

# Membrantechnik

Betreuer: Univ. Prof. Dr. Anton Friedl

Durchgeführt von:

Marion Pucher	Mtk.Nr.:0125440	Kennzahl: S26
Matthias Steiger	Mtk.Nr.:0125435	Kennzahl: S29

Datum der Übung: 17.3.2004

## 1. Ziel der Übung

Mithilfe einer Gaspermeationsmembran wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit des transmembranen Flusses bestimmt. Die Probengase waren reiner Stickstoff und reiner Sauerstoff. Bei einem bestimmten Temperatur- / Druckverhältnis wurde mithilfe eines Mass – Flow – Controllers (MFC) ein Permeatstrom gemessen. Daraus wurden die Membranpermeabilität, die ideale Selektivität der Gaspermeationsmembran und die Aktivierungsenergie für den Transport der verwendeten Gase durch die Membran nach Arrhenius bestimmt. Als Membranmodul wurde ein Kapillarmodul verwendet.

## 2. Versuchsdurchführung

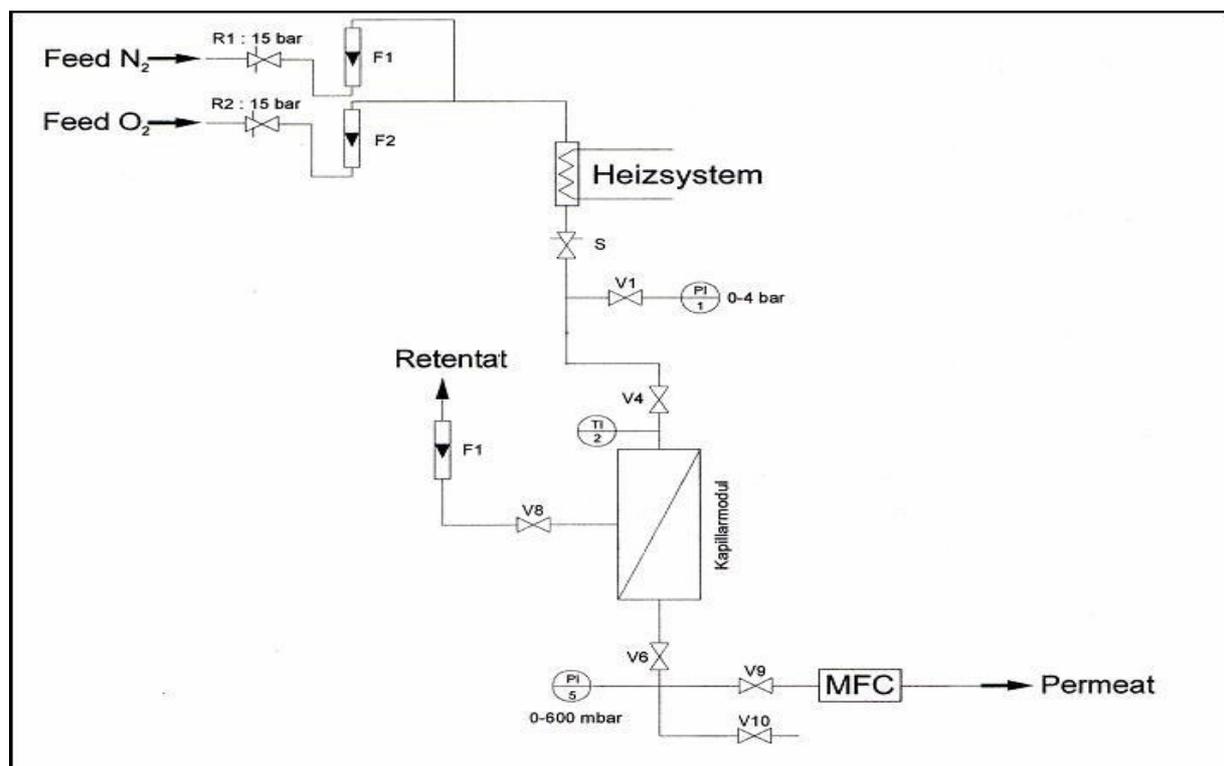
Nachdem die Ventile V4, V6, V8 und V10 geöffnet worden waren, wurde das Gasdruckreduzierventil R<sub>2</sub> geöffnet und die Apparatur mit Sauerstoff gespült. Nach etwa 10 Minuten wurde das Ventil V8 geschlossen und der Heizlüfter (Fön) und der Ventilator eingeschaltet.

Die Frontplatte der Apparatur wurde befestigt und mithilfe des Temperaturreglers wurde die gewünschte Temperatur eingestellt. Nachdem die Temperatur konstant war, wurde mit R<sub>2</sub> der niedrigste Feeddruck eingestellt. Sobald die Mass – Flow – Controller – Anzeige konstant war, wurden die Werte für Flow, Feeddruck, Permeatdruck und Temperatur notiert.

Die Feeddrücke wurden schrittweise erhöht und sobald die Werte für Temperatur, Druck und Flow konstant waren, wurde sie aufgezeichnet. Nachdem alle Druckniveaus bei einer Temperatur gemessen worden waren, wurde die Temperatur erhöht.

Der niedrigste Feeddruck wurde eingestellt. Es wurde wie bereits beschrieben, alle Druckniveaus bei einer Temperatur gemessen und anschließend die Temperatur erhöht.

Nach Beendigung der Messserie wurde die Apparatur durch Abnahme der Frontplatte gekühlt und die Apparatur wurde anstatt mit Sauerstoff nun mit Stickstoff gespült. Die Messung wurde wie oben beschrieben durchgeführt.



### 3. Messwerte und Auswertung

Temperatur und Feeddruck waren vorgegeben. Der Druck auf Seite des Permeats und der Permeat Massflow wurden gemessen.

Da das Manometer für den Permeatdruck auch ohne angelegten Druck 25mbar anzeigte, wurden alle Messwerte um diesen Wert nach unten abgeändert. Ebenso zeigte die Massflow Einrichtung im undurchflossenen Zustand einen Strom von -0,2 % an. Die Werte wurden dementsprechend korrigiert.

Die Volumenstrommesswerte wurden in % angegeben. Hierbei bedeutet:

100% = 200 NmL/min N<sub>2</sub>

Faktor O<sub>2</sub>: 0,99

#### Sauerstoff

Temperatur [°C]	p (Feed) [bar]	p(Permeat) [mbar]	Permeatstrom [%]
25	0,7	13	12,9
	1,6	47	31,1
	2,5	103	49,8
	3,4	175	67,8
32	0,7	15	14,7
	1,6	55	34,1
	2,5	123	54,5
	3,4	207	74,3
39	0,7	16	16,2
	1,6	63	36,7
	2,5	137	58,1
	3,4	236	79,4

#### Stickstoff

Temperatur [°C]	p (Feed) [bar]	p(Permeat) [mbar]	Permeatstrom [%]
25	0,7	3	2,9
	1,6	4	6,5
	2,5	7	10,4
	3,4	13	14,3
32	0,7	2	3,1
	1,6	5	7,2
	2,5	8	11,5
	3,4	15	15,9
39	0,7	2	3,5
	1,6	5	7,8
	2,5	8	12,9
	3,4	16	17,8

### Spezifische transmembrane Fluss

Zuerst wurde der transmembrane Fluss  $J_i$  berechnet. Dieser ergibt sich durch Umrechnung der prozentuellen Werte des MFC auf metrische Einheiten. (siehe oben)

Bezieht man  $J_i$  auf die aktive Membranfläche  $A_M$ , so erhält man den spezifischen transmembranen Fluss  $j_i$ .

Die Membranfläche wurde wie folgt berechnet: (= Innenfläche eines Hohlzylinders)

$$A_M = d \cdot \pi \cdot l \cdot n$$

d.....Innendurchmesser der Kapillaren (320  $\mu\text{m}$ )

l.....Aktive Faserlänge (0,36 m)

n.....Anzahl der Kapillaren (40 Stück)

$$A_M = 0,014476 \text{ m}^2$$

Somit erhält man die Werte für den spezifischen transmembranen Fluss indem man  $J_i$  durch  $A_M$  dividiert.

### Permeabilität

Folgender Zusammenhang gilt für die Permeabilität  $P_i(T)$ :

$$P_i(T) = \frac{J_i \cdot \delta}{A_M \cdot (p_{i,F} - p_{i,P})} = \frac{j_i \cdot \delta}{\Delta p}$$

$P_i(T)$ ..... Permeabilität [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ]

$\delta$ ..... mittlere Dicke der selektiven Schicht: 0,25  $\mu\text{m}$

$J_i$ ..... transmembraner Fluss [ $\text{Nm}^3/\text{s}$ ]

$j_i$ ..... spezifischer transmembraner Fluss [ $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]

$A_M$ ..... Membranfläche [ $\text{m}^2$ ]

$p_{i,F}$ ..... Feeddruck [Pa]

$p_{i,P}$ ..... Permeatdruck [Pa]

Um die Permeabilität in handlichen Zahlen angeben zu können, wird sie von SI-Einheiten in die Dimension [barrer] umgewandelt:

$$1 \text{ barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$$

mit STP: 0° C, 101325 Pa

Als Umrechnungsfaktor von [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ] zu [barrer] erhält man:

$$[\text{barrer}] = \frac{\text{Messwert}[\text{SI} - \text{Einheiten}] \cdot 10^{10} \cdot 10^6 \cdot 100}{10000 \cdot \left( \frac{76}{101325} \right)}$$

$$[\text{barrer}] = 1,333 \cdot 10^{17} * [\text{Nm}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$$

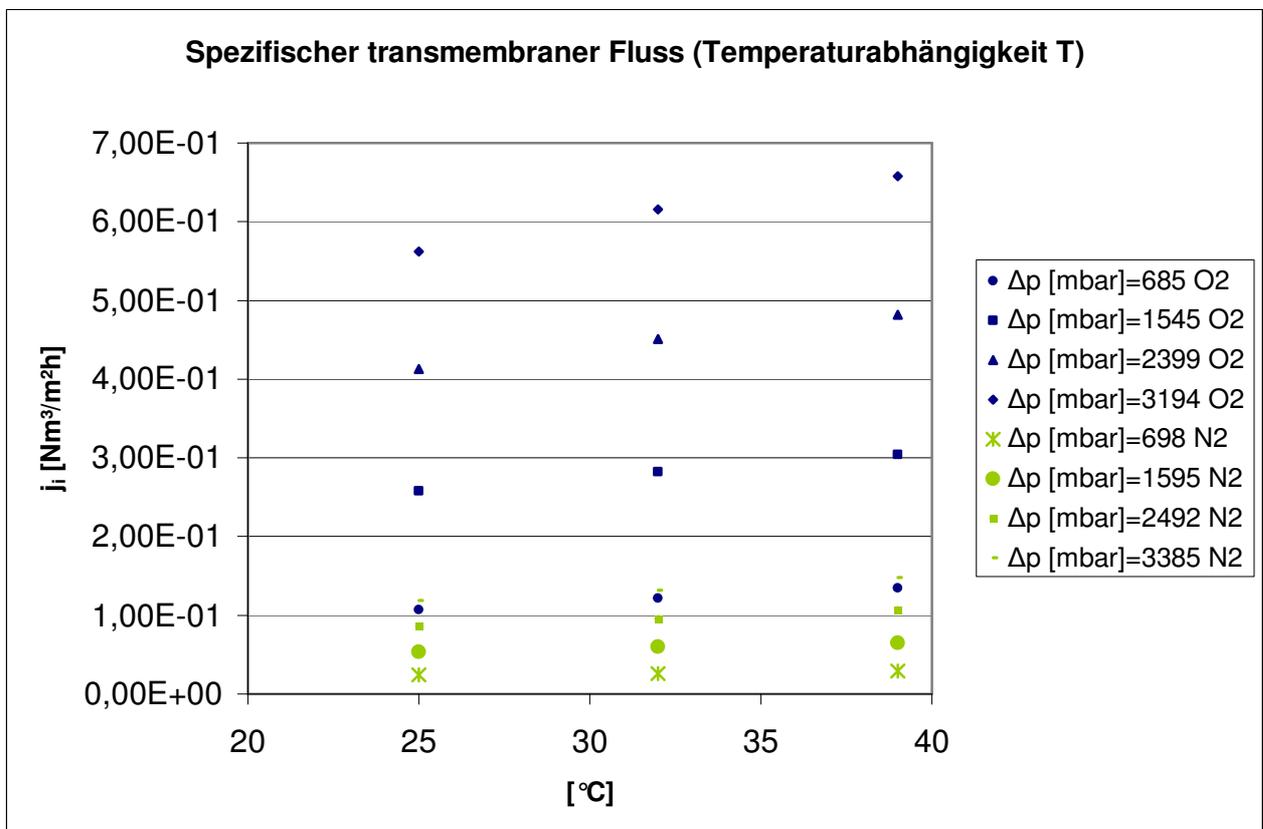
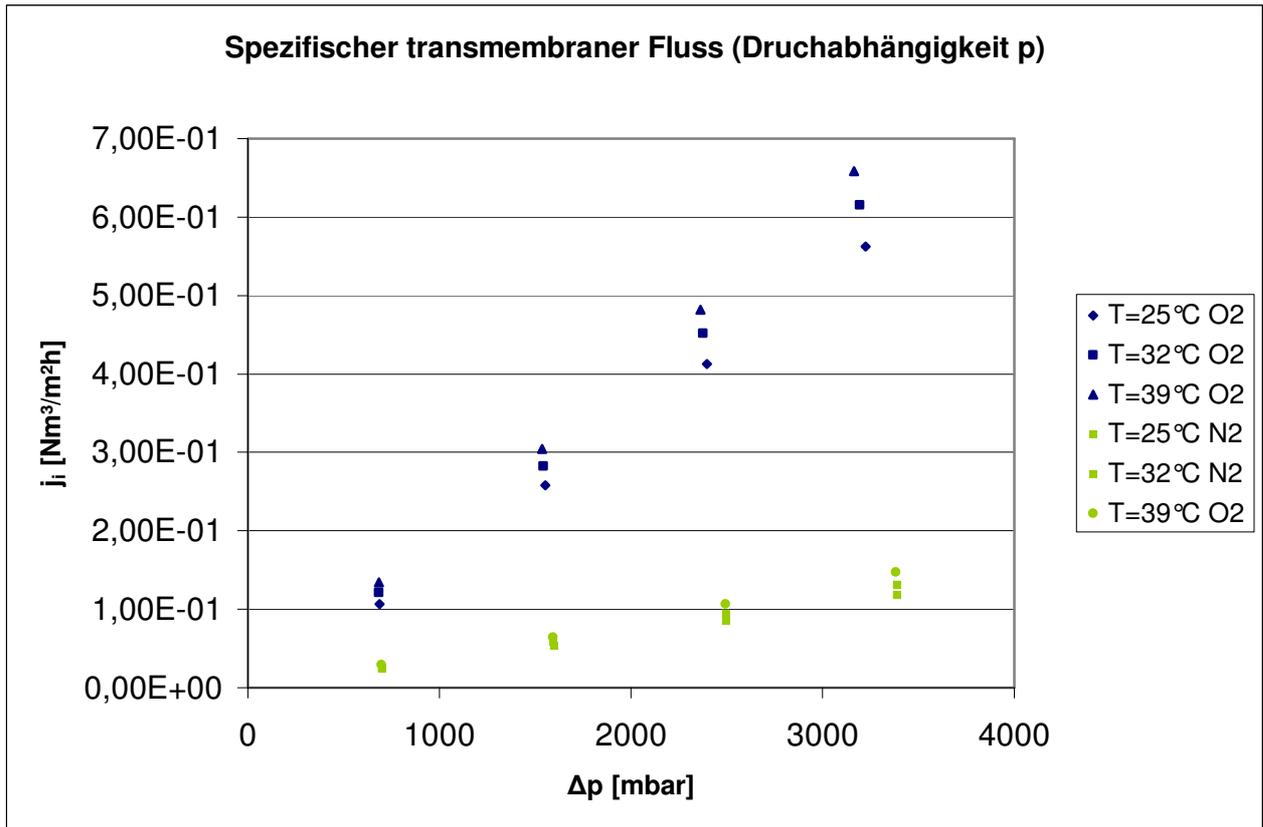
In den folgenden Tabellen sind die so errechneten Werte ausgewiesen:

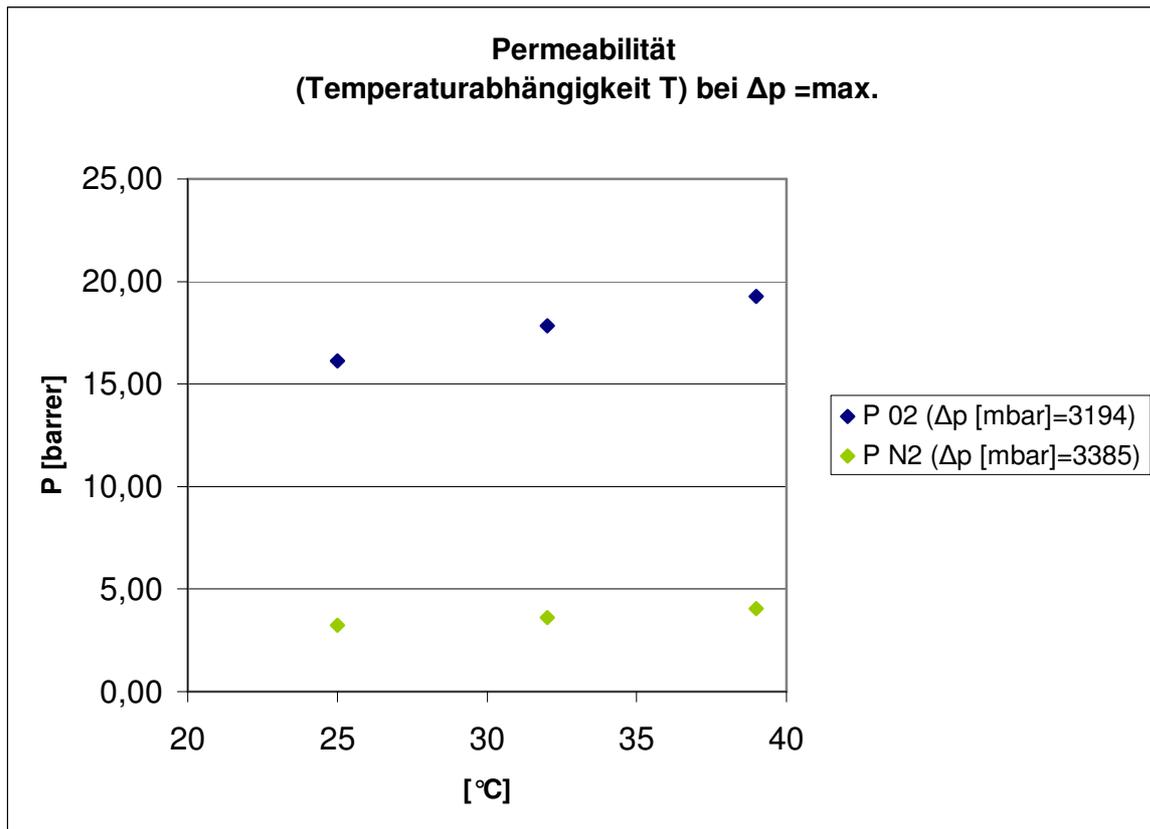
**Sauerstoff**

Temperatur [°C]	p (Feed) [bar]	Transmembraner Fluss [Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]	Spezifischer Fluss [Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]	Permeabilität [Nm <sup>3</sup> m/(m <sup>2</sup> s Pa)]	Permeabilität [barrer]
25	0,7	1,54E-03	1,07E-01	1,08E-16	14,38
	1,6	3,73E-03	2,58E-01	1,15E-16	15,36
	2,5	5,98E-03	4,13E-01	1,20E-16	15,94
	3,4	8,14E-03	5,62E-01	1,21E-16	16,14
32	0,7	1,76E-03	1,21E-01	1,23E-16	16,42
	1,6	4,09E-03	2,82E-01	1,27E-16	16,92
	2,5	6,53E-03	4,51E-01	1,32E-16	17,58
	3,4	8,91E-03	6,15E-01	1,34E-16	17,85
39	0,7	1,95E-03	1,35E-01	1,37E-16	18,22
	1,6	4,41E-03	3,04E-01	1,38E-16	18,34
	2,5	6,97E-03	4,82E-01	1,42E-16	18,87
	3,4	9,53E-03	6,58E-01	1,44E-16	19,26

**Stickstoff**

Temperatur [°C]	p (Feed) [bar]	Transmembraner Fluss [Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]	Spezifischer Fluss [Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]	Permeabilität [Nm <sup>3</sup> m/(m <sup>2</sup> s Pa)]	Permeabilität [barrer]
25	0,7	3,48E-04	2,40E-02	2,40E-17	3,19
	1,6	7,80E-04	5,39E-02	2,34E-17	3,13
	2,5	1,25E-03	8,62E-02	2,40E-17	3,20
	3,4	1,72E-03	1,19E-01	2,43E-17	3,24
32	0,7	3,72E-04	2,57E-02	2,56E-17	3,41
	1,6	8,64E-04	5,97E-02	2,60E-17	3,46
	2,5	1,38E-03	9,53E-02	2,66E-17	3,54
	3,4	1,91E-03	1,32E-01	2,70E-17	3,60
39	0,7	4,20E-04	2,90E-02	2,89E-17	3,85
	1,6	9,36E-04	6,47E-02	2,82E-17	3,75
	2,5	1,55E-03	1,07E-01	2,98E-17	3,97
	3,4	2,14E-03	1,48E-01	3,03E-17	4,04



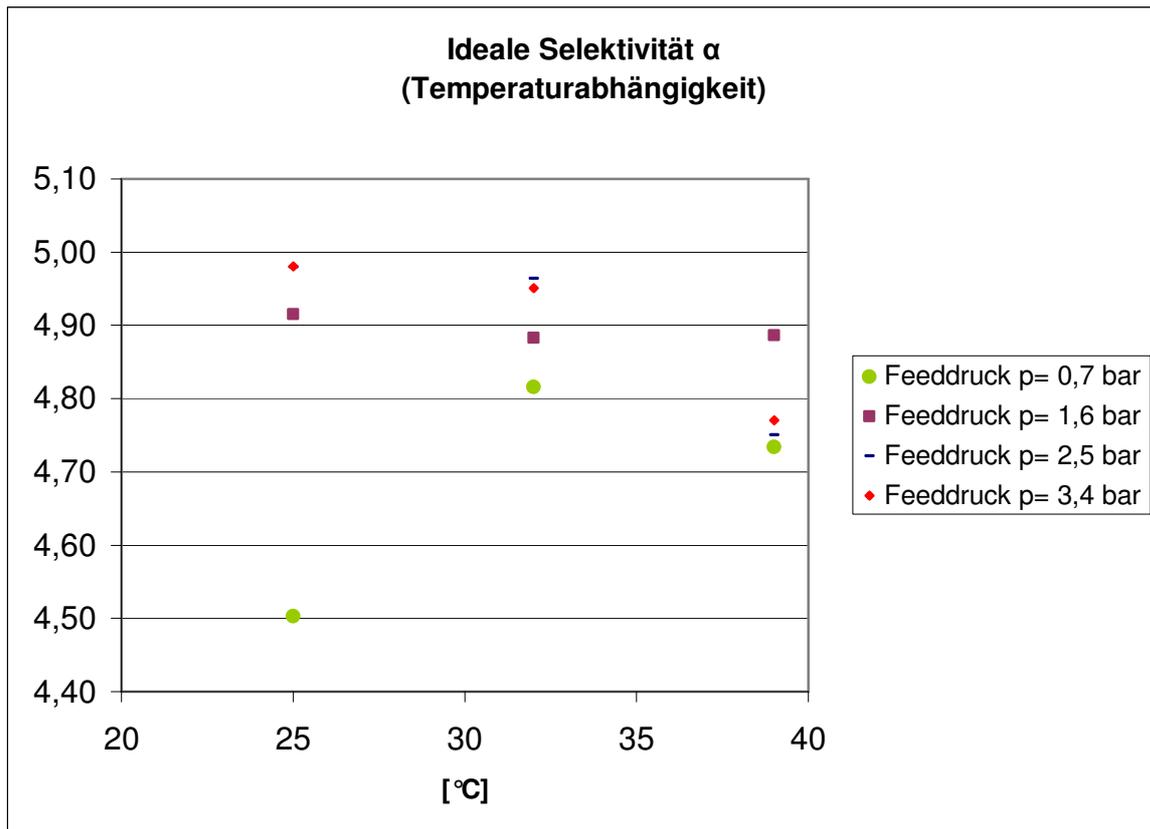


**Ideale Selektivität**

Die ideale Selektivität errechnet sich aus dem Quotienten der Permeabilität der leichter durch die Membran durchtretenden Komponente (Sauerstoff) und der Permeabilität der schwerer durchtretenden Komponente (Stickstoff):

$$\alpha_{id,ij}(T) = \frac{P_i(T)}{P_j(T)}$$

T [°C]	Feeddruck [bar]	P(T) für N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> *m/(m <sup>2</sup> *s*Pa)]	P(T) für O <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> *m/(m <sup>2</sup> *s*Pa)]	$\alpha$ ideal
25	0,7	2,40E-17	1,08E-16	4,50
	1,6	2,34E-17	1,15E-16	4,91
	2,5	2,40E-17	1,20E-16	4,98
	3,4	2,43E-17	1,21E-16	4,98
32	0,7	2,56E-17	1,23E-16	4,82
	1,6	2,60E-17	1,27E-16	4,88
	2,5	2,66E-17	1,32E-16	4,96
	3,4	2,70E-17	1,34E-16	4,95
39	0,7	2,89E-17	1,37E-16	4,73
	1,6	2,82E-17	1,38E-16	4,89
	2,5	2,98E-17	1,42E-16	4,75
	3,4	3,03E-17	1,44E-16	4,77



### Interpretation

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur die Selektivität der Membran abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Temperatur die Permeabilität für  $N_2$  relativ betrachtet stärker zunimmt (16,7%) als jene von  $O_2$  (13,5%). Thermodynamisch wäre diese Tatsache auch gut zu verstehen, da mit steigender Temperatur auch die Entropie zunimmt. Es kommt also zu einer größeren Unordnung, was zu Kosten der Reinheit - Selektivität – geht.

Mit zunehmendem Feeddruck steigt die Selektivität an. Ein höherer Druck bedeutet eine größere Anzahl an Teilchen in der Gasphase. Da  $O_2$  besser mit der Membran in Wechselwirkung tritt, bedeutet dies, dass mit zunehmender Teilchenzahl vor der Membran auch die Anzahl der durchgehenden ansteigt. Im Gegensatz dazu verhält sich  $N_2$  eher inert zur Membran und eine Erhöhung der Teilchenanzahl vor der Membran bewirkt nur einen geringen Anstieg der Permeabilität, was eine Erhöhung der Selektivität der Membran zur Folge hat.

Das heißt, dass Sauerstoff und Stickstoff mit dieser Membran am besten bei hohem Druck und niedriger Temperatur getrennt werden können.

Zwei Messwerte fallen aus dem generellen Trend heraus (1.Pkt 0,7bar; 3.Pkt 1,6bar). Hier handelt es sich offensichtlich um einen Messfehler. Dieser kommt durch die Messungenauigkeit der Druckdifferenzmessung zustande. (siehe Fehlerbetrachtung)

### Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

Die Temperaturabhängigkeit wurde mittels des Arrhenius-Ansatzes berechnet:

$$P_i = P_{i0} \cdot e^{\frac{-\Delta E_i}{R \cdot T}}$$

Um einen linearen Zusammenhang zu bekommen wurde gemäß der logarithmierten Form

$$\ln P_i = \ln P_{i0} - \frac{\Delta E_i}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

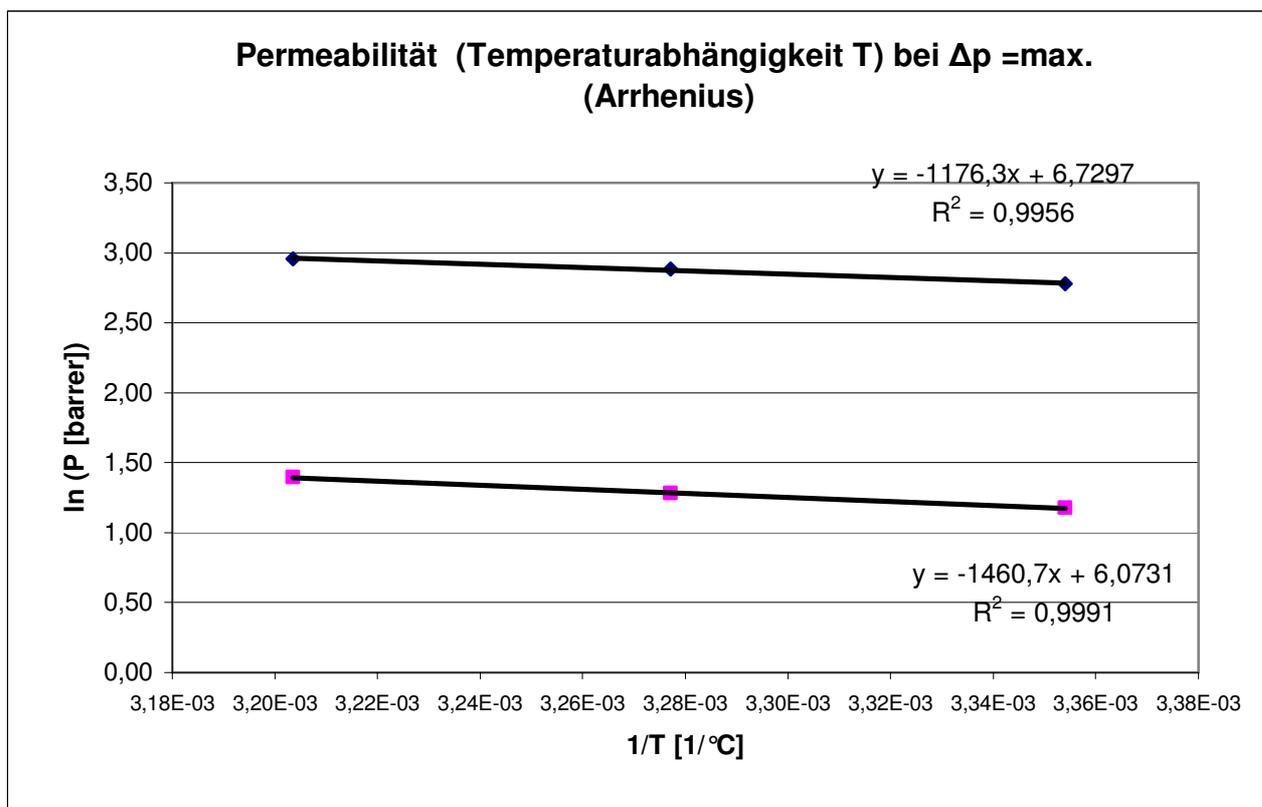
die logarithmierte Permeabilität für beide Gase gegen  $1/T$  aufgetragen. Dazu wurden (laut Angabe) die Werte für den Druck von 3,4 bar verwendet.

Die zugehörige Wertetabelle beinhaltet folgende Daten:

Sauerstoff		Stickstoff	
ln(P[barrer])	1/T [1/K]	ln(P[barrer])	1/T [1/K]
2,78	3,35E-03	1,18	3,35E-03
2,88	3,28E-03	1,28	3,28E-03
2,96	3,20E-03	1,40	3,20E-03

	d	k	$\Delta E$ [J]	Po [barrer]
Sauerstoff	6,73	-1176,25	9779,36	836,88
Stickstoff	6,07	-1460,74	12144,58	434,03



### Interpretation

Der Zusammenhang zwischen  $1/T$  und  $\ln(P_i)$  ist linear, was aus der Lage der Punkte (Bestimmtheitsmaß nahezu 1) gut zu erkennen ist. Es ist daher zulässig die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius zu beschreiben. Der Transport durch die Membran erfordert eine zu leistende Aktivierungsenergie ( $\Delta E \geq 0$ ). Sauerstoff weist eine geringere Aktivierungsenergie auf als der Stickstoff, dadurch ist der bessere Durchgang von  $O_2$  durch die Membran erklärbar.

Die Proportionalitätskonstante  $P_{i,0}$ , die der Permeabilität für  $T$  gegen  $\infty$  entspricht, ist für Sauerstoff ca. 2 mal so groß wie für Stickstoff. Das heißt die ideale Selektivität nimmt zwischen diesen beiden Stoffen mit steigender Temperatur ab und nähert sich bei unendlicher Temperatur einem Wert von  $\alpha_{\infty,3,4\text{bar}}=1,93$  an.

### Fehlerbetrachtung:

- Temperatur: Skala 2 °C, Abschätzung 1°C möglich
- Feeddruck: Skala 0,1 bar, Abschätzung 0,05 bar möglich

- Permeatdruck: Skala 10 mbar, Abschätzung auf 1 mbar möglich, Gerät zeigte 25mbar ohne angelegten Druck an. Die gemessenen Werte wurden daher um diesen Wert korrigiert. Es muss aber von einem größeren Messfehler im niedrigen Druckbereich ausgegangen werden. ( $\pm 5$  mbar) Dies hat vor allem einen Einfluss auf die Ergebnisse der Permeabilität des Stickstoffs und der idealen Selektivität.
- Massflow: digitale Anzeige auf 0,1% genau, der Wert für Sauerstoff wurde mit dem Korrekturfaktor 0,99 multipliziert (MFC war auf Stickstoff kalibriert)

### Druckmessung:

Aus der Druckmessung resultiert sicher der größte Fehler für die Berechnungen. Da die Druckdifferenz für Berechnung der Permeabilität ausschlaggebend war und diese zwar in mbar auf Permeatseite ablesbar jedoch nur in bar auf Feedseite einstellbar. Zwar konnten die Druckwerte gut reproduzierbar eingestellt werden (Abweichung  $< 0,05$  bar), dadurch sind die erhaltenen Druckdifferenzen gut untereinander vergleichbar. Die Abweichung zu den absoluten (realen) Druckwerten kann aber bis zu 15% betragen. Die absoluten Werte aus diesem Versuch sind daher nur schwer mit anderen Versuchsdaten (andere Apparaturen) vergleichbar.

Hinzu kommt ein Fehler im Permeat-Manometer. Auch bei entlüfteter Apparatur zeigte dies wie oben erwähnt einen Druck von 25 mbar an. Es wurde angenommen, dass es sich dabei um eine Verschiebung des Nullpunkts handelte. Daher wurden alle entsprechenden Messwerte um diesen Wert korrigiert. Es könnte sich dabei aber auch um einen verspäteten Zeigerausschlag handeln. In diesem Fall wäre der Fehler aber schwer abzuschätzen.

### Temperaturmessung:

Mithilfe des in die Apparatur integrierten Thermometers konnte die Temperatur des Gasstroms vor der Membranzelle während des Versuchs gemessen werden. Die Skala war in  $2^\circ\text{C}$  Schritten aufgetragen. Die absolute Temperatur konnte damit auf  $1^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden. Die eingestellte konstante Temperatur konnte somit aber in einem Bereich von  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  variieren. Dieser Temperaturmessfehler ist aber im Vergleich zum Druckmessfehler sehr gering.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Die dargestellte Abhängigkeit des transmembranen Flusses von der Temperatur und dem Druck haben nahezu linearen Charakter. Im Fall der Druckabhängigkeit ist dieser Zusammenhang leicht verständlich, da mit der Formel für den transmembranen Fluss:

$$j_i = \frac{P_i(T)}{\delta} \cdot A_m \cdot (\Delta p)$$

bei konstanter Temperatur (somit konstante Permeabilität) eine lineare Druckabhängigkeit beschrieben werden kann.

Im Fall der Temperaturabhängigkeit ist die Linearität nicht so zu erwarten, da die Permeabilität, falls man deren Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius beschreibt, einen exponentiellen Verlauf mit der Temperatur beschreibt:

$$j_i = \frac{P_{i0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{\delta} \cdot A_m \cdot (\Delta p)$$

Um diesen Zusammenhang deutlich zu machen, müsste aber ein größerer Temperaturbereich beobachtet werden.

Interessant ist der deutlich höhere Anstieg des transmembranen Flusses mit steigendem Druck beim Sauerstoff gegenüber dem Stickstoff. Dies ist auf die höhere Stoßrate der Gasmoleküle mit der Membran zurückzuführen: der besser lösliche Sauerstoff hat so öfter die Möglichkeit von der Membran aufgenommen zu werden.

Der Anstieg der Permeabilität mit der Temperatur ist auch nicht weiter verwunderlich, da mit der Temperatur auch die Löslichkeit der Gase in der Membran zunimmt. Da dieser Effekt aber auf beide Gase zutrifft, leidet in Folge darunter die ideale Selektivität, da vergleichsweise mehr Stickstoff in der Membran gelöst wird. Die ideale Selektivität steigt aber mit höherem Druck. Somit wäre ein Maximum der idealen Selektivität für dieses Gasgemisch bei hohem Druck aber niedriger Temperatur zu erwarten. (siehe auch Interpretation zu dem Diagramm „Ideale Selektivität“)