziellen Teflonhalters hängt die Membran kopfüber in der Syntheselösung und ist vor absinkenden Kristallen geschützt.
- Die zweistufige Prozedur zeigt eine erhöhte Reproduzierbarkeit und erlaubt dünnere Zeolithschichten.



Binäres Verhalten

- Das Verständnis von Zeolithmembranen kann sich nicht auf Einzelgase beschränken, da sämtliche Anwendungen Gemische voraussetzen.
- Aus dem Verhalten der einzelnen Komponenten kann jedoch nicht auf das komplizierte Verhalten von Mehrkomponentensystemen geschlossen werden.
- Zwei Experimente am System H₂/SF₆ (kein Spülgas) verdeutlichen das komplizierte Verhalten.
- Gesamtdruck auf der Permeatseite: 101400 Pa. Partialdrücke auf der Retentatseite: p_{H₂} = 107800 Pa, p_{SF₆} = 92200 Pa (Experiment 1) bzw. p_{H₂} = 179800 Pa, p_{SF₆} = 20200 Pa (Experiment 2).
- Zum Vergleich sind die Temperaturverläufe, die unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Schwefelhexafluorid zu erwarten wären, mit angegeben. Durchgezogene Linien: nur Zeolithschicht, gestrichelte Linien: Berücksichtigung des Trägers mit Hilfe des Dusty-Gas-Modells.



Wasserstoff

- Während H₂ über einen Diffusionsmechanismus nach Knudsen durch die Membran gelangt, zeigt sich im Gemisch eine mit steigender Temperatur **deutliche** Abhängigkeit.
- Langsames SF₆ blockiert – besonders bei niedrigen Temperaturen – die Zeolithporen.
- Mit sinkendem SF₆-Anteil nähert sich das Transportverhalten des Wasserstoffs dem Verhalten des unären Systems an.

Schwefelhexafluorid

- Bei Experiment 1 stimmt das Einzelgasverhalten von SF₆ ausnahmsweise mit dem Einzelgasverhalten überein.
- Vermutlich lässt sich das deutlich trägere Schwefelhexafluorid nicht vom leichten Wasserstoff beeinflussen.
- Erst bei niedrigen SF₆-Anteilen (< 10%) scheint eine Beeinflussung des schweren Schwefelhexafluorids durch den schnellen Wasserstoff möglich.

Fazit

- Die über die zweistufige Route hergestellten Silikalith-1-Verbundmembranen sind dünner und weisen eine geringere Defektdichte auf.
- Da für den Begriff Membranqualität (noch) keine allgemein anerkannte Definition existiert, wird hier auf indirekte Merkmale zurückgegriffen. Zu nennen sind Membranmorphologie (REM), Orientierung der Zeolithkristalle (XRD), ideale Selektivitäten, Verhältnis von Oberflächendiffusion zu aktivierter Gasdiffusion von SF₆ und die Temperaturabhängigkeit der H₂-Durchlässigkeit.
- Das komplizierte Verhalten des binären Modellsystems, in dem Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen sogar eine niedrigere Durchlässigkeit als Schwefelhexafluorid haben kann, ist ein tieferes Verständnis der ablaufenden Vorgänge nötig. Ob das beobachtete Verhalten über einen Oberflächenmechanismus korrekt beschrieben werden kann, ist wegen der schwachen Adsorptionseignung des Wasserstoffs fraglich. Vermutlich sind Monte-Carlo-Simulationen geeignet um den Effekt der blockierten Poren zu modellieren.