# Gezielte Einstellung von Porengrößen in anorganischen Membranen

### genehmigte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften - Dr. rer. nat. -

vorgelegt der Fakultät für Naturwissenschaften Department Chemie der Universität Paderborn

von
Diplom-Chemiker
HENDRIK REIMANN
aus Minden

Paderborn, April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis April 2003 im Fachgebiet für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik im Department Chemie der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften - Department Chemie Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. M. H. Pahl

Universität Paderborn Fakultät für Maschinenbau Mechanische Verfahrenstechnik

Datum der Abgabe: 23. April 2003 Datum der mündlichen Prüfung: 16. Mai 2003 Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke möchte ich für die interessante Themenstellung, die bei der Bearbeitung gewährten Freiräume sowie seiner fachliche und persönliche Betreuung danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Manfred H. Pahl danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Frank Reineke danke ich für seine Ratschläge und für seine motivierenden Art, die mir durch turbulente Zeiten geholfen hat.

Frau Clarissa Abetz und Herrn Dipl.-Chem. Frank Schubert danke ich für die Unterstützung bei den externen Messungen.

Frau Prof. Dr. Birgit Drießen-Hölscher, Dr. Christian Henning, Dr. Hubert Stenner und Dr. Nick Benes danke ich für die kompetente Hilfestellung bei analytischen Problemen.

Meiner Mutter Marlis Reimann, meiner Lebenspartnerin Ann Seidel, Sabine und Alexander Dyck, Thorsten Bruß, Michael Motzigemba und Ralf Loschek danke ich für die vielen inspirierenden Gespräche, Diskussionen, wertvolle Tips und Korrekturlesen.

Abschließend danke ich allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern und Freunden, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	g S	1		
	1.1 Industrielle Bedeutung der Membran					
	1.2	Ziel der Arbeit				
2	Theorie					
	2.1	Memb	oranen	Sisen Membranen       8         sphasenabscheidung       9         sphaseninfiltration       9		
2.2 Modifikation von porösen Membranen				8		
		2.2.1	Chemische Gasphasenabscheidung	9		
		2.2.2	Chemische Gasphaseninfiltration	9		
		2.2.3	Beschichtungsverfahren und Pyrolyse	13		
	2.3	Charakterisierung von porösen Membranen				
		2.3.1	Thermoporosimetrie	15		
		2.3.2	Permporosimetrie	18		
		2.3.3	Elektronenmikroskopie	22		
	2.4	2.4 Trennmechanismen in porösen Membranen				
		2.4.1	Molekularsiebe	24		
		2.4.2	Oberflächenselektive Adsorption	24		
		2.4.3	Knudsen-Diffusion	25		
		2.4.4	Oberflächendiffusion	25		
	2.5	Model	llansatz für den Transport von Gasen in porösen Membranen	26		
		2.5.1	Volumenstrom durch die Gasphase der Poren	27		

INHALTSVERZEICHNIS						
		2.5.2	Konvektiver Transport	28		
		2.5.3	Oberflächendiffusion in Poren	29		
		2.5.4	Gesamtflux	30		
3	Ver	suchsa	ufbau und Versuchsdurchführung	31		
	3.1	Chara	kterisierung	31		
		3.1.1	Thermoporosimetrie	31		
		3.1.2	Permporosimetrie	32		
		3.1.3	Rasterelektronenmikroskop REM	37		
		3.1.4	Permeabilitätsmessung - Druckanstiegsmessung	37		
	3.2	Darste	ellung von Kohlenstoffmembranen	40		
		3.2.1	Ausgangsmaterialien	40		
	3.3	Darstellung von symmetrischen Kohlenstoffmembranträgern				
		3.3.1	Ausgangsmaterialien	42		
		3.3.2	Pyrolyseapparatur und Versuchsvorschrift	42		
	3.4	Darste	ellung von asymmetrischen Kohlenstoffmembranträgern	43		
		3.4.1	Ausgangsmaterialien	43		
		3.4.2	Probenpräparation	44		
		3.4.3	Gasphaseninfiltration	45		
		3.4.4	Pyrolyseapparatur und Versuchsvorschrift	46		
4	Erg	rgebnisse				
	4.1	Vergleich der Charakterisierungsverfahren				

$\mathbf{A}$	Not	ation		96
5	Zus	ammer	nfassung und Ausblick	81
		4.4.3	Gleichzeitige Knudsen- und Oberflächendiffusion	79
		4.4.2	Gleichzeitige Knudsen-Diffusion und konvektiver Fluss in porösen Membranen	78
		4.4.1	Knudsen-Diffusion in porösen Membranen	77
	4.4		ennung mit Kohlenstoffmembranen	74
	4.4	4.3.2	Asymmetrische Trägermaterialien	74
		4.3.1	Symmetrische Trägermaterialien	71
	4.3		nstoffmembranträger	71
	4.0	4.2.3	Kontrollierte Reduktion der Porendurchmesser	66
		4.2.2	Einfluss der Polyaromaten	64
		4.2.1	Kinetik der PyC-Abscheidung	58
	4.2		llung von Kohlenstoffmembranen durch Gasphaseninfiltration	
		4.1.5	Vergleich Permporosimetrie - REM	55
		4.1.4	Vergleich der Permporosimetrievarianten	53
		4.1.3	Vergleich Thermoporosimetrie - Permporosimetrie	53
		4.1.2	Reproduzierbarkeit der Permporosimetriemessungen	50
		4.1.1	Reproduzierbarkeit der Thermoporosimetriemessungen $$ .	48
IN	HAL'	ΓSVER	ZEICHNIS	III

1 EINLEITUNG 1

# 1 Einleitung

Die Entwicklung von porösen anorganischen Membranen geht auf die Jahre vor 1945 zurück, lange vor der Entwicklung der heutigen synthetischen organischen Membranen. Die ersten porösen anorganischen Membranen dienten zur Trennung von Uranisotopen und wurden daher hauptsächlich für nukleare und militärische Zwecke eingesetzt [1]. Die nicht-nukleare Verwendung von anorganischen Membranen begann Anfang 1980 mit der Membran Membralox, hergestellt durch Ceraver (heute SCT), der Carbosep Membran, entwickelt von SFEC (heute TECHSEP), und Ceraflow Membran von Norton (heute ebenfalls SCT) [2]. Das Potenzial von anorganischen Membranen wurde bei weitem nicht erkannt, bis hochleistungsfähige poröse Keramikmembranen großtechnisch für industrielle Zwecke hergestellt wurden [3]. Heutzutage werden diese Membranen für zivile energierelevante Anwendungen eingesetzt.

# 1.1 Industrielle Bedeutung der Membran

Anorganische Membranen finden seit einigen Jahren eine breite Anwendung in der Chemischen-, Lebensmittel-, Biotechnologie-, Petro-, Pharmaindustrie sowie im Umweltschutz [4]. Kohlenstoffmembranen und kohlenstoffbeschichtete Membranen, die ebenfalls zu den anorganischen Membranen zählen, bestehen aus einem Träger und einer dünnen Trennschicht aus Kohlenstoff, der die Oberfläche dieses Trägers bedeckt. Das Trägermaterial kann aus Aluminiumoxid oder aus Kohlenstoff selbst bestehen. Kohlenstoffmembrane bzw. Kohlenstoffmolsiebe spielen heute eine wichtige Rolle auf dem Gebiet der Gastrennung und sind wichtige Werkzeuge zur Wasseraufbereitung. Zahlreiche europäische, amerikanische und japanische Forscher und Unternehmen konkurrieren in der Entwicklung hochleistungsfähiger anorganischer Membranen.

Das größte und wichtigste Anwendungsfeld von Kohlenstoffmolsieben ist die Gewinnung von hochreinem, preiswerten Stickstoff aus Luft [5]-[10]. Weitere Anwendungsfelder sind die Abtrennung von  $H_2$  aus Synthesegas und die Reinigung von Methan [11], [12]. Ebenfalls werden Kohlenstoffmembranen zur Wiedergewin-

1 EINLEITUNG 2

nung von wertvollen Chemikalien aus Raffinerieabgasen genutzt [13]. Kohlenstoffmembranen sind im Weiteren viel versprechende Kandidaten zur Trennung von Alkan/Alken-Gemischen insbesondere Propan/Propen. Der Trennung von leichten Alkan/Alken-Gemischen kommt eine Schlüsseltechnology in der Petrochemie zu. Weitere potentielle Anwendungen sind Trennprozesse bei der Abwasserbehandlung z.B. Belebtschlammabtrennung [14], Emulsionentrennung [15] und die Separation von Biomasse [16], [17].

Die ersten Arbeiten über Kohlenstoffmembranen zur Gastrennung gehen auf Ash zurück. Er komprimierte in den frühen 70ern nicht porösen Graphit zu sogenannten Kohlenstoffmembranen [18]. Das Interesse an der Entwicklung von Kohlenstoffmembranen wuchs jedoch erst nachdem Koresh und Soffer 1980 [19]-[21] erfolgreich fehlstellenfreie Molsieb-Hohlfaser-Membranen durch Pyrolyse von Zellulosehohlfasern hergestellt hatten. Seit diesem Zeitpunkt sind zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet entstanden [22]-[26]. Es gibt inzwischen vielfältige Methoden Kohlenstoffmembranen im Labormassstab herzustellen, wie Dip-, Spin- oder Spraycoating von Harzen oder Duroplasten mit anschließender Pyrolyse. Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) von Kohlenwasserstoffen wie Methan, Propen oder Benzol auf porösen Trägermaterialien stellen einen alternativen Syntheseweg für Kohlenstoffmembranen dar. Die CVD-Technik ist eine Schlüsseltechnologie in der Fabrikation von Halbleitern, optoelektronischen Bauteilen und optischen Filtern. CVD kann aber auch zur Modifizierung von Membranen bzw. deren Porengrößen genutzt werden. Der CVD-Prozess gestattet ein kontrolliertes Abscheiden von Substanzen und eröffnet die Möglichkeit der Einstellung der Porengröße großer Membranflächen.

#### 1.2 Ziel der Arbeit

Das Verfahren der Kohlenstoffabscheidung auf und in porösen Membranen bedarf auch heute noch der Weiterentwicklung. Hierzu sind entsprechende leistungsfähige Messverfahren erforderlich, die eine exakte Bestimmung der strukturellen Parameter erlauben. Bisher durchgeführte Arbeiten [27] in diesem Bereich verzichten auf die Bestimmung struktureller Parameter und damit auf die genauere Charakterisierung der Membranen.

1 EINLEITUNG 3

Motivation dieser Arbeit ist es, ein Messverfahren und einen Abscheideprozess bereitzustellen, mit dem es möglich ist, Mikro- und Mesoporen poröser Membranen gezielt und kontrolliert einzustellen und zu vermessen. Ziel ist es, maßgeschneiderte Kohlenstoffmembranen zur Wasseraufbereitung und Gastrennung zur Verfügung zu stellen. Für die Prozessoptimierung ist es erforderlich, geeignete Trägermaterialien zu finden, den Einfluss der unterschiedlichen Prozessparameter zu untersuchen und die Beschichtungsergebnisse durch geeignete Messverfahren zu dokumentieren. Es sollen dazu kommerziel erhältliche keramische Ultrafiltrations-Membranen und eigenproduzierte Kohlenstoffträger eingesetzt. Thermoporosimetrie, Permporosimetrie und graphische Auswertungen von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sollen zur Charakterisierung der Membranen verwendet. Die erhaltenen Membranen werden auf ihre Trenneigenschaften untersucht. Aus den Messdaten soll ermittelt werden, welche Transportmechanismen in den vorliegenden porösen Membranen dominieren.

# 2 Theorie

#### 2.1 Membranen

Membranen sind semi-permeable selektive Barrieren zwischen verschiedenen Phasen unterschiedlicher Konzentration. Die Phasen befinden sich dabei nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die eigentliche Trennleistung einer Membran wird durch die unterschiedlich große Beeinflussung der Bewegung der zu transportierenden Spezies in und an der Membran hervorgerufen, so dass eine oder mehrere Spezies einen erleichterten Stofftransport widerfahren, während andere nahezu komplett zurückgehalten werden. Abbildung 2.1 zeigt schematisch das eigentliche Geschehen an der Membran.

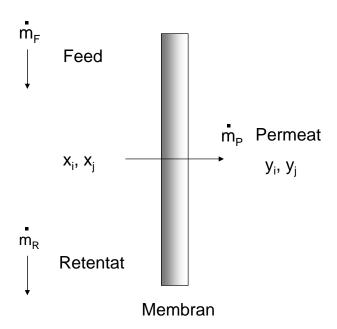


Abbildung 2.1: Schema einer Membrantrennung

 $x_i$ ,  $x_j$ ,  $y_i$  und  $y_j$  geben die Molenbrüche der Komponenten i und j im Feed und im Permeat an. Die treibende Kraft bei diesem Transport ist die Differenz der chemischen Potenziale zwischen den Phasen zu beiden Seiten der Membran, hier

exemplarisch für die Gaspermeation einer beliebigen Komponente i gezeigt:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{p_{iF}}{p_{iP}} = RT \ln \frac{p_F x_i}{p_P y_i}.$$
 (2.1)

 $\Delta \mu_i$  ist die Differenz der chemischen Potenziale der Komponente i, T die Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante,  $p_F$  und  $p_P$  der Druck auf der Feed bzw. auf der Permeatseite.

Die Selektivität  $S_{ij}$  der Membran ist allgemein über die Zusammensetzung des Produktes und der Ausgangsmischung definiert

$$S_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}. (2.2)$$

Bei der Gastrennung wird die Selektivität der Membran als Quotient der Permeabilitäten J der Einzelgase i und j angegeben

$$S_{ij} = \frac{J_i}{J_j}. (2.3)$$

Membranen können nach ihrer Struktur, ihren Werkstoffen oder nach ihrer Trenntechnik eingeteilt werden. Rautenbach [28] teilt die Membranen wie in Abbildung 2.2 dargestellt ein.

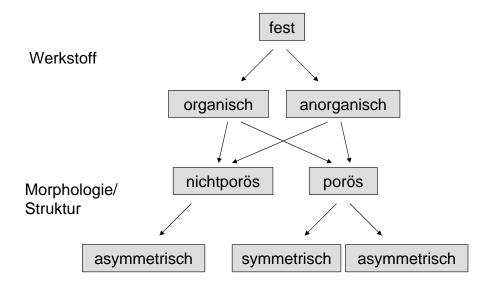


Abbildung 2.2: Klassifizierung von Membranen

Feste Membranen teilt man nach ihren Werkstoffen in organische und anorganische Membranen ein. Organische Membranen haben den besonderen Vorteil der geringeren Herstellkosten [28]. Sie können jedoch nicht bei höheren Temperaturen oder in chemisch aggressiven Medien eingesetzt werden. Hier liegt der Vorteil und das Anwendungsgebiet der anorganischen Membranen. Diese können als dichte oder poröse Medien hergestellt werden. Dichte keramische Membranen können z.B. aus ionenleitenden Perowskitmaterialien bestehen. Solche Membranen werden zur Gewinnung von reinem Sauerstoff eingesetzt [29]. Die Einteilung von Poröse anorganische Membranen erfolgt allgemein nach ihren Werkstoffen:

- Metallmembranen,
- Glasmembranen,
- Kohlenstoffmembranen,
- Keramikmembranen.

Die porösen Membranen teilt man wiederum in makroporös, mesoporös und mikroporös ein. *Dubinin* [30] schlug die Definition dreier Klassen von Porengrößen, gemäß der Durchschnittsgröße der Poren vor:

• Makroporen : größer als 50 nm

• Mesoporen : zwischen 50 und 2 nm

• Mikroporen : kleiner als 2 nm

Das Elegante an der Definition von *Dubinin* ist, dass diese Porengrößenklassen untereinander völlig andere Adsorptionseigenschaften gegenüber Gasen zeigen [31]. Membranen lassen sich auch nach ihrer Struktur und Morphologie eingeteilen, in symmetrische oder asymmetrische Membranen, d.h. mit gleichen oder veränderlichen Eigenschaften (z.B. der Porengöße) über die Membrandicke. Dies ist eine sehr anschauliche Einteilung, weil die Membranstruktur den Trennmechanismus und daraus die Anwendung bestimmt.

Den Durchbruch bei der industriellen Anwendung erreichten erst die asymmetrischen Membranen. Hsieh liefert einen technischen Überblick über diese Membranen [3]. Die Membranen bestehen aus einer dünnen Deckschicht, die im Weiteren aktiven Schicht genannt wir, von 0,1 bis 0,5  $\mu$ m, gestützt von einem 50  $\mu$ m bis mehrere Millimeter starken Träger. Der Transportwiderstand liegt nahezu komplett in der aktiven Schicht.

Abbildung 2.3 (B) zeigt dies schematisch. Man unterscheidet folgende Porensysteme in Membranen:

- Aktive Poren die sich von einer Seite der Membran zur anderen Seite mit konstantem Durchmesser erstrecken (A).
- Ein disperses Porensystem mit mehr oder weniger ungleichmäßigen Poren, die von der Teilchengröße abhängig sind (B).

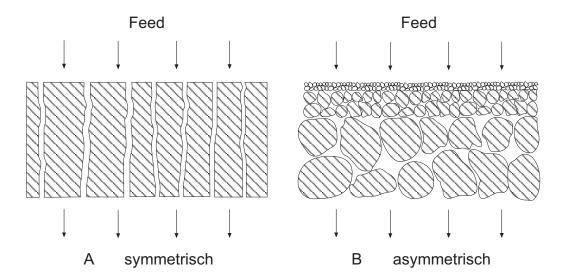


Abbildung 2.3: Skizze verschiedener Membranstrukturen

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Poren- und Membranstruktur: (A) einer homogen ungestützten Membran mit einheitlichen Poren; (B) einer gestützten asymmetrischen Membran mit zusammenhängenden Poren. Das Porensystem (A) tritt z.B. in anodischoxidierten Aluminiumoxidmembranen auf. Membranen mit

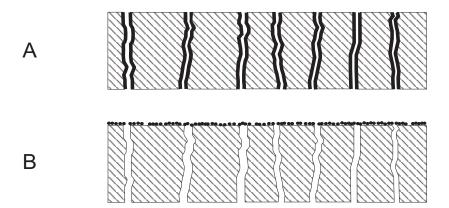
Teilchenpackungen (B) werden durch sogenannte Sol-Gel-Prozesse hergestellt. [32], [33].

# 2.2 Modifikation von porösen Membranen

Das Modifizieren von Membranstrukturen verfolgt zwei Hauptziele Abbildung 2.4:

- Schichtbildung auf der inneren (A) bzw. der äußeren Oberfläche (B) und damit eine Verkleinerung der effektiven Porengröße,
- Änderung der chemischen Eigenschaften der inneren Oberfläche.

In beiden Fällen wird die Wechselwirkung der zu trennenden Spezies im Inneren der Poren mit den Porenwänden vergrößert oder bezüglich der Transport- und Trenneigenschaften geändert (z.B. Oberflächendiffusion). Eine Membranmodifikation erfolgt durch Abscheiden von Material in oder auf dem vorhandenen Porensystem. Als Ausgangssubstanzen können Flüssigkeiten (Imprägnation oder Adsorption) oder auch Gase und Dämpfe (Chemical Vapor Deposition/Infiltration) verwendet werden.

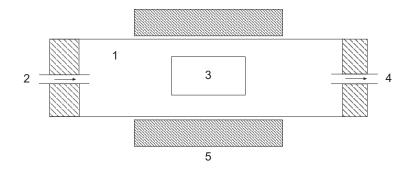


- A gleichmäßige Beschichtung in den Poren durch CVD/CVI
- B Schichtbildung auf der äußeren Oberfläche durch Beschichtung und anschließender Pyrolyse

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung zweier Modifizierungsmethoden

#### 2.2.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) ist ein elegantes Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen und Körpern. Das Prinzip ist in Abbildung 2.5, der schematische Aufbau der Anlage in Abbildung 4.3.1 (siehe Abschnitt 3.4.3) gezeigt. Bei dem Abscheidungsprozess wird der gewünschte Feststoff durch Reaktion von gasförmigen Komponenten erzeugt, die sich als feste Schicht auf dem heißen Trägermaterial in Ofen abgescheiden. In das Reaktionsrohr (1) tritt das Reaktionsgas (2) ein und wird so an das Substrat (3, die Membran, herangeführt, dass es an oder nahe der Oberfläche zur Reaktion, bzw. zur Zersetzung kommt. Das Substrat befindet sich in einer isothermen Zone eines Glühofens (5). Die Reaktionsprodukte schlagen sich als feste Substanz auf der Oberfläche nieder. Die Nebenprodukte werden mit dem nicht umgesetzten Reaktionsgas aus der Reaktionszone ausgetragen (4).



- 1 Reaktionsrohr
- 2 Reaktionsgas-Eintritt
- 3 Substrat (Membran)
- 4 Trägergas-Austritt
- 5 Reaktionszone

Abbildung 2.5: Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung [34]

#### 2.2.2 Chemische Gasphaseninfiltration

Die chemische Gasphaseninfiltration (Chemical Vapor Infiltration, CVI) dient zur Beschichtung der inneren Oberfläche, der In-Poren-Abscheidung, bzw. zum Verdichten und Auffüllen von porösen Körpern. CVI ist daher eine Variante des

CVD-Prozesses. Beide Prozesse nutzen das gleiche Equipment und die gleichen Edukte. Der Hauptunterschied liegt in den unterschiedlichen Substraten, dicht oder porös. Der isotherm-isobare CVI-Prozess (I-CVI) ist die älteste und weitverbreiteste Anwendung zur Verdichtung von porösen Körpern [35]-[37]. Die Reaktionsgase fließen um das Substrat herum (Abbildung 2.6). Der Transport der Edukte an die Oberfläche und in die Porenstruktur hinein erfolgt rein durch Diffusion. Die Produkte der chemischen Reaktion innerhalb der Pore müssen ebenfalls wieder durch Diffusion aus den Poren in die Bulkphase des Reaktors zurückdiffundieren. Bei vielen CVI-Reaktionen kommt es zu einem Nettovolumenzuwachs der gasförmigen Komponenten infolge des Abbaus der Ausgangsverbindungen. z.B. kann der Abbau von Methan vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

$$CH_4(gas) \rightleftharpoons C(fest) + 2H_2(gas)$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass den Produkten, bestehend aus festem Kohlenstoff und zwei Mol Wasserstoff, nur ein Mol des Kohlenwasserstoffs gegenübersteht. Folglich müssen die Kohlenwasserstoffe gegen einen Widerstand - den höheren Strom an Produkten, die aus den Poren diffundieren - in die Pore transportiert werden.

Daher benötigt der Abscheideprozess relativ viel Zeit. Eine Alternative ist der druckgetriebene Forced Flow Prozess. Forced Flow CVI (FF-CVI) nutzt einen Druckgradienten um das Reaktionsgasgemisch, z.B. Kohlenwasserstoffe, durch das Substrat zu zwingen. Abbildung 2.6 zeigt das Verfahren schematisch. Hieraus resultieren wesentlich höhere Infiltrationsraten und eine bessere Precursorausnutzung. Im Vergleich zum I-CVI Verfahren benötigt die Verdichtung einer dünnen Platte nur ein Fünftel der Zeit [38]. Der apparative und technische Aufwand ist jedoch erheblich größer als gegenüber dem I-CVI-Prozess. Vorteil des isotherm-isobaren Verfahrens ist es, dass das Verfahren bereits weit etabliert und gut verstanden ist. Außerdem können eine größere Anzahl von Körpern simultan verdichtet werden. Wobei unterschiedliche Formen und komplexe Strukturen in einem Durchgang mit Pyrokohlenstoff (PyC) beschichtet werden können. Aus den oben genannten Gründen wurde in dieser Arbeit nur der I-CVI Prozess eingesetzt.

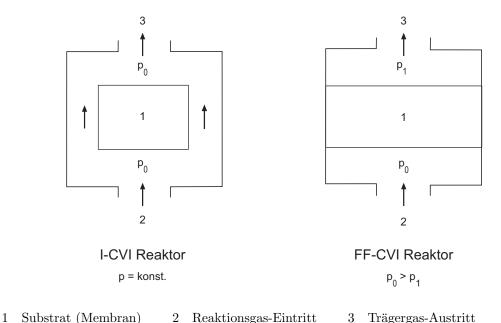


Abbildung 2.6: Skizze verschiedener Infiltrationsarten

Unter Pyrokohlenstoff (PyC) oder Pyrographit versteht man Kohlenstoffschichten, die bei der Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen auf ein Substrat abgeschieden werden. Zur Herstellung von PyC setzt man Alkane, z.B. Methan oder Propan, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen oder Propen und aromatische Systeme wie Benzol und dessen Derivate ein. Aromaten und ungesättigte Precursor reagieren bereits bei niedrigeren Temperaturen zu Pyrokohlenstoff als die entsprechenden Alkane. In einem einfachen CVI-Prozess werden zwei Reaktionsabschnitte unterschieden:

- homogene Gasphasenreaktion,
- heterogene Oberflächenreaktion.

Die Gasphasenreaktion ist homogen, wenn der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes, die Temperatur und die Verweilzeit klein genug sind, um eine Gasphasennukleation zu verhindern. Wichtige Reaktionen sind Dehydrierreaktionen unter Bildung wasserstoffärmerer Verbindungen und Crackreaktionen durch Spaltung

von C-C Bindungen. Die Gasphasenpyrolyse von jedem nicht aromatischen Kohlenwasserstoff führt bei tieferen Temperaturen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese sind wiederum Zwischenprodukte der PyC-Abscheidung. Wertvolle Informationen über die Gasphasenpyrolyse bzw. die Dehydrier- und Crackreaktionen können aus Veröffentlichungen in der Petrochemie [39]-[41] und der Chemie der Rußbildung [42] entnommen werden. Der chemischen Gasphasenabscheidung von PyC ist in der Regel eine komplexe Gasphasenreaktion vorgelagert [43]-[45]. Der entscheidende Schritt ist aber die heterogene Oberflächenreaktion. Aus diesem Grund sind neben den Transportvorgängen auch die Einzelschritte an der Oberfläche zu berücksichtigten. Abbildung 2.7 zeigt ein vereinfachtes Schema der ablaufenden Reaktionen eines CVD/CVI-Prozesses [46], [47]. Als Precursor ist exemplarisch Methan gewählt.

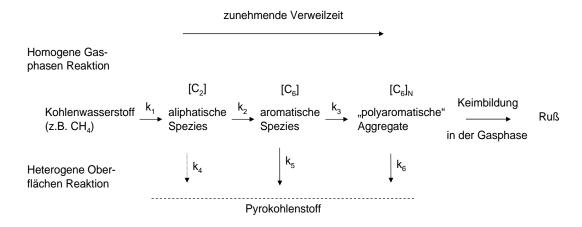


Abbildung 2.7: Vereinfachtes Reaktionsschema eines CVI-Prozesses

Die homogene Gasreaktion bildet den ersten Schritt der PyC-Abscheidung. Die Reaktionen und Folgereaktionen führen ausgehend von Methan zu aliphatischen  $(C_2)$ -Verbindungen (Ethan, Ethen) und reagieren weiter zu aromatischen Systemen wie Benzol und Benzolderivaten  $(C_6)$ , die wiederum zu Polyaromaten  $(C_6)_N$  und bei genügend langer Verweilzeit zu Ruß weiter reagieren. Der zweite und entscheidende Schritt zur PyC-Abscheidung ist die heterogene Oberflächenreaktion. Hierbei spielen die Transportvorgänge, d.h. Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption eine wichtige Rolle [48]-[53]. Abbildung 2.8 zeigt den Ablauf schematisch.

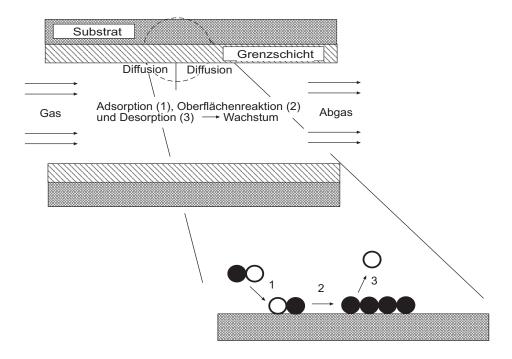


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Transportprozesse während der Infiltration

Das einströmende Gas diffundiert durch die Grenzschicht zum Substrat. Auf dem Substrat führen die Adsorption der Wachstumsspezies, die Oberflächenreaktion und die Desorption der Nebenprodukte zum weiteren Wachstum der Schicht. Die desorbierten Nebenprodukte strömen mit dem nicht umgesetzten Reaktionsgas aus dem Reaktionsraum.

#### 2.2.3 Beschichtungsverfahren und Pyrolyse

Symmetrische und asymmetrische Kohlenstoffmembranen mit sehr kleinen Poren (< 2,5 nm Durchmesser) können durch eine kontrollierte Pyrolyse von wärmehärtenden nichtschmelzenden Polymerbeschichtung hergestellt werden. Hierbei wird z.B. ein Phenolharz oder ein Polyfurfurylalkohol [18], [21], [54]-[62] dünn auf einen porösen Träger aufgetragen. Als Trägermaterialien können Sintermetalle, poröse Keramiken oder Kohlefaserverbundstoffe verwandt werden.

Als Pyrolyse bezeichnet man die Zersetzung von Stoffen bei hohen Tempera-

turen (400 bis 1000 °C) unter Sauerstoffausschluss. Bei der gezielten Pyrolyse von Polymeren entstehen dreidimensionale hochvernetzte Kohlenstoffgerüste mit sehr kleinen Poren. Diese Pyrolysate können je nach Temperaturführung mikrooder mesoporös sein. Durch das Freisetzen niedermolekularer Spaltprodukte wie Methan, Wasser und Benzol wird die Porencharakteristik hervorgerufen. Die Poreneigenschaften und Porengrößen lassen sich über die Temperatur als auch über die Dauer der Pyrolyse beeinflussen.

Bei dem pyrolytischen Abbau müssen die niedermolekularen Spaltprodukte durch sehr kleine Poren mit ca. 0,5 nm Durchmesser entweichen. Daher muss die Aufheizrate vor allem bei Temperaturen über 500 °C, in der Phase der Kondensations-Abbbaureaktion und des größten Massenverlustes, sehr klein sein, um ein Reißen des Films zu verhindern.

# 2.3 Charakterisierung von porösen Membranen

Die Charakterisierung von Membransystemen kann, abhängig vom Verwendungszweck der ermittelten Daten, eine unterschiedliche Zielsetzung haben. Man kann drei Kategorien von Charakterisierungsparametern festlegen: funktions-, struktur und stoffbezogene Parameter. In der Literatur werden zahlreiche Parameter zur Funktionscharakterisierung von Membranen genannt [4]-[63]. Die wichtigsten sind: Permeabilität, Rückhaltevermögen, effektiver Diffusionskoeffizient und Trennfaktor. Die Struktur einer Membran kennzeichnen Parametern wie Porengröße, Porengrößenverteilung, Membrandicke und Porenform. Weitere verschiedene chemische und physikalische Stoffeigenschaften sind Adsorption-, Absorptionseigenschaften sowie Ladungsdichte. Die Entwicklung von einheitlichen Theorien über Membranstrukturen und Membranfunktionen erfordert die Verknüpfung dieser Parametern in einem Modell. Für reale Systeme sind solche Modelle sehr kompliziert. Dies liegt nicht nur an den komplizierten Membranstrukturen, sondern auch an den komplexen Vorgängen während des Transportes in der Membran. Das Zusammenspiel all dieser Phänomenen ist verantwortlich für die endgültigen Membraneigenschaften. Aus dem oben Gesagten wird klar, dass die Charakterisierung von Membranen drei Schwerpunkte umfasst:

- Die exakte Bestimmung von porösen Strukturen.
- Die Erfassung der Phänomene während eines Trennprozesses.
- Die Entwicklung von Modellen, um Beziehungen zwischen Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Membranen zu interpretieren.

In den folgenden Kapiteln werden zuerst die Verfahren zur Bestimmung von porösen Strukturen, Porengröße und Porengrößenverteilung besprochen, anschließend werden Phänomene des Trennprozesses vorgestellt und zuletzt ein adäquater Modellansatz hergeleitet.

#### 2.3.1 Thermoporosimetrie

Die Grundlage für die Messung der Porengrößenverteilung mittels Thermoporosimetrie ist die Schmelzpunkt-Depression eines die Poren füllenden Stoffes. Das Verfahren basiert auf der calorimetrischen Messung der Phasenumwandlung flüssig/fest in den Poren und kann zur Bestimmung der Porengrößenverteilung verwendet werden. Brun führte 1973 die Thermoporosimetrie als neues messtechnisches Verfahren ein [64]-[70].

Der Zusammenhang des physikochemischen und mechanischen Gleichgewichts zwischen der flüssigen und festen Phase wird durch die Gibbs-Duhem- (2.4), (2.5) und die Laplace-Gleichung (2.6) beschrieben:

$$\Delta S_l \, dT + V_l \, dp_l + d\mu_l = 0 \tag{2.4}$$

$$\Delta S_s dT + d\mu_s = 0 (2.5)$$

$$(p_0 - p_1) = \gamma_{ls} \frac{dA_{sl}}{dV_l}. \tag{2.6}$$

Die Indizes lund s<br/> stehen für flüssig und fest, S für Entropie, T für Temperatur,  $V_l$  für das Volumen der Flüssigkeit, p für den Druck,  $\mu$  ist das chemische Potenzial,

 $\gamma_{sl}$  die fest-flüssig Grenzflächenspannung. Aus den Gleichungen (2.4), (2.5) und (2.6) ergibt sich Gleichung (2.7) unter der Voraussetzung, dass im Gleichgewicht die chemischen Potenziale beider Phasen identisch sind,  $\mu_l = \mu_s$ . Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur des Kondensats im Inneren der Pore und der Krümmung der Fest/Flüssig-Grenzfläche:

$$\Delta S_m dT + v_l d\left(\gamma_{sl} \frac{dA_{sl}}{dV_l}\right) = 0. (2.7)$$

 $\Delta S_m$  ist die Schmelzentropie. Das Differenzial d $(\gamma_{sl} dA_{sl}/dV_l)$  beinhaltet die Krümmung der Fest/Flüssig-Grenzfläche.  $A_{sl}$  ist die Fläche der gekrümmten Grenzfläche [71].

Der wahrscheinlichste Erstarrungsprozess ist das Gefrieren des Kondensates durch Keimbildung im Inneren der Pore. Dieser Prozess kann nur unter Gleichgewichtsbedingungen stattfinden, wenn keine Unterkühlung der Flüssigkeit vorliegt. Die Krümmung der Fest/Flüssig-Grenzfläche  $r_{\sigma}$  kann gleich dem Porenradius  $r_{p}$  gesetzt werden, allerdings ist eine Korrektur nötig, die die adsorbierten Wassermoleküle an der Porenwand berücksichtigt, die unter diesen Bedingungen nicht erstarren. Nach Brun ist die nicht erstarrende Schicht bei Wasser 0,8 nm dick [64]. Der Krümmungsradius der Fest/Flüssig-Grenzschicht ist gleich einem Radius  $r_{\sigma}$ , welcher dem Porenradius  $r_{p}$  minus der nicht erstarrten Schicht entspricht. Mit der Annahme, dass die Form des Entstehungskeims kugelförmig ist, hat die Krümmung folgenden Wert:

$$\frac{dA_{sl}}{dV_l} = -\frac{2}{r_{\sigma}}. (2.8)$$

Wird diese Beziehung (2.8) in die Gleichung (2.7) eingesetzt, erhält man:

$$\frac{1}{r_n} = \frac{1}{2\gamma_{sl}} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta S_m}{v_l} dT.$$
 (2.9)

Gemäß Gleichung (2.9) kann für jede Temperatur ein Wert für den Equivalenzradius der Grenzfläche bestimmt werden [71]. Die Fest/Flüssig Flächenspannung

für Wasser wurde von Brun [64], durch Messungen der Gefrierpunktsdepression  $\Delta T$  in verschiedenen porösen Aluminiumoxiden mit bekannten Porenradien  $r_p$  ermittelt. Er erhielt folgenden empirischen Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktdepression von Wasser in den Poren und dem Porenradius:

$$r_p = \frac{-32,33}{\Delta T} + 0,68. (2.10)$$

Aus Gleichung (2.10) ist ersichtlich, dass bei abnehmender Porengröße die Schmelzpunktdepression zunimmt. Abbildung 2.9 zeigt die schematische Zeichnung des Schmelzverhaltens von Wasser in einer porösen Membran als Funktion der Porengröße. Man sieht, dass zu einer gegebenen Temperatur das Eis in der kleinsten Pore  $p_1$  bereits geschmolzen ist, während das Eis in den größten Poren immer noch vollständig gefroren ist.

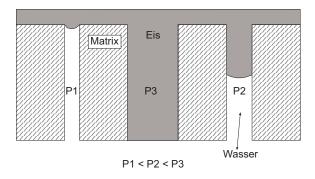


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Schmelzpunktdepression bezogen auf die Porengröße

Für jede Änderung der Gefrierpunktsdepression  $d(\Delta T)$  wird die zugeführte Wärmemenge (dW), je Gramm Probe, gemessen. Die Wärmemenge ist wiederum eine Funktion der Unterkühlung,  $\Delta T$ :

$$W = 0,155\Delta T^2 - 11,39\Delta T - 332. \tag{2.11}$$

Die Änderung des Porenvolumens dV entsprechend zu d $(\Delta T)$  ergibt:

$$dV = \frac{dW}{\rho W}. (2.12)$$

 $\rho$  ist die Dichte des Wassers. Aus Gleichung (2.10) folgt

$$dr = \frac{32,33}{\Delta T^2} d(\Delta T). \tag{2.13}$$

Aus Gleichung (2.12) und Gleichung (2.13) ergibt sich

$$\frac{dV}{dr} = \frac{(\Delta T)^2 dW}{32,33 \rho W d(\Delta T)}.$$
(2.14)

Gleichung (2.14) beschreibt die Porengrößen-Verteilungsfunktion der untersuchten Membran aus der Thermoporometriemessung.

#### 2.3.2 Permporosimetrie

Eyraud [72], [73] entwickelte und berichtete als Erster von Permporosimetrie. Das Verfahren wurde von Katz [74], [75] und Lin [76] weiterentwickelt und ermöglicht die Größenbestimmung von aktiven Poren in Ultrafiltrations-Membranen. Das Prinzip der Permporosimetrie basiert auf einer kontrollierten Verblockung von Poren, durch Kapillarkondensation einer kondensierbaren Komponente eines Gasgemisches bei simultaner Messung des Gasstromes durch die Membran.

Die Kapillarkondensations-Theorie impliziert die Kondensation eines Gases in kleinen Poren bei einem relativen Dampfdruck

$$p_r = \frac{p}{p_s} < 1, (2.15)$$

r steht für relativen und s für Sättigungsdampfdruck. Bei sehr niedrigen relativen Dampfdrucken (siehe Abbildung 2.10) findet nur eine Adsorption von Gasmolekülen an der Porenwand statt. Die Adsorption ist begrenzt auf die sogenannte

t-Schicht (t-layer) mit einer maximalen Schichtdicke von einigen Moleküldurchmessern. Bei relativen Partialdrucken nach Gleichung 2.15 folgt eine Kapillarkondensation, die in den kleinsten Poren beginnt.

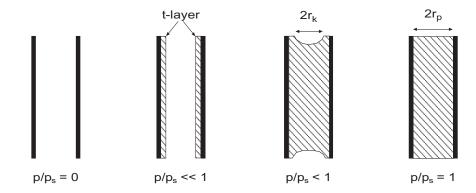


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung zur Kapillarkondensation

Wenn der Druck schrittweise erhöht wird, füllen sich größere Poren, bis bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes  $p_s$  das ganze System mit Kondensat gefüllt ist. Der relative Dampfdruck, bei dem die Porenfüllung beginnt, ist abhängig vom Radius der Kapillare und kann mittels der Kelvin-Gleichung (2.16) berechnet werden [77]

$$\log p_r = (-\frac{2\gamma v}{RT}) \quad \cos\theta(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}}). \tag{2.16}$$

Bei vollkommender Benetztung ist der Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche sehr klein. In der Regel wird er gleich Null gesetzt. Dies vereinfacht die Gleichung (2.16) und erlaubt die direkte Berechung von Porenradien aus dem relativen Dampfdruck. Die Desorption zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Adsorption. d.h., die mit Flüssigkeit gefüllten Poren werden nicht geöffnet bevor der relative Dampfdruck p<sub>r</sub> auf einen Wert unterhalb des Gleichgewichtsdampfdruckes nach Gleichung (2.16) gefallen ist.

Die Adsorption und Desorption sind nicht unbedingt durch einen gleichen Kurvenverlauf gekennzeichnet. Während der Adsoprtion in einer zylindrischen Pore hat der Meniskus eine zylindrische Form und in Gleichung (2.16) gilt  $r_{k1} = r_k$  und

 $r_{k2} = \infty$ . Bei der Desorption ist der Meniskus hemispherisch und in Gleichung (2.16) gilt  $r_{k1} = r_{k2} = r_k$ . Mit  $\theta = 0$  ergibt sich aus Gleichung (2.16):

$$\log p_r = \left(-\frac{\gamma \ v}{R \ T \ r_k}\right) \tag{2.17}$$

Die Gleichung (2.17) gibt den Kelvin-Radius  $r_k$ , also den Radius der Flüssig-Gas-Grenzfläche an, welcher dem Porenradius minus der t-Schichtdicke der adsorbierten Filme auf der Porenwand entspricht (siehe Abbildung 2.10). Der Zusammenhang zwischen dem wahren Porendurchmesser und dem Kelvinradius wird durch Gleichung (2.18) gegeben [78]:

$$r_p = r_k + t, (2.18)$$

Die Dicke der t-Schicht t ist eine empirisch ermittelte Größe. Der verwendete Wert wurde aus Literaturdaten [79] gewonnen und beträgt 0,5 nm für Cyclohexan . Folglich liefert Kapillarkondensation eine Möglichkeit, Poren mit einer Flüssigkeit durch Variation des relativen Dampfdruckes zu blockieren. Cuperus kombiniert dieses Prinzip mit der Messung des Diffusionstromes durch die geöffneten Poren in der Permporosimetrie. Beginnend bei einem relativen Druck von ungefähr 1, bei dem alle Poren verschlossen sind, und kein Transport durch die Poren möglich ist. Wenn der Druck verringert wird, werden die Poren mit der Größe, die dem Dampfdruck nach der Kelvin-Gleichung entspricht, geleert und sind frei für den Stofftransport durch die Membran. Wird der Transport eines Inertgases durch die Membran als Funktion des kleiner werdenden Dampfdruckes der kondensierbaren Komponente aufgenommen, ergibt sich eine Verteilung der Porengrößen der Membran.

Es gibt zwei Möglichkeiten, den Transport durch die Membran zu erfassen. Bei der ersten Methode wird die Gegendiffusion zweier Inertgase - Stickstoff und Sauerstoff - bei Abwesenheit eines transmembranen Druckgradienten gemessen. Die treibende Kraft für den Transport ist der Konzentrationsgradient beider Gase. Bei einem Absolutdruck von 100 kPa erfolgt der Hauptransport durch Knudsendiffusion. Für zylindrische Poren wird der Transport durch Gleichung (2.19)

beschrieben:

$$J_{K,i} = \frac{\pi \, n \, r^2 \, D_{K,i} \, \Delta p_i}{R \, T \, \tau \, l},\tag{2.19}$$

hierbei ist der Knudsendiffusionskoeffizient  $D_{k,i}$ :

$$D_{K,i} = 0,66 \, r \, \sqrt{\frac{8 \, R \, T}{\pi \, M_i}}. \tag{2.20}$$

Bei der zweiten Methode [80], [81] wird der relative Dampfdruck durch eine Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes verringert und der simultane Gasstromes gemessen. Hierzu wird die Membran langsam erwärmt. Der Flux und der Transmembrandruck werden bei jeder Membrantemperatur nach dem Erreichen der stationären Bedingungen gemessen. Der Transport des Stickstoffs durch die Membran erfolgt durch Knudsendiffusion. Die Knudsenpermeabilität J durch ein poröses Medium ist gegeben durch:

$$J(\rho) = \frac{2\pi v}{3\tau RTl} \int_0^\infty r^3 f(r) dr.$$
 (2.21)

Ausgehend von Gleichung (2.21) kann die Permeabilität durch Poren mit einem Radius größer als  $\rho$  wie folgt berechnet werden:

$$J(\rho) = \frac{2\pi v}{3\tau RTl} \int_{\rho}^{\infty} r^3 f(r) dr.$$
 (2.22)

Die Permeabilität durch alle Poren mit Radius zwischen  $\rho$  und  $\rho + \delta \rho$  ist:

$$J(\rho + \delta \rho) - J(\rho) = \frac{2\pi v}{3\tau RTl} \left[ \int_{\rho + \delta \rho}^{\infty} r^3 f(r) dr - \int_{\rho}^{\infty} r^3 f(r) dr \right]$$
$$= -\frac{2\pi v}{3\tau RTl} \int_{\rho}^{\rho + \delta \rho} r^3 f(r) dr.$$
(2.23)

für  $\delta \rho$  gegen 0 gilt:

$$\lim_{\delta\rho\to 0} [J(\rho+\delta\rho) - J(\rho)] = \lim_{\delta\rho\to 0} -\frac{2\pi v}{3\tau RTl} \int_{\rho}^{\rho+\delta\rho} r^3 f(r) dr. \tag{2.24}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{dJ}{d\rho} = -\frac{2\pi v}{3\tau RTl} \rho^3 J(\rho). \tag{2.25}$$

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird der Stickstoff als ideales Gas betrachtet. Daraus folgt für die mittlere Molekulargeschwindigkeit des Gases:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. (2.26)$$

M ist das Molekulargewicht (kg/mol) des Gases (Stickstoff). Setzt man Gleichung (2.25) in Gleichung (2.26) ein und löst zum Stofftransport J auf, erhält man:

$$J(\rho) = -\frac{3\tau l}{2\rho^3} \sqrt{\frac{MRT}{8\pi}} \frac{dJ}{d\rho}.$$
 (2.27)

Aus Gleichung (2.27) lässt sich die Porengrößenverteilung aus dem Stickstoffpermeatstrom J der Permporosimetriemessung berechnen.

#### 2.3.3 Elektronenmikroskopie

Qualitative strukturaufklärende Elektronenmikroskope werden oft als Abbildungsverfahren für Membranen herangezogen. Die strukturelle Beschaffenheit von Ultrafiltrations-Membranen können mit dieser Methode leicht untersucht werden. Besonders das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist geeignet für diese Systeme. Die maximale Auflösung der REM-Technologie liegt bei 2 nm, dies ist ausreichend für qualitative Sturkturanalysen. Durch die große Tiefenschärfe (150  $\mu$ m) dieser Geräte können scharfe Aufnahmen auch von relativ rauhen Oberflächen erzielt werden.

Transmissions-Elektronenmikroskope (TEM) haben zwar eine höhere Auflösung als ein REM von bis zu 0,3 nm, aber die Tiefenschärfe beträgt in der Regel nicht

mehr als 2  $\mu$ m. TEM-Aufnahmen erfordern sehr spezielle Probenpräparation. Die TEM-Technologie ist deshalb nicht so weit verbreitet wie die REM-Technik.

Die Strukturaufklärung von UF Membranen mit Elektronenmikroskopie ist mit einigen Problemen behaftet. Die Problematiken sind:

- Poren an der Oberfläche können isoliert und nicht mit dem Porennetzwerk verbunden sein.
- Die Auflösung des Gerätes ist zu niedrig, um sehr kleine Poren < 2 nm anzuzeigen.
- Die Präparationstechnik kann zu Abscheidung von Artefakten auf der Oberfläche führen, die zu Fehlinterpretationen führen und das Gesamtergebnis verfälschen.

Trotzdem ist die Eletronenmikroskopie ein wichtiges Werkzeug zur Analyse von UF-Membranen, die folgenden zwei Kenndaten werden üblicher Weise bestimmt:

Oberflächenporosität Die Elektronenmikroskopie ist die einzige Methode, die eine direkte Bestimmung der Oberflächenporosität ermöglicht. Ein entscheidender Nachteil der Mikroskopie ist allerdings, dass der untersuchte Bereich lokal sehr begrenzt ist und dass sehr kleine Poren nicht erfasst werden.

Membranschichtdicke Die Membranschichtdicke ist eine der Größen, die aus REM-Aufnahmen bestimmt wird. Dies ist gerade bei asymmetrischen Membranen wichtig. Eine Schwierigkeit ist hier, dass oft kein scharfer Übergang zwischen aktiver Membran und Träger zu erkennen ist.

# 2.4 Trennmechanismen in porösen Membranen

Der Transport eines Gases durch eine poröse Membran kann verschiedene Einzelprozesse umfassen, abhängig von den Eigenschaften der Porenstruktur und des Materials. Es gibt vier verschiedene Prinzipien zur Trennung von Gasgemischen durch poröse Membranen:

- Molekularsiebe,
- partielle Kondensation/Kapillarkondensation,
- Knudsen-Diffusion,
- Oberflächendiffusion/ oberflächenselektive Adsorption.

#### 2.4.1 Molekularsiebe

Die Trennung erfolgt hier wie bei einem Sieb aufgrund von Größenunterschieden der zu trennenden Spezies und der entsprechenden Maschenweite des Siebes. Kohlenstoffmembranen enthalten Verengungen in der Kohlenstoffmatrix, die sich in den molekularen Größenordnungen der adsorbierten Spezies befinden. In dieser Art und Weise sind sie in der Lage, Gasmoleküle ähnlicher Größe effektiv zu trennen. Gemäß diesem Mechanismus werden die kleineren Moleküle durchgelassen, während die Größeren zurückgehalten werden. Dies belegt die hohe Selektivität und Permeabiltät für die kleineren Bestandteile des Gasgemisches. Es wird davon ausgegangen, dass die Gase sich nicht in der Kohlenstoffmatrix lösen, und die Permeation durch die Membran ausschließlich durch das Porensystem erfolgt.

#### 2.4.2 Oberflächenselektive Adsorption

Ein anderer Transportmechanismus in Kohlenstoffmembranen ist die oberflächenselektive Adsorption mit Oberflächendiffusion. Adsorptionsselektive Kohlenstoffmembranen trennen schlecht adsorbierbare Gase wie O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> von gut adsorbierbaren Gasen (NH<sub>3</sub> und Kohlenwasserstoffe). Der Unterschied zwischen einer

adsorptionsselektiven Kohlenstoffmembran und einer Kohlenstoffmolekularsiebmembran ist die Größe der Mikroporen. Adsorptionsselektive Membranen haben einen Kohlenstofffilm mit Mikroporen etwas größer als in Kohlenstoffmolekularsieben 0,5 - 0,7 nm.

#### 2.4.3 Knudsen-Diffusion

Die Trennung von Gasen durch Knudsen-Diffusion ist begrenzt durch den Unterschied der Molmassen der Gase. Sie spielt daher in der Praxis nur bei der Trennung leichter von schweren Gasen eine Rolle. Für andere Gasgemische müssen andere Trennmechanismen entwickelt werden, um höhere Trennfaktoren zu erreichen.

#### 2.4.4 Oberflächendiffusion

Gasmolekule können mit der Oberfläche wechselwirken, auf dieser adsorbieren und sich auf ihr bewegen. Wenn ein Druckgradient existiert, findet eine Änderung der Oberflächenbesetzung statt. Hieraus ergibt sich ein Belegungsgradient auf der Oberfläche. Dieser wiederum führt zu einem Transport entlang des Gradienten auf der Oberfläche, wenn die Moleküle auf der Oberfläche eine gewisse Mobilität besitzen. Der Gradient bei der Oberflächendiffusion ist also ein Oberflächenkonzentrationsgradient.

Das zu trennende Feedgemisch wird auf einer Seite der Membran herangeführt. Auf dieser Seite herrscht ein höherer Druck als auf der Permeatseite. Die größeren und polarisierteren Moleküle aus dem Gasgemisch adsorbieren selektiver auf der Membranoberfläche der Hochdruckseite und werden anschließend über eine selektive Oberflächendiffusion auf die Niederdruckseite der Membran transportiert. Hier desorbieren die Gasmoleküle wieder in die Gasphase. Unter bestimmten Bedingungen hindern oder blockieren die adsorbierten Moleküle den Fluss der nichtadsorbierten Moleküle durch die Membran.

# 2.5 Modellansatz für den Transport von Gasen in porösen Membranen

Der Transport von Gasen durch Membranen wird charakterisiert durch den Permeabilitätskoeffizient  $P_i$  der Spezie i, und ist definiert als:

$$P_i \equiv \frac{N_i \, l}{\Delta p_i} \tag{2.28}$$

 $P_i$  wird experimentell durch die Messung des Fluxes N der Komponente i, bei einer entsprechenden Druckdifferenz  $\Delta p_i$  längs der Membrandicke l bestimmt. Hierbei kann der Transport des Gases auf drei unterschiedliche Arten stattfinden:

- durch die Gasphase der Poren,
- entlang der Porenoberfläche,
- durch das Membranmaterial.

Abbildung 2.11 zeigt schematisch die möglichen Transportarten durch die Membran und ein Schaltbild der Transportwiderstände als Analogiebild einer elektrischen Schaltung. Die diffusiven Ströme verhalten sich wie in Reihe geschaltete Widerstände. Die Oberflächendiffusion, der konvektive Transport und der diffusive Transport durch das Membranmaterial verhalten sich dagegen wie parallele Widerstände. Bei Aluminiumoxid- und Kohlenstoffmembranen kann davon ausgegangen werden, dass die Gase nicht in der Matrix lösen, und damit kein Stofftransport durch das Membranmaterial erfolgt. Hieraus ergibt sich für den Gesamtflux der Komponenten i:

$$N_i = N_i^D + N_i^K + N_i^O. (2.29)$$

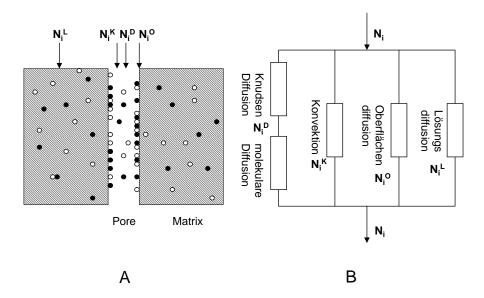


Abbildung 2.11: Analogie zwischen elektrischer Schaltung und Tranportmechanismen in Membranen

#### 2.5.1 Volumenstrom durch die Gasphase der Poren

Der Volumenstrom der Komponente i in der Gasphase,  $N_i^G$ , setzt sich aus diffusiven und konvektiven Anteilen zusammen:  $N_i^G = N_i^D + N_i^K$ . Die diffusiven Anteile werden durch die erweiterte Stefan-Maxwell-Gleichung [82] [83] beschrieben, die beide Mechanismen, molekulare und Knudsen-Diffusion, beinhaltet:

$$\frac{N_i^D}{D_{kie}} + \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^n \frac{p_j N_i^D - p_i N_j^D}{D_{ije}^0} = -\frac{1}{RT} \nabla p_i.$$
 (2.30)

$$i = 1, 2, ..., n$$

 $\mathbf{D}_{kie}$ ist der effektive Knudsendiffusionkoeffizient für die Spezie i mit der Molmasse  $\mathbf{M}_i$ 

$$D_{kie} = K_0 \, v_i = K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. (2.31)$$

 $K_0$  ist eine Dusty-Gas-Knudsendiffusionkonstante, siehe Gleichung (2.37). Gleichung (2.31) ist abgeleitet für eine unendlich lange Pore [84] und ist bei sehr dünnen Membranen nur annähernd erfüllt. Für die druckunabhänige Diffusion gilt  $D_{ije}^0 = pD_{ije}$ , wobei die effektive molekulare Diffusion gegeben ist durch:

$$D_{ije} = K_1 D_{ij}. (2.32)$$

 $K_1$  ist eine weitere Dusty-Gas-Diffusionskonstante, siehe Gleichung (2.36). Um Gleichung (2.30) in den diffusiven Flux einzubeziehen sind einige mathematische Operationen nötig, um den Flux der Komponente i als den partiellen Druckgradienten von allen Spezies zu formulieren [85], [86]

$$N_i^D = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n G_{ij} \nabla p_i,$$
 (2.33)

 $G_{ij}$  umfasst alle Elemente der Matrix,  $[F]^{-1}$ . Die Elemente der Matrix [F] sind

$$F_{ij} = (\delta_{ij} - 1) \frac{p_i}{D_{ije}^0} + \delta_{ij} \left( \frac{1}{D_{kie}} + \sum_{\substack{h=1\\h \neq i}}^n \frac{p_h}{D_{ihe}^0} \right), \tag{2.34}$$

hierbei ist die Kronecker Deltafunktion  $\delta_{ij} = 0$  wenn  $i \neq 1$  und  $\delta_{ij} = 1$  wenn i = j. Der konvektive Fluxbeitrag wird durch  $N_i^K = x_i N^K$  beschrieben, wobei der gesamte konvektive Fluss  $N^K$  durch die d'Arcy Gleichung, mit einer konstanten Gesamtviskosität  $\eta$  beschrieben wird.

#### 2.5.2 Konvektiver Transport

$$N_{i}^{K} = -x_{i} \frac{p}{RT} \left(\frac{B_{0}}{\eta}\right) \nabla p$$

$$= -\frac{p_{i}}{RT} \left(\frac{B_{0}}{\eta}\right) \sum_{j=1}^{n} \nabla p_{j}.$$
(2.35)

Es wird die Tatsache genutzt, dass  $p_i = x_i p$  und der Gesamtdruck  $p = \sum p_j$  ist. Gleichung (2.30) und (2.35) beinhalten das Dusty-Gas-Modell. Vergleicht man das Dusty-Gas-Modell mit dem Parallel-Poren-Modell, so ergeben sich für die Dusty-Gas-Parameter folgende Formen:

$$K_1 = \frac{\epsilon}{\tau} \tag{2.36}$$

$$K_0 = \frac{2\epsilon}{3\tau}r\tag{2.37}$$

$$B_0 = \frac{\epsilon r^2}{8\tau}. (2.38)$$

Die Gleichungen (2.36), (2.37) und (2.38) liefern Schätzwerte für die Konstanten des Dusty-Gas-Modells in Form der mehr anschaulichen Strukturparameter: Porenradius r, Porosität  $\epsilon$  und Windungsfaktorfaktor  $\tau$ .

#### 2.5.3 Oberflächendiffusion in Poren

$$N_i^O = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n \Delta_{ije}^O \nabla p_j.$$
 (2.39)

Der effektive Oberflächenkoeffizient ist definiert als

$$\Delta_{ije}^{O} \equiv RTD_{ie}^{O} \frac{\delta C_{i}^{O}}{\delta p_{j}}.$$
(2.40)

Der effektive Oberflächendiffusionskoeffizient  $D_{ie}^O$  steht mit dem Oberfächendiffusionkoeffizienten und den strukturellen Parametern im folgenden Zusammenhang:

$$D_{ie}^O = \frac{S}{L\tau^O} D_i^O. (2.41)$$

Es wird angenommen, dass der Oberflächendiffusionskoeffizient  $D_i^O$  der Spezie i, von der Anzahl der benachbarten freien Stellen und damit von der Oberflächenkonzentration aller adsorbierten Komponenten abhängt:

$$D_i^O = D_i^{0O} f_i^O(C_i^O, ..., C_n^O). (2.42)$$

#### 2.5.4 Gesamtflux

Den Gesamtflux erhält man durch Zusammenfassen der Gleichungen (2.33), (2.35) und (2.39) in Gleichung (2.30)

$$N_i = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n \kappa_{ij} \nabla p_j, \qquad (2.43)$$

$$i = 1, 2, ..., n$$

$$\kappa_{ij} = G_{ij} + \delta^O_{ije} + \frac{p_i B_0}{\mu}.$$
(2.44)

# 3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In dem Kapitel 3.1 folgt eine Beschreibung der analytischen Methoden Thermoporosimetrie, Permporosimetrie, Rasterelektronenmikroskopie sowie das Verfahren zur Permeabilitätsmessung und deren Versuchsdurchführung. Im Kapitel 3.2 wird der Reaktor, die Trägermaterialien sowie die verwendeten Chemikalien und die Durchführung der Porengrößenreduktion beschrieben. Anschließend werden die Ausgangsmaterialien und die Versuchsreihen zur Herstellung der nanoporösen Kohlenstoffträger behandelt.

## 3.1 Charakterisierung

#### 3.1.1 Thermoporosimetrie

Die calorimetrischen Messungen erfolgten auf einem Differential Scanning Calorimeter des Typs Pyris 1, der Firma Perkin Elmer, Rodgau-Jügesheim. Das Wasser für die Thermoporosimetrie ist hochreines Wasser (HPLC Qualität). Die Membranprobe wurde mehrmals mit diesem Wasser gespült und das Überschusswasser vorsichtig entfernt, und die mit Wasser gesättigte Probe in ein Probepfännchen gefüllt und versiegelt. Zuerst wurde die Probe von etwa 20 mg, inklusive Wasser mit maximaler Geschwindigkeit auf -45 °C abgekühlt, so dass die gesamte Flüssigkeit in der Membran gefror.

Nach dem Einstellen stationärer Bedingungen wurden die Wärmeeffekte während des kontrollierten Aufheizprozesses mit einer Scangeschwindigkeit von 1  $^{o}$ C/min gemessen. Abbildung 3.1 zeigt den typischen Verlauf eines Scans. Es sind zwei Signale zu sehen. Der Peak bei 0  $^{o}$ C zeigt die Schmelzwärme des Wassers auf der äußeren Oberfläche der Membran. Das Signal zwischen -5  $^{o}$ C und -25  $^{o}$ C ist die Schmelzwärme des Wassers in den Poren. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben erhält man mit der Gleichung (2.13) aus den gemessenen Gefrierpunktdepressionen  $\Delta$ T die Radien  $r_p$  [nm] der entsprechenden Poren.

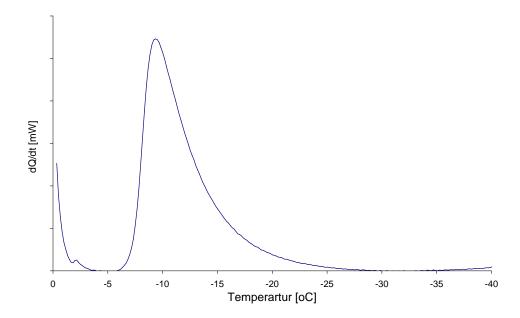


Abbildung 3.1: Beispiel einer DSC-Messkurve Thermogramm

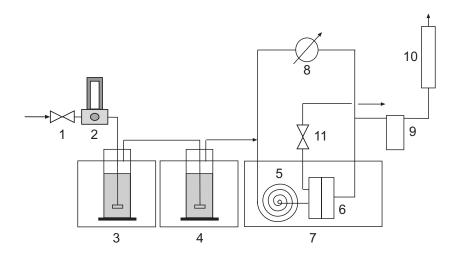
Gleichung (2.13) gilt für zylindrische Poren. Mit der aus dem Thermogramm gemessenen Schmelzwärme (J/g) und der durch Gleichung (3.1) berechneten Wärme kann mittels Gleichung (3.2) die Porengrößenverteilung der Membran berechent werden.

$$W = 0,155\Delta T^2 - 11,39\Delta T - 332 \tag{3.1}$$

$$\frac{dV}{dr} = \frac{(\Delta T)^2 dW}{32,33 \rho W d(\Delta T)}$$
(3.2)

#### 3.1.2 Permporosimetrie

Der Aufbau der Permporosimetrieanlage ist von Lin [76] abgeleitet und in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Apparatur besteht aus einem digitalen Massenflussmesser GFG 17, der Firma Analyt, Müllheim/Baden, einer Serienschaltung von temperierten Waschflaschen, einem Differenzdruckmanometer, einer temperierbaren Membranhalterung, einer Kühlfalle und einem Blasenzähler.



- 1 Nadelventil 6 Membranhalterung
- 2 Massenflussmesser 7 Kryostat 3
- 3 Kryostat/Sättiger 1 8 Differenzdruckmanometer
  - Kryostat/Sättiger 2 9 Kühlfalle

4

5 Vorwärmer 10 Durchflussmesser

Abbildung 3.2: Skizze Permporosimetrieanlage

Die unterschiedlichen Membranen werden in der Membranhalterung der Firma Millepore GmbH, Eschborn, befestigt. In Abbildung 3.3 ist der Aufbau der Membranhalterung schematisch dargestellt. Die Membranmesszelle befindet sich in einem Temperaturbad.

Die Messung startet bei einer Membrantemperatur 15 °C, die mit der Temperatur des zweiten Sättigers übereinstimmt, d.h. bei einem relativen Dampfdruck von 1. Während der Messung wird die Membran auf der Retentatseite mit dem Gasgemisch aus Stickstoff und Cyclohexan überströmt und zu Beginn permeiert ein Teil des Gemisches durch die Membran. Der Druckabfall über die Membran wird auf ca. 20 mbar mittels eines Nadelventils eingestellt. Der Druck auf der Permeatseite beträgt Normaldruck 1,013 bar. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wird kein Stickstoffpermeatstrom mehr gemessen, weil alle Poren mit Cyclohexan gefüllt und damit blockiert sind. Anschließend wird die Temperatur der Membran schrittweise erhöht. Während dieses Prozesses verringert sich der relative Partialdruck mit zunehmendem Sättigungspartialdruck und Stickstoff kann nun durch

den Teil der wieder geöffneten Poren permeieren. Der Stickstoffpermeatstrom wird mittels eines Blasenzählers bestimmt, nachdem der kondensierbare Teil des Gemisches in einer Kühlfalle abgetrennt worden ist.

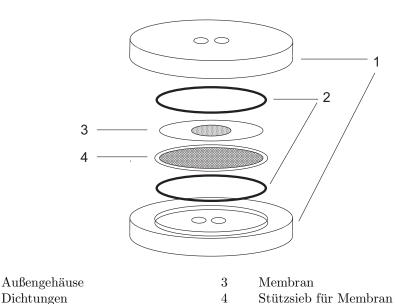


Abbildung 3.3: Aufbau der Membranmesszelle der Firma Millipore

1

2

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Permporosimetrie erfolgt im Desorptionsmodus. Der Flux und der Transmembrandruck werden für jede Membrantemperatur gemessen, nachdem stationäre Bedingungen erreicht sind. Der Stickstoffpermeatstrom wird als Funktion der Membrantemperatur aufgenommen. Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel. Aus der Antoine-Gleichung (3.3) für das entsprechende Kondensat, hier Cyclohexan, ergibt sich der Sättigungsdampfdruck für die gegebene Temperatur T

$$\log p = \frac{5,96662 - 1201,53}{222,647 + T}. (3.3)$$

Den Kelvinradius erhält man aus dem relativen Dampfdruck und der Kelvin-Gleichung (3.4):

$$lnp_r = \frac{-2\gamma v}{RTr_k}. (3.4)$$

 $\gamma$  ist die Oberflächenspannung und V das Molvolumen der kondensierten Flüssigkeit. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  von Stickstoff viel kleiner als die Porengröße der aktiven Schicht der Membran.  $\lambda$  ist ungefähr 70 nm bei 1 bar und 15 °C. Die Permeation von Stickstoff durch Meso- bzw. Mikroporen ist bestimmt durch den Knudsen-Diffusion [77], [90].

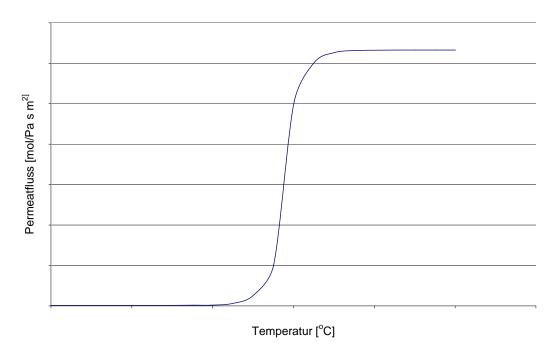


Abbildung 3.4: Permeatfluss als Funktion der Membrantemperatur

Die Porengrößenverteilung der Membran wird aus dem Permeatstrom mittels folgender Gleichung bestimmt:

$$f(r) = -\frac{3l\tau}{2rA}\sqrt{\frac{\pi MRT}{8}}\frac{dJ}{dr}.$$
 (3.5)

f(r) die Porengrößen-Verteilungsfunktion, A ist die Membranfläche, l ist die Dicke der aktiven Schicht der Membran,  $\tau$  der Windungsfaktor, M das Molgewicht

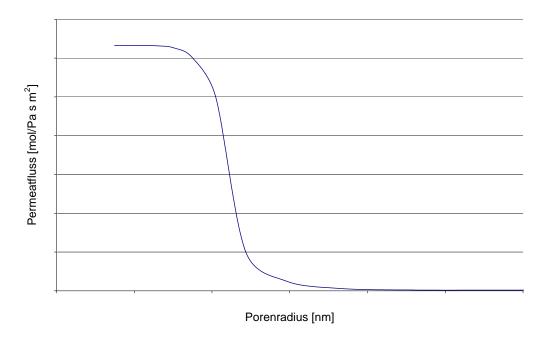


Abbildung 3.5: Permeatfluss als Funktion des Porenradius

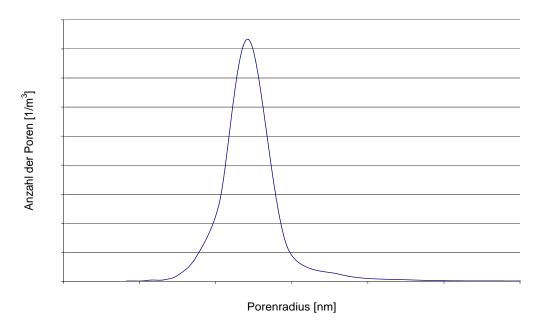


Abbildung 3.6: Exemplarische Porengrößenverteilung

von Stickstoff, T die Temperatur der Membran, J der Stickstoffpermeatfluss. Abbildung 3.5 zeigt die mittels Gleichung (3.3) und (3.4) errechneten Porenradien als Funktion des Permeatstromes für eine exemplarische Membran. In Abbildung

3.6 ist die mittels Gleichung (3.5) errechnete Porengrößenverteilung der Membran aus Abbildung 3.5 gezeigt.

#### 3.1.3 Rasterelektronenmikroskop REM

Die Rasterelektronenmikroskopie eignet sich zur Abbildung der Topografie von Festkörpern. Dies liegt vor allem darin begründet, dass das REM jede Oberfläche unmittelbar mit hoher Tiefenschärfe bildlich darstellen kann. Die Objekte müssen für die Messung vakuumbeständig und die Oberfläche elektrisch leitend sein. Proben, die nicht elektrisch leitend sind, wie z.B. Aluminiumoxid, können erst nach Aufbringen eines elektrisch leitenden Überzugs, etwa durch Bedampfen (Sputtern) mit Platin/Gold untersucht werden.

Die REM-Aufnahmen erfolgten an einem Mikroskop der Firma Jeol, Düsseldorf, vom Typ 6400F mit Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV. Die Proben werden auf einem Probenträger befestigt. Vor der Messung werden sie mit einer dünnen Au/Pd (80/20)-Schicht (nominal 2 nm) am Mageton Sputter der Firma Emitech, Ashford Kent/UK beschichtet. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops lassen sich Membranoberflächen und -querschnitte in 10 bis 150000-facher Vergrößerung darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Membranaufsichten und Membranquerschnitte untersucht. Die Querschnitte werden durch eine Kryopräparation erhalten.

#### 3.1.4 Permeabilitätsmessung - Druckanstiegsmessung

Mit Hilfe von Messungen in der Druckanstiegsanlage läßt sich die Durchlässigkeit der Membran für Einzelgase unter der Triebkraft der Partialdruckdifferenz [87], [88] ermitteln. Für die Messungen wird eine Membran in die Testzelle eingelegt und die Anlage auf die gewünschte Temperatur beheizt. Bei der Druckanstiegsmethode werden beide Seiten der Membran definiert, evakuiert und anschließend das Permeatvolumen mit einem definierten Druck eines Einzelgases oder auch Dampf aus einer Flüssigkeitsvorlage aufgebaut. Der Volumenfluss durch die Membran wird nicht direkt gemessen, sondern über den Druckanstieg in einem

permeatseitig angeschlossenen, definierten Volumen ermittelt. Der Aufbau der im GKSS Forschungszentrum, Geesthacht, konstruierten Anlage wird in Abbildung 3.7 dargestellt.

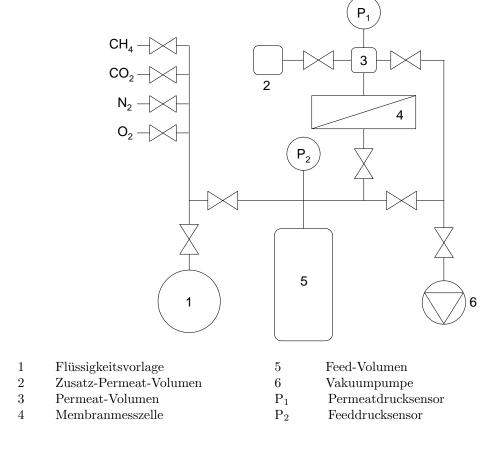


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Druckanstiegsanlage zur Permeabilitätsmessung von reinen Gasen

Das Kernstück der Anlage ist die Membrantestzelle. Die dort eingelegte Membran trennt ein großes Feedvolumen von einem kleinen Permeatvolumen. Das Feedvolumen ist an die Gasversorgung angeschlossen. Vor Beginn der Messung wird zunächst die gesamte Apparatur beheizt und evakuiert, anschließend der Feedbehälter mit dem zu messenden Gas oder Dampf und vorgegebenem Druck befüllt. Zum Start der Messung wird das Ventil zwischen Feedvolumen und Membranzelle geöffnet. Die Druckdifferenz zwischen der Feedseite und der evakuierten Permeatseite bewirkt einen Stoffstrom durch die Membran, der zu einem

Druckanstieg im Permeatvolumen führt. Der Druck  $p_P$  in dem definierten Permeatvolumen  $V_P$  steigt mit der Zeit tan. Durch das große Feedvolumen gegenüber dem kleinen Permeatvolumen bleibt der Druckabfall im geschlossenen Feedbehälter  $p_F$  während des Druckanstieges gering, und ein konstanter Druckbzw. Konzentrationsgradient steht als treibende Kraft zur Verfügung. Die durch die Membran permeierende Gasmenge kann aus dem zeitlichen Verlauf des Druckanstieges berechnet werden. Die Druckverläufe des Feed- und Permeatdruckverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

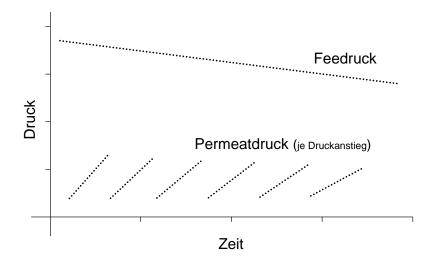


Abbildung 3.8: Allgemeiner Druckverlauf von Feeddruck und Permeatdruck nach der Druckanstiegsmethode [89]

Es ist ein kontinuierlicher Druckabfall im Feedbehälter zu beobachten, der für die jeweilige Messung als konstant angenommen wird. Die Druckanstiege im Permeatvolumen werden zwischen 2 und 120 mbar untersucht. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der Verkleinerung der Triebkraft bei geringer werdendem Feeddruck die Zeit für einen Druckanstieg länger wird. Aus der Druckanstiegskurve wird ein Zeitintervall von  $t_0$  bis  $t_1$  ausgewählt, in dem der Druck von  $p_P(t_0)$  bis  $p_P(t_1)$  ansteigt. Der Startpunkt wird bei  $t_0 = 0$  gesetzt. Aus der Definitionsgleichung (3.6) für den Gasfluss und dem idealen Gasgesetz lässt sich mit Gleichung (3.7) aus den Messwerten der Gasfluss berechnen:

$$J = \frac{V}{A \Delta p t},\tag{3.6}$$

$$J = -\frac{V_P V_{mol}}{A R T t_1} ln \left( \frac{p_F - p_P(t_0)}{p_F - p_P(t_1)} \right).$$
 (3.7)

Für die Messung wird ein kreisförmiges Stück Membran von 15 mm Durchmesser auf einem Träger befestigt und in die Messzelle eingelegt. Die Proben werden dann bei den angegebenen Temperaturen mit den Einzelgasen: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Propen vermessen. Nach Ermittelung von 10 Messwerten für ein Einzelgas innerhalb eines Schwankungsbereiches wird automatisch zum nächsten Messgas gewechselt.

## 3.2 Darstellung von Kohlenstoffmembranen

#### 3.2.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterial werden kommerziel erhältliche Ultrafiltrations-Membranen aus Aluminiumoxid und Kohlenstoff, sowie selbsthergestellte nanoporöse Kohlenstoffmembranträger verwendet. Die folgende Auflistung gibt einen Überblick der kommerziellen Trägermaterialien:

 $\mathbf{KOCH}\ \mathbf{CARBOCOR}^{TM}$  Bei der Carbocor Membran der Firma Koch Membrane Systems, Düsseldorf, handelt es sich um eine asymmetrische zylinderförmige Kohlenstoffmembran. Eine sehr dünne Trennschicht aus Glaskohlenstoff befindet sich auf der Innenseite eines Kohlenstoff-Kohlefaserverbundrohres. Die Membran ist monolithisch, d.h., sie besteht komplett aus Kohlenstoff. Die verwendete röhrenförmige Ultrafiltrationsmembran hat einen Innendurchmesser von 5 mm. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 50 nm.

Whatman Anodisc Bei den Membranen Anodisc 13 und Anodisc 25 handelt es sich um anodischoxidierte Aluminiumoxidmembranen (AAO) [99]-[102] der Firma Whatman International Ltd, Maisstone, England. Die Durchmesser der Membranen betragen 13 mm bzw. 25 mm. Die aktive Schicht beträgt 0,5  $\mu$ m bei einer Gesamtdicke der Membran von 60  $\mu$ m. Die mittlere Porengröße

ist von Whatman mit 20 nm angegeben. Anodischoxidierte Membranen zeichnen sich durch eine gerade Porenstruktur mit gleichförmigen Poren aus. Der Tortuositätsfaktor ist gleich 1 ( $\tau = 1$ ). Aus diesem Grund sind diese Membranen gut für Modellstudien geeignet.

Ultrafiltrationsmembran UF7 Die Ultrafiltrationsmembran UF7 ist eine asymmetrische Aluminiumoxidmembran der Firma Kerafol Keramische Folien GmbH, Eschenbach. Die Membranen wurden in einem Sol-Gel Prozess hergestellt. Der mittlere Porendurchmesser der aktiven Schicht beträgt laut Hersteller 7 nm bei einer Schichtdicke von 2  $\mu$ m. Die Gesamtdicke der Membran beträgt 2 mm. Der Durchmesser der Membranscheibe beträgt 90 mm. Die von Kerafol gelieferten Membranscheiben mussten aufgrund ihrer Größe für die weiteren Experimente zugeschnitten werden. Es konnten problemlos kleinere Einheiten á 20 x 20 mm aus den Filterscheiben herausgefräst werden, ohne dass die Deckschicht beschädigt wurde.

# 3.3 Darstellung von symmetrischen Kohlenstoffmembranträgern

#### 3.3.1 Ausgangsmaterialien

Aufbauend auf die Arbeiten von Hiroyuki Suda und Kenji Haraya [62], [57] zur Herstellung von symmetrischen Kohlenstoffmembranen werden das Polyimid Kapton<sup>®</sup>, der Firma Krempel, Kuppenheim, ausgewählt, da es eine viel versprechende Basis für hocheffiziente Kohlenstoffmembranen darstellt. Es werden zwei verschiedene Typen des Polyimids eingesetzt:

- Kapton 30 HN mit einer Folienstärke von 7,5  $\mu m$
- $\bullet$  Kapton 100 VN mit einer Folienstärke von 25  $\mu\mathrm{m}$

Hierbei ist die HN Folie die Grundfolie, d.h. eine unbehandelte Polyimidfolie und die VN Folie eine besonders maßhaltige Polyimidfolie für engere Toleranzen als der HN Typ. Die Strukurformel für das Polyimid Kapton<sup>®</sup> ist:

#### 3.3.2 Pyrolyseapparatur und Versuchsvorschrift

Der Pyrolyseofen besteht aus einem vertikalen Glühofen der Firma Netzsch, Selb, mit zwei geeichten NiCr-Ni Thermoelementen zur Temperaturkontrolle und einem 300 mm langen Quarzrohr, Durchmesser 25 mm, Wandstärke 1,5 mm. Die Temperaturführung wird durch den Kontroller Netzsch CRA 435, der Firma Netzsch, gesteuert.

Während der Pyrolyse wird die Polymerfolien zur Stabilisierung zwischen zwei Kohlenstofffilze gelegt. Die Pyrolyse fand im Vakuum bei einem Druck von  $<10^{-3}$ 

mbar bezeihungsweise bei Normaldruck in einer Inertgasatmosphäre bei einem Volumenstrom von 100 mL/min statt. Die Polymere werden bei drei verschiedenen Temperaturen, 500 °C, 700 °C und 900 °C für 2 h pyrolysiert. Die Aufheizraten betragen hierbei 1 °C/min bzw. 3 °C/min. Anschließend werden die Membranen auf Raumtemperatur abgekühlt, ebenfalls unter Vakuum bzw. unter Schutzgas und mit dem gleichen Temperaturgradient wie in der Aufheizphase. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Versuchsreihen:

Polymer Temperatur Aufheizrate Pyrolysedauer  $[^{o}C]$  $[^{o}C/min]$ [h] Kapton 30 HN 500 1 2 Kapton 30 HN 500 3 2 2 Kapton 30 HN 700 1 Kapton 30 HN 700 3 2 2 Kapton 30 HN 1 900 2 Kapton 30 HN 900 3 2 Kapton 100 VN 1 500 2 Kapton 100 VN 500 3 Kapton 100 VN1 2 7002 3 Kapton 100 VN 700 Kapton 100 VN 1 2 900 2 3 Kapton 100 VN 900

Tabelle 3.1: Polymerpyrolyse

# 3.4 Darstellung von asymmetrischen Kohlenstoffmembranträgern

#### 3.4.1 Ausgangsmaterialien

Als Polymerrohstoffe für die asymmetrischen Kohlenstoffmembranen werden zum einen das Polyimid Matrimid<sup>®</sup> 5218, der Firma Vantico, Basel/Schweiz, und das Phenolharz Phenodur R722 53BG/B, der Firma Vianova Resins, Mainz-Kastel, verwendet. Matrimid<sup>®</sup> 5218 ist ein festes thermoplastisches Polyimid basierend auf dem Diamin, 5(6)-amino-1-(4'-amino-phenyl)-1,1,3-trimethylindan:

Bei Phenodur R722 handelt es sich um ein wärmeaushärtendes Formaldehyd-Phenolharz, das kommerziell als 53%ige Lösung in Butylglykol/Butanol erhältlich ist. Diese Polymere werden aus Stabilitätsgründen auf Trägermaterialien aufgetragen. Als Trägermaterialien werden poröse Aluminiumoxidplatten eingesetzt.

## 3.4.2 Probenpräparation

Das Polyimid wird in  $\gamma$ -Butyrolacton bzw. in NMP (N-Methly-2-pyrroldion) gelöst. Das Phenolharz wird mit 1-Butanol verdünnt. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der verwendeten Polymer- und Harzlösungen. Das Harz und die Polymerlösung werden mit unterschiedlichen Techniken auf die Trägermaterialien aufgebracht.

Tabelle 3.2: Polymerlösungen für asymmetrische Membranträger

Polymer	Massenanteil [%]	Lösungsmittel	
Matrimid <sup>®</sup> 5218 Matrimid <sup>®</sup> 5218 Matrimid <sup>®</sup> 5218	(10%) (12%) (15%)	$\gamma$ -Butyrolacton $\gamma$ -Butyrolacton $\gamma$ -Butyrolacton	
Matrimid <sup>®</sup> 5218	(10%)	NMP	
Matrimid <sup>®</sup> 5218	(12%)	NMP	
Matrimid <sup>®</sup> 5218	(15%)	NMP	
Phenodur PR 722	(10%)	Butylglykol/Butanol	
Phenodur PR 722	(12%)	Butylglykol/Butanol	
Phenodur PR 722	(15%)	Butylglykol/Butanol	

Beim Lackschleudern (Spincoating) wird ein Tropfen der Polymerlösung mittels einer Pipette auf das Substrat gebracht. Dieses ist auf der drehbaren Halterung des Spincoaters fixiert. Hierbei wird der Spincoater P6700 der Firma SCS, Ingolstadt genutzt. Die Träger werden bei Drehzahlen von 1000 bis 5000 U/min über einen Zeitraum von 15 s mit den Lösungen beschichtet. Die gewünschte Schichtdicke wird durch die Drehzahl des Drehtellers bzw. des Trägermaterials eingestellt. Dabei breitet sich der Tropfen auf dem Substrat aus und wird glattgezogen. Überschüssige Lösung wird an den Kanten weggeschleudert. Nach dem Verdampfen des Lösemittels bleibt ein dünner gleichmäßiger Polymerfilm zurück. Als Alternative zum Spincoaten lassen sich Filme durch Tauchbeschichten (Dipcoating) herstellen. Bei der Tauchbeschichtung wird das Substrat mit einer Pinzette in die Polymerlösung getaucht und unter definierten Bedingungen wieder herausgenommen und getrocknet.

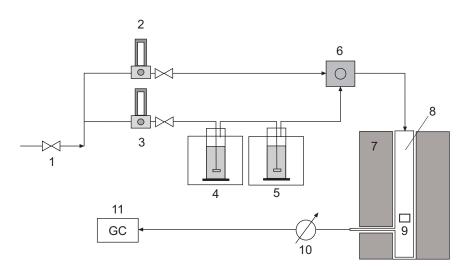
### 3.4.3 Gasphaseninfiltration

Das für den CVI-Prozess benötigte Trägergas Helium 4.6 wurde von der Firma Messer Griesheim, Frankfurt/Main, und das zur Abscheidung des Pyrokohlenstoff verwendete Benzol (reinst) von der Firma Fluka, Neu-Ulm, bezogen.

Die verwendete I-CVI-Apparatur ist in Abbildung 4.3.1 schematisch gezeigt. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei digitalen Massenflusskontrollern (2)(3) GFG 17 der Firma Analyt, Müllheim/Baden, einer Mischkammer (4), einer Serienschaltung von temperierten Gaswaschflaschen (5)(6) zur Sättigung des Trägergases, sowie dem vertikalen Glühofen (7) der Firma Netzsch, Selb einem 300 mm langen Quarzrohr (Durchmesser 25 mm, Wandstärke 1,5 mm).

Die Substrate wurden in dem Reaktor so platziert, dass eine gleichmäßige Umströmung möglich war. Bevor die Aufheizphase beginnt, wird der Reaktor 15 min mit dem Trägergas gespült. Anschließend wird der Ofen mit einer Aufheizrate von 5 °C/min auf die gewünschte Temperatur gebracht und 15 min gehalten bevor die Kohlenwasserstoffe in den Reaktor geleitet werden. Die Beschichtungen fanden im Temperaturbereich von 620 bis 1000 °C statt. Die Regelung der Gasströme erfolgte über digitale Massenflussmesser. Die Parameter, die im Rah-

men der I-CVI Versuchsreihen untersucht wurden, sind die Temperatur und die Beschichtungsdauer.



- 1 Gasversorgung/Trägergas
- 2/3 Massenflussmesser
- 4/5 Sättiger 1 und 2
- 6 Mischkammer
- 7 Reaktor

- 7 Quarzrohr
- 9 Substrat
- 10 Manometer
- 11 Gaschromatograph GC

Abbildung 3.9: I-CVI-Apparatur für flüssige Ausgangsstoffe

## 3.4.4 Pyrolyseapparatur und Versuchsvorschrift

Der mit der Polyimidlösung beschichtete Träger wird in Luft bei Raumtemperatur über 2 h getrocknet und anschließend noch einmal über 1 h bei 380 °C im Vakuum getrocknet. Die Pyrolyse findet bei Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C und einem Druck < 10<sup>-3</sup> mbar statt. Die Aufheizraten liegen zwischen 1 und 3 °C/min. Das aufgetragene Phenolharz wird in Luft bei 170 °C über 2 h in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließen findet die Pyrolyse des Phenolharzes bei Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C mit einer Aufheizrate von 1 °C/min in dem oben beschriebenen Glühofen statt. Die Versuche werden zum einen in einer Inertgasatmosphäre und zum Vergleich im Vakuum (< 10<sup>-3</sup> mbar) durchgeführt. Tabelle 3.3 zeigt einen exemplarischen Überblick der Versuchsreihen:

Tabelle 3.3: Versuchsreihen zur Polymerpyrolyse

Temperatur [°C]	Atmosphäre	Lösungen [m/m]
500	Vakuum	10%, 12% ,15%
700	Vakuum	$10\%,\ 12\%, 15\%$
900	Vakuum	10%,12%, $15%$
500	Helium	10%, 12% ,15%
700	Helium	10%,12%, $15%$
900	Helium	10%, 12%, 15%
500 600	Vakuum Vakuum	10%, 12% ,15% 10%, 12% ,15% 10%, 12% ,15%
700	vakuum	1070, 1270 ,1370
500 600 700	Vakuum Vakuum Vakuum	$10\%,\ 12\%, 15\%$ $10\%,\ 12\%, 15\%$ $10\%,\ 12\%, 15\%$
	500 700 900 500 700 900 500 600 700	500 Vakuum 700 Vakuum 900 Vakuum 500 Helium 700 Helium 900 Helium 500 Vakuum 500 Vakuum 500 Vakuum 600 Vakuum 700 Vakuum 700 Vakuum

# 4 Ergebnisse

# 4.1 Vergleich der Charakterisierungsverfahren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der verwendeten Charakterisierungsmethoden - Thermoporosimetrie, Permporosimetrie und Rasterelektronenmikroskopie - vorgestellt und diskutiert. Alle drei Verfahren dienen der Ermittlung der Porengrößen und der Porengrößenverteilungen der oben vorgestellten Membranen Anodisc und UF7. Im Weiteren dienen sie dazu, die Porenmodifikation und die Reduktion der Porendurchmesser, siehe Kapitel 4.2.3, zu analysieren. Die Charakterisierungstechniken werden zu Beginn auf ihre Anwendbarkeit und auf ihre Reproduzierbarkeit untersucht.

#### 4.1.1 Reproduzierbarkeit der Thermoporosimetriemessungen

Am Anfang der Thermoporosimetriemessungen werden Thermogramme analog Abbildung 4.1 aufgenommen.

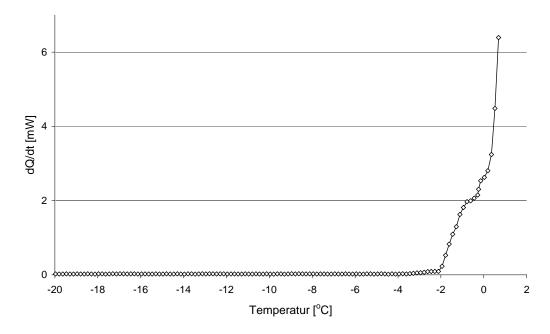


Abbildung 4.1: Thermoporosimetriemessung Membran UF7, nicht modifiziert

Es ist kein Signal für die aktive Schicht im Thermogramm gefunden worden. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch eine Messungen der Membran UF7. Der Messeffekt bei der Membran Anodisc ist ananlog. Der asymmetrische Aufbau und die damit verbundene geringe Masse an eigentlicher Trennschicht ist die Ursache für das Ausbleiben des Messeffektes. In Abbildung 4.1 ist kein Signal der eigentlichen Trennschicht zu erkennen, man sieht jedoch deutlich eine Schulter in dem Schmelzpeak des Überschusswassers, die durch das Wasser in der Trägerschicht der Membran hervorgerufen wird. Da die beiden Signale des Überschusswassers und des Wasser im Träger ineinanderlaufen, lässt sich die Porengrößenverteilung des Trägers nicht bestimmen. Thermoporosimetriemessungen sind für die Charakterisierung von Porengrößen von > 50 nm nicht geeignet.

Bei der Kerafolmembran UF7 ist es möglich die aktive Schicht von Träger abzulösen und separat zu vermessen. Hierbei werden die Abbildung 4.2 dargestellten Thermogramme erhalten.

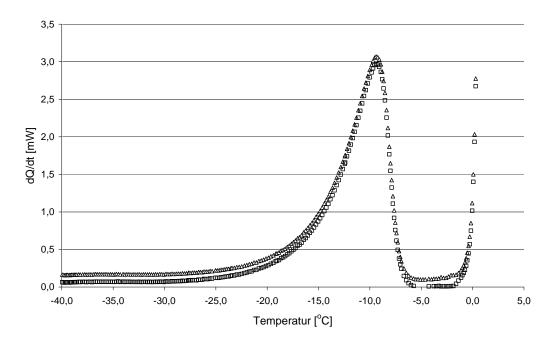


Abbildung 4.2: Reproduzierbarkeit der Thermoporosimetriemessungen  $\mathit{UF7},$  nicht modifiziert

Das Signal der Mesoporen ist deutlich zwischen  $-20^{\circ}$ C und  $-5^{\circ}$ C ausgebildet und lässt sich wie unter 3.1.1 beschrieben auswerten. Die Porengrößenverteilung der



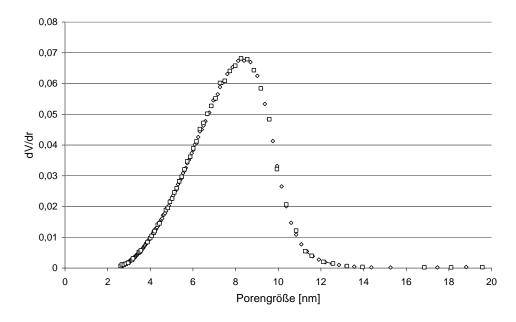


Abbildung 4.3: Reproduzierbarkeit der Thermoporosimetriemessungen UF7

In Abbildung 4.3 ist ebenfalls die Reproduzierbarkeit der Thermoporosimetriemessung für die Trennschicht der *UF7* gezeigt. Die Messungen ist vierfach wiederholt worden, ohne dass signifikate Abweichungen zwischen den Messungen festgestellt wurden. Es sind nur zwei der vier identischen Messungen in Abbildung 4.3 gezeigt. In den Messungen ist jeweils eine mittlere Pore von 7,7 nm bestimmt worden, bei einer Porengrößenverteilung von 2,5 bis 13 nm. Laut Herstellerangabe ist der mittlere Porenradius 7 nm. Folglich wird die Membranstruktur nicht durch die Ananlyse verändert.

Bei der Whatman Membran ist es nicht möglich, die Trägerschicht abzutrennen, und damit kann die Membran *Anodisc* nicht mittels Thermoporosimetrie charakterisiert werden.

#### 4.1.2 Reproduzierbarkeit der Permporosimetriemessungen

Wie bei der Thermoporosimetrie soll zu Beginn die Reproduzierbarkeit der Messwerte der Permoporosimetriemessungen untersucht werden. Abbildung 4.4 zeigt

die aufgenommenen Messwerte, den Stickstoffpermeatstrom als Funktion der Membrantemperatur für die Whatman- und die Kerafolmembran. Am Beispiel der Anodisc Membran wird die Charakteristik der Kurven erläutert. Die Kurve A in Abbildung 4.4 lässt sich in drei Abschnitte einteilen. Im ersten Abschnitt, zwischen 15,0 °C und 16,8 °C, ist der Stickstoffpermeatstrom Null, da alle Poren mit Kondensat gefüllt sind. Im Bereich von 16,8 °C bis 18,8 °C nimmt der Permeatstrom stark zu, weil aufgrund des verringerten Partialdrucks nach und nach die Poren der aktiven Schicht geleert werden und damit für den Transport des Permanentgases durch die Membran offen sind. Über 18,8 °C nimmt der Permeatstrom nur noch langsam zu. Dies ist begründet in der Abnahme der Dicke der t-Schicht an der Porenwand [77].

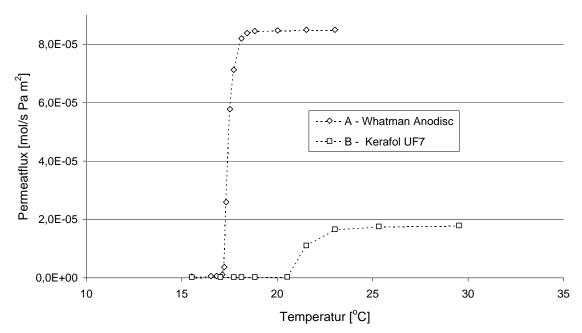


Abbildung 4.4: Permporosimetriemessungen - Flux als Funktion der Membrantemperatur

Es werden mehrere Permporosimetriemessungen mit Cyclohexan durchgeführt um die Reproduzierbarkeit der Messwerte zu überprüfen. Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse für die Anodisc Membran. Hier sind der Permeatstrom als Funktion des Porenduchmessers und die Porengrößenverteilung abgebildet. Wie aus den Graphen zu ersehen, stimmen die Ergebnisse sehr gut überein. Es werden jeweils ein mittlerer Porenduchmesser von 28 nm und eine Porengrößenverteilung von 17

nm bis 36 nm für die *Anodisc* Membran ermittelt. Die Firma Whatman gibt den mittleren Porenduchmesser der Membran mit 20 nm an.

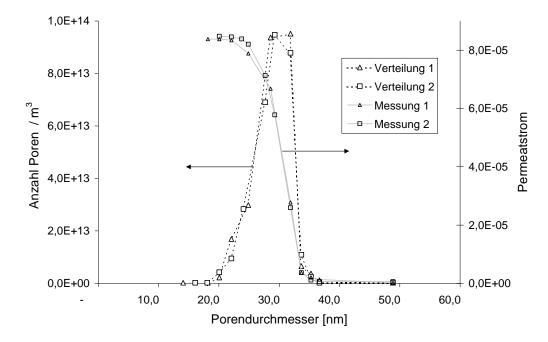


Abbildung 4.5: Reproduzierbarkeit der Permporosimetriemessungen

Es kann für beide Analyseverfahren gezeigt werden, dass es sich um gut anwendbare Verfahren handelt. Die Daten der Thermoporosimetrie werden ungenau und damit unbrauchbar, wenn sich Porengrößenverteilungen der aktiven Schicht und des Trägers überlappen und wenn die aktive Schicht der Membran sehr dünn ist, d.h. wenn zu wenig Material vorhanden ist. Die kleinsten Poren die mit Thermoporosimetrie vermessen werden können sind 2 nm. Diese Grenze ergibt sich aus den thermodynamischen Annahmen für die Messung, die unterhalb -40 °C nicht mehr gelten. Poren > 2 nm können hingegen, wie zuvor beschrieben, sehr gut mit Thermoporosimetrie vermessen werden. Die Obergrenze des Messverfahrens ist durch den Kurvenverlauf der Schmelzpunktdepression bestimmt, für Poren > 50 nm ist die Trennung des Schmelzpeaks des Wassers in den Poren und des Überschusswassers nicht mehr möglich.

#### 4.1.3 Vergleich Thermoporosimetrie - Permporosimetrie

Die Porengrößenverteilung der Kerafolmembran *UF7* wird mittels Permporosimetrie und Thermporosimetrie untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Ergebisse der Permporosimetrie stimmen mit denen der Thermoporosimetrie gut überein. Die Thermoporosimetrie liefert eine Porengrößenverteilung von 2,5 nm bis 13 nm mit einer mittleren Porengrößen von 7,7 nm. Die Permporosimetriemessung ergibt für die Membran *UF7* eine Porengrößenverteilung von 2 nm bis 11 nm mit einer mittleren Porengröße von 7 nm.

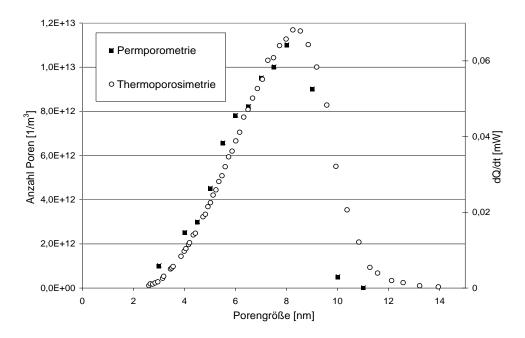


Abbildung 4.6: Vergleich Permporosimetrie - Thermoporosimetrie an UF7

## 4.1.4 Vergleich der Permporosimetrievarianten

Da es nicht möglich ist, die Anodisc Membranen mittels Thermoporosimetrie zu untersuchen, wird die Membran zusätzlich mit einem anderen Permporosimetrie Aufbau vermessen. Die Messung erfolgt an der TU Twente, Niederlande, in der Inorganic Materials Science Group, Faculty of Chemical Technology. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, gibt es zwei Varianten, mittels Permporosimetrie die Porengrößenverteilung einer Membran zu vermessen. Bei diesen Messungen

wird das Prinzip der Gegendiffusion zweier Inertgase verwendet. In Abbildung 4.7 ist der Sauerstoffpermeatstrom durch die Aluminiumoxidmembran während des Desorptionsprozesses gezeigt. Analog der oben beschriebenen Permporosimetriemessung kann die Kurve in drei Bereiche eingeteilt werden. Bei einem relativen Partialdruck von Cyclohexan zwischen 0,9 und 1 findet keine Diffusion von Sauerstoff durch die Membran statt, weil alle Poren mit Kondensat gefüllt und damit blockiert sind. Im Bereich von 0,9 bis 0,86 ist ein deutlicher Anstieg an Sauerstoffkonzentration im Permeat zu messen, da die Poren aufgrund des verringerten Partialdrucks nach und nach entleert werden und offen sind für den Sauerstofftransport durch die Membran. Unter einem realtiven Partialdruck von < 0,86 ist kein nennenswerter Anstieg der Sauerstoffkonzentration mehr zu messen, da bereits alle Poren geöffnet sind.

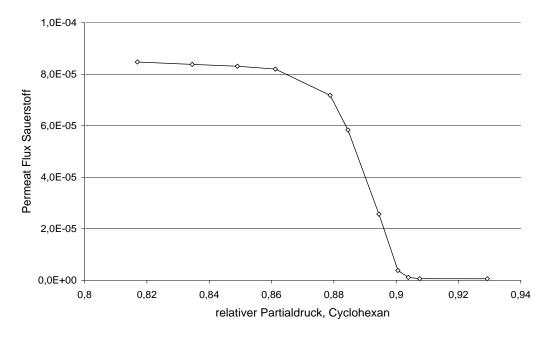


Abbildung 4.7: rel. Partialdruck Cyclohexan vs. Permeatstrom  $O_2$ 

Wie aus der Porenverteilung Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, liegt die Porengrößenverteilung hier zwischen 18 nm und 35 nm mit einer mittleren Porengröße von 28,5 nm. Im Vergleich mit Abbildung 4.5 sieht man, dass die Breite der Porengrößenverteilung, die mittlere Porengröße und die Anzahl der Poren beider Permporosimetriemessungen sehr gut übereinstimmen.

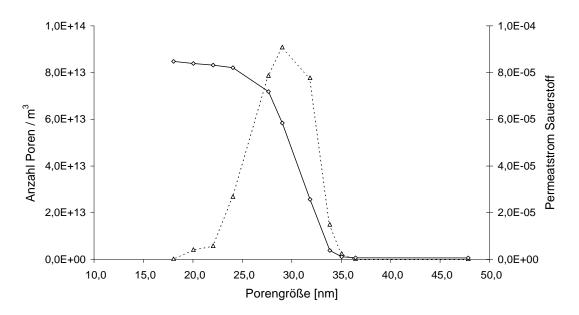


Abbildung 4.8: Porenverteilung Anodisc Permporosimetrie 2

#### 4.1.5 Vergleich Permporosimetrie - REM

In folgendem Abschnitt werden die Charakterisierungsergebnisse der Permporosimetriemessungen mit den mikroskopischen Aufnahmen aus Abschnitt 4.2.3 verglichen. Hierzu wird die Bildbearbeitungssoftware Optimas 6.5, Media Cybernetics, Silver Spring, USA verwendet.

Aus den REM Aufnahmen wird, wie bei der Permporosimetrie, die Porengrößenverteilung und die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 4.9 stellt die Ergebnisse der Permporosimetriemessung für die Anodisc Membran dar. Der mittlere Porenduchmesser liegt bei 28 nm. Die Porenverteilung liegt zwischen 17 nm und 36 nm. Die durchgezogene Kurve zeigt das Ergebnis der optischen Auswertung der Mikroskopaufnahmen. Da die Poren in der Anodisc Membran nicht kreisförmig sind, wird aus dem längsten Durchmesser der Pore und der längsten Senkrechten ein korrigierter Durchmesser der Pore berechnet um die reale Porenform besser zu beschreiben.

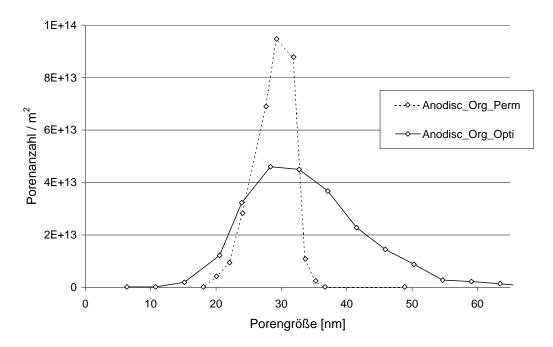


Abbildung 4.9: Porengrößenverteilung der Membran Anodisc bestimmt durch Permporosimetrie und Optimas

Hierzu wird folgende Gleichung verwandt:

$$r = \frac{2}{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}. (4.1)$$

Bei der graphischen Auswertung fällt auf, dass die Verteilung der Poren, von 12 nm bis > 60 nm viel breiter ist als die der Permporosimetriemessung. Ein Grund hierfür ist, dass in den Aufsicht-Aufnahmen der Membran nur der Porenmund zu sehen ist, der nicht automatisch die engste Stelle der Pore darstellt. Wie oben beschrieben, vermisst die Permporosimetrie immer die engste Stellen entlang der Pore. Da ein Teil der Poren in der Deckschicht nicht zylinderförmig, sondern konus-förmig sind, ergibt sich ein Fehler in der optischen Auswertung. Dieser Sachverhalt wird durch in Abbildung 4.10 und 4.11 durch die Markierung verstärkt dargestellt. Auf den Aufnahmen ist zu sehen, dass es neben den geraden zylinderförmigen Poren auch k onus-förmige Poren gibt, die entlang ihrer Längsachse Verengungen aufweisen.

Die Flächen unter den Kurven in Abbildung 4.27 geben die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit wieder. In diesem Fall  $3,5\cdot 10^{14}$  pro cm² aus der Permporosimetriemessung und  $4,6\cdot 10^{14}$  pro cm² aus der optischen Auswertung. Die Abweichung der Werte voneinander kann aus Messfehlern beider Methoden resultieren. Diese Werte stimmen in erster Näherung gut überein. Ebenso sind die Unterschiede im Bereich der kleineren Poren nur durch Messungenauigkeiten der Permporosimetriemessung bzw. der Graphiksoftware zu erklären.

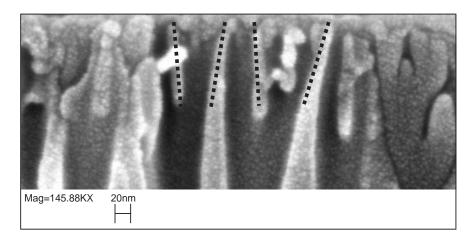


Abbildung 4.10: REM Aufnahme der konus-förmigen Poren

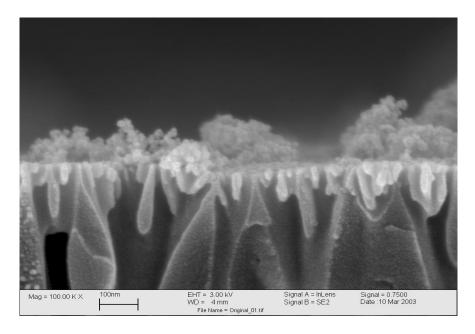


Abbildung 4.11: REM Aufnahme 2 der konus-förmige Poren

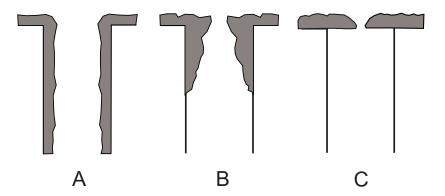
# 4.2 Herstellung von Kohlenstoffmembranen durch Gasphaseninfiltration

Das kontrollierte Einstellen von Poren in Kohlenstoffmembranen und die Herstellung von Kohlenstoffträgermaterialien ist ein äußerst schwieriger Prozess. Im Folgenden werden die Ergebisse, Kohlenstoffmembranen mit definierten Porengrößen herzustellen, diskutiert. Um eine kontrollierte Modifikation von Porengrößen mittels Gasphaseninfiltration (CVI) zu erreichen, muss zuvor die Kinetik der PyC-Abscheidung und die Kinetik in der Gasphase betrachtet werden. Im Kapitel 4.2.3 wird die Leistungsfähigkeit des CVI-Prozesses zur Porenmodifikation behandelt.

## 4.2.1 Kinetik der PyC-Abscheidung

Die Abscheidung von Kohlenstoff auf porösen Materialien kann analog der Theorie zum Porennutzungsgrad bei porösen Katalysatoren behandelt werden. In diesem Fall gilt gemäß Abbildung 4.12

- Wenn der diffusive Transport der Reaktanden in die Poren sehr viel schneller als die eigentliche Abreaktion der Edukte ist, liegt keine Transportlimitierung vor und die Abscheidung erfolgt gleichmäßig über die gesamte Porenoberfläche. Dies ist bei niedrigen Temperaturen der Fall.
- Wenn die Reaktion der Reaktanden schneller als der diffusive Transport in die Poren ist, kommt es zu einer Transportlimitierung entlang der Poren, d.h., die Reaktanden erreichen nur begrenzt die innere Porenoberfläche und die Abscheidung findet hauptsächlich im Porenmund statt. Dies ist bei höheren Reaktionstemperaturen der Fall.
- Bei sehr hohen Reaktionstemperaturen ist die Kinetik allein durch den Massentransport an die äußere Oberfläche bestimmt. Die Kohlenstoffabscheidung findet nur an der äußeren Oberfläche statt.



A Kinetischer Bereich, gleichmäßige Beschichtung der Porenoberflächen B Porendiffusions Bereich, Abscheidung hauptsächlich im Porenmund C Stoffübergangsgebiet, Beschichtung nur auf der äußeren Oberfläche

Abbildung 4.12: Abscheidungsgebiete in Poren

Da in der vorliegenden Arbeit mit asymmetrischen Membranen gearbeitet wird ist die Bestimmung der Reaktionsgebiete für die verwendeten Membranen nicht direkt möglich. Die eigentlichen Trennschichten weisen zu wenig Material auf, um ausreichende Messeffekte zu beobachten. Für die Untersuchungen wird als Modellsubstanz die Aktivkohle D43/3 der Firma Chemviron Carbon, Frankfurt, gewählt, die eine vergleichbare Porencharakteristik wie die verwendeten Membranen aufweist. Die Kohlenstoffabscheidung bei den verwendeten Benzolkonzentrationen kann als Reaktion 1. Ordnung angesehen werden.

$$C_{\infty} + C_6H_6 \rightarrow C_{\infty} + 3H_2$$

Abbildung 4.13 und 4.14 zeigen die PyC-Abscheideraten auf der Aktivkohle im Temperaturbereich von 620 °C bis 1000 °C. Bei niedrigen Temperaturen von 620 °C bis 720 °C nimmt die PyC-Abscheidung linear mit der Zeit zu. Über 750 °C ist die Zunahme an Pyrokohlenstoff anfangs linear, nimmt aber mit zunehmender Abscheidedauer ab. In dem Temperaturbereich von 750 °C bis 800 °C ist die Abscheidung durch Diffusionslimitierung beeinträchtigt, d.h., bei längerer Reaktionszeit nimmt die Abscheiderate von PyC ab. Es kommt zum Verblocken der

Poren. Über  $800~^{o}$ C ist die abgeschiedene Pyrokohlenstoffmenge zu Beginn geringer, dies liegt daran, dass die Poren direkt am Porenmund verschlossen werden und die Abscheidung nur an der äußeren Oberfläche stattfindet.

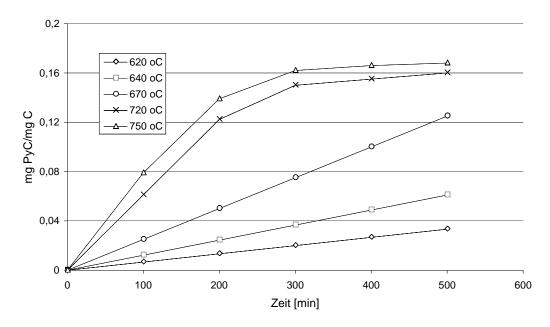


Abbildung 4.13: PyC-Abscheidung auf Aktivkohle von 620  $^{\circ}\mathrm{C}$  bis 750  $^{\circ}\mathrm{C}$ 

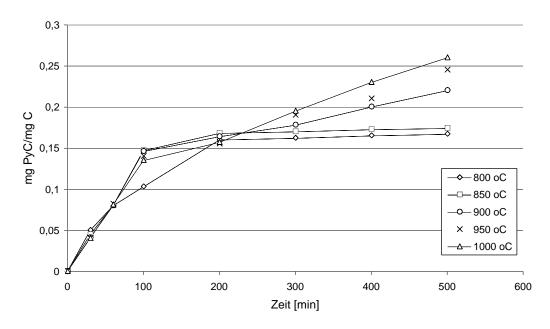


Abbildung 4.14: PyC-Abscheidung auf Aktivkohle von 800  $^{o}$ C bis 1000  $^{o}$ C

Der Arrhenius-Plot, Abbildung 4.15, für die Kohlenstoffabscheidung zeigt die drei klassischen Gebiete:

- das kinetisches Gebiet bis 720 °C (10,1·10<sup>-4</sup>)
- das Porendiffusionsgebiet von 720-850 °C ( $10.1 \cdot 10^{-4}$  bis  $8.9 \cdot 10^{-4}$ )
- das Stoffübergangsgebiet über 850 °C ( $< 8.9 \cdot 10^{-4}$ )

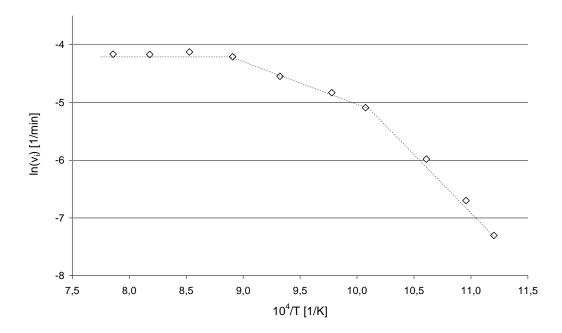


Abbildung 4.15: Arrhenius Plot für die PyC-Abscheidung auf Aktivkohle

Die mit der Aktivkohle ermittelten Daten werden anschließend für die Beschichtung der Membranen Anodisc und UF7 benutzt. Die folgenden Rasterelektronenaufnahmen der Membran Anodisc zeigen, dass die Übertragung der ermittelten kinetischen Daten möglich ist. Abbildung 4.16 zeigt eine Profilansicht einer Membran, die bei 900 °C, also im Stoffübergangsgebiet, beschichtet worden ist. In der Mitte der Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass die Beschichtung nur auf der äußeren Oberfläche stattfand. Es hat keine Infiltration der Poren stattgefunden. Außerdem ist zu sehen, dass die Membranoberfläche von einer geschlossenen Kohlenstoffschicht bedeckt ist.

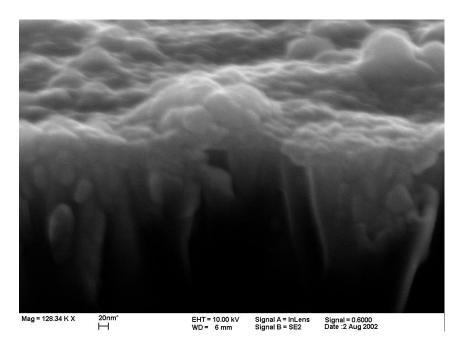


Abbildung 4.16: REM Anodisc 25 Stoffübergangsbereich

Abbildung 4.17 zeigt den unbehandelten Querschnitt einer Anodisc Membran, hierbei blickt man in die Porenlängsschnitte hinein. Die Fragmente auf der Oberfläche sind Alunimiumoxidreste des Herstellungsverfahrens. Abbildung 4.18 zeigt das Profil einer bei 700 °C mit PyC beschichteten Membran. Es ist zu erkennen, dass die Poren infiltriert worden sind, d.h. eine Beschichtung der Porenoberfläche stattgefunden hat. Im Gegensatz zu Abbildung 4.17 sieht man im mittleren und rechten Bereich des Bildes nicht in die Porenlängsschnitte, sondern auf die geschlossenen Kohlenstoffröhrchen, die sich in den Poren der Aluminiumoxidmembran abgeschieden haben. Das Templatmaterial, das sich zwischen den Kohlenstoffröhrchen befinden müsste, ist beim Kryobruch aus den Zwischenräumen herausgebrochen. Im linken Teil des Bildes ist der umgekehrte Fall zu sehen, die Kohlenstoffbeschichtung/Kohlenstoffröhrchen ist beim Kryobruch aus dem Templat herausgebrochen.

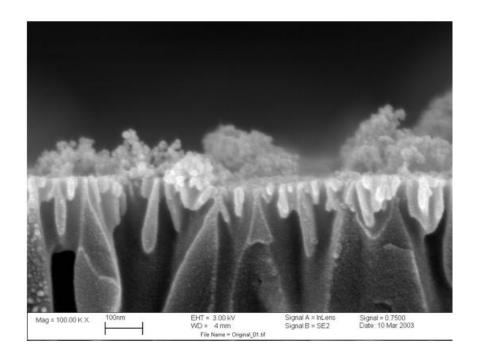


Abbildung 4.17: REM Anodisc - unbeschichtete Membran

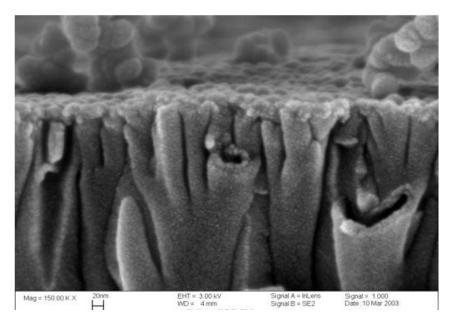


Abbildung 4.18: REM Anodisc - kinetischer Bereich

#### 4.2.2 Einfluss der Polyaromaten

Es wird nun die Rolle der Gasphasenreaktion, die den ersten Schritt der Pyrokohlenstoffabscheidung darstellt, diskutiert. Ziel ist es, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen die Gasphasenreaktion von Benzol zu vernachlässigen ist. Die in diesem Fall unerwünschte Reaktion würde zu Polyaromaten in der Gasphase führen, die wiederum zu einer erhöhten Abscheiderate und einer Verblockung der Poren führt. Ebenfalls kann es zu ungewünschter Rußbildung in der Gasphase kommen. Für die Gasphasenanalytik werden der Gaschromatograph PU 4410 der Firma Philips mit der Säule RTx-5 Crossband 5% diphenyl-95%dimethylpolysiloxane, 15m  $d_i$  0,25 und die Vorsäule IP Deact 5m  $d_i$  0,53 on column verwendet. Detektor, Gas, PAK's,

Die Gasphase wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Gasproben wird direkt am Ausgang des Reaktors gezogen. Abbildung 4.19 gibt zwei der zahlreichen analytischen Ergebnisse der Gasphasenreaktionen für 700 °C und 850 °C wieder. Bei 700 °C, wird nur Benzol in der Gasphase detektiert. Bei Temperaturen  $\geq 850$  °C kommt es hingegen zur Bildung von Polyaromaten. Im Gegensatz zu der Analyse bei 700 °C, werden neben Benzol auch Biphenyl, para-Terphenyl sowie Anthracen und Naphthalin nachgewiesen.

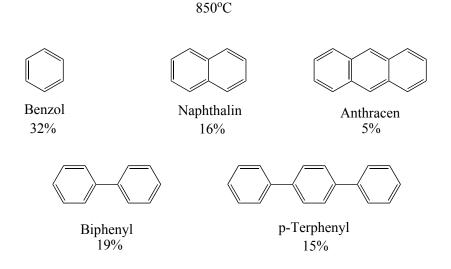
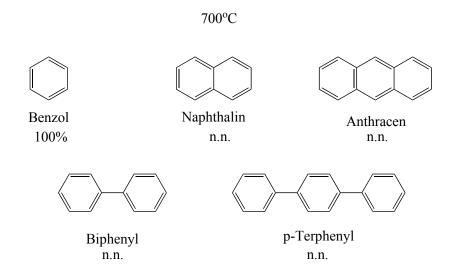


Abbildung 4.19: Gasphasenreaktion - Polyaromaten



Diese Polyaromaten führen zu einem schnellen, unkontrollierten Wachsen der Pyrokohlenstoffschichten. Es bilden sich sogenannte Cluster auf der Oberfläche der Membran die einen Teil der Poren verschließt. In der REM-Aufnahme Abbildung 4.20 ist diese unerwünschte Domainenbildung gezeigt. Die Permporosimetriemessungen der in Abbildung 4.20 gezeigten Anodisc Membranen sind in Abbildung 4.21 zeigt. Die Messwerten bestättigen den Verlust an Poren bei der hochtemperatur beschichteten Membran.

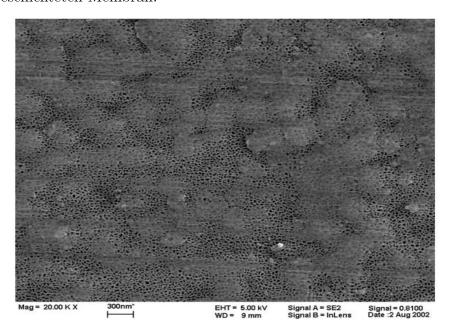


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme Anodisc 25 Domainenbildung bei T=850°C

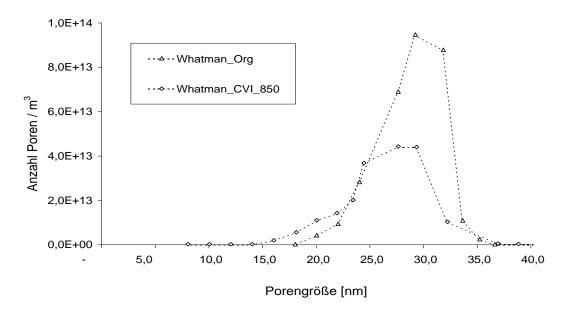


Abbildung 4.21: Porenverlust durch Domainenbildung - Verteilung

#### 4.2.3 Kontrollierte Reduktion der Porendurchmesser

Die durch die Vorversuche mit der Aktivkohle erhaltenen Daten aus Kapitel x werden genutzt, um durch Variation der Temperatur und Beschichtungszeit eine gezielte Verkleinerung der Porendurchmesser in den Membranen Anodisc (20 nm) und UF7 (7 nm) zu erzielen. Die durch die Pyrokohlenstoffabscheidung hergestellten Kohlenstoffmembranen werden alle mittels Permporosimetrie vermessen. Da es bei den infiltrierten Membranen nicht möglich ist, den Träger und die aktive Schicht zu trennen, ist die Thermoporosimetrie für die weiteren Untersuchungen nicht geeignet. Zusammenfassend lässt sich für die Thermoporosimetrie sagen, dass es sich trotzdem bei diesem Messverfahren um eine sehr effiziente und schnelle Methode zur Charakterisierung von porösen Stoffen handelt.

In Abbildung 4.22 und 4.23 sind Ergebnisse der beiden Membranen *Anodisc* und *UF7* gezeigt. In beiden Versuchsreihen ist es möglich, die Poren gleichmäßig zu infiltrieren, d.h., die Porendurchmesser gezielt zu verkleinern, ohne die Porengrößenverteilung wesentlich zu verändern oder Poren zu verschließen. Wie aus Abbildung 4.22 hervorgeht, können innerhalb eines Zeitraumes von 14 h, jede gewünschte mittlere Porengröße zwischen 28 und 2 nm eingestellt werden.

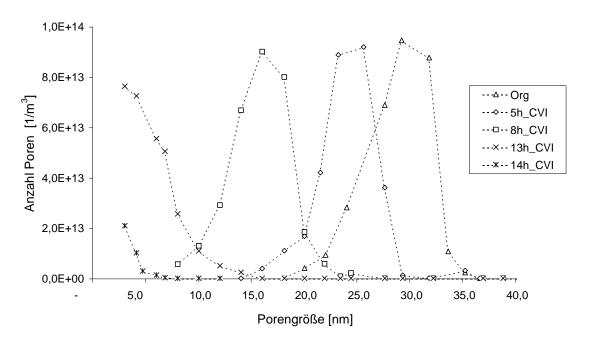


Abbildung 4.22: Porenverkleinerung der Anodisc-Membran, PyC-Beschichtung bei 725  $^{o}\mathrm{C}$ 

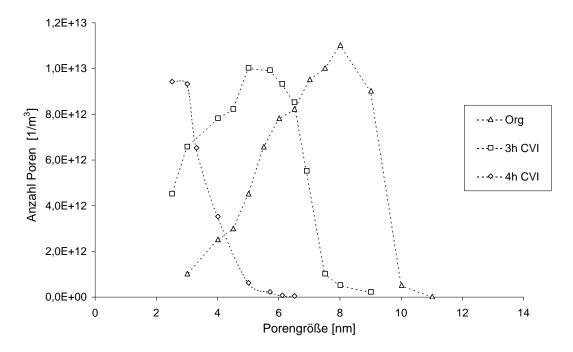


Abbildung 4.23: Porenverkleinerung der UF 7, PyC-Beschichtung bei 725  $^{o}\mathrm{C}$ 

Gleiches gilt für die Kerafol Membran UF7, bei der jeder mittlere Porendurch-

messer zwischen 7,7 nm und 2 nm eingestellt werden kann. Da das Ausgangsmaterial mit einem mittleren Porendurchmesser von 7,7 nm wesentlich kleiner ist, verkürzte sich die Beschichtungszeit im Vergleich zur Anodisc Membran um 10 h. Eine Reduktion der Porengrößen in der Kohlenstoff-Ultrafiltrationsmembran  $CARBOCOR^{TM}$  ist nicht möglich, da die Trennschicht der Membran durch die Temperaturen des CVI-Prozesses beschädigt worden ist.

Die gezielte Verkleinerung der Porengrößen lässt sich neben den oben aufgeführten Permporosimetrie-Messungen auch anhand von REM Aufnahmen beobachten. Die Abbildungen 4.24, 4.25 und 4.26 zeigen Aufsichten der in Abbildung 4.22 vermessenen Anodisc Membranen. In Abbildung 4.24 ist eine unbehandelte, nicht beschichtete Membran zu sehen. Man erkennt deutlich die typische Struktur einer anodischoxidierten Aluminiumoxidmembran. Abbildung 4.25 zeigt eine über 5 h mit Benzol beschichtete Membran. Es ist deutlich zu sehen, dass es zu einer Verengung der Poren aufgrund der aufgewachsenen Kohlenstoffschichten gekommen ist. Abbildung 4.26 zeigt eine deutliche Verkleinerung der Poren. Die Membran wird über 8 h bei 725 °C mit Benzol infiltriert. Die Abscheidung von Kohlenstoff innerhalb des Trägers ist gut in Abbildung 4.18 zu erkennen. Diese Beschichtung des Trägers hat allerdings keinen nennenswerten Einfluss auf die Permeabilität, da die eigentlichen Permeabilitätseigenschaften von der aktiven Schicht der Membran bestimmt werden. Die vollständige Beschichtung der Oberfläche ist für die Trenneigenschaften, bzw. für den Transportmechanismus durch die Membran, von Bedeutung. Die Verengung des gesamten Porensystems ist, wie oben beschrieben, mit einer Änderung der Permeabilät, aber auch einer Anderung der Oberflächeneigenschaften wie Hydrophobie, elektrische und thermische Leitfähigkeit verbunden. Hervorgerufen werden diese Phänomene durch die Eigenschaften des abgeschiedenen Pyrokohlenstoffs. Im Rahmen dieser Arbeit kann aber nicht auf nähere Untersuchungen zur Anderung der Oberflächeneigenschaften eingegangen werden.

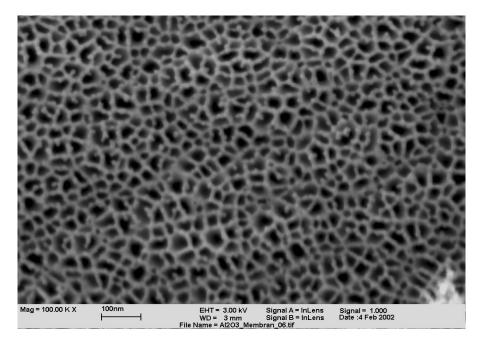


Abbildung 4.24: REM Anodisc Original

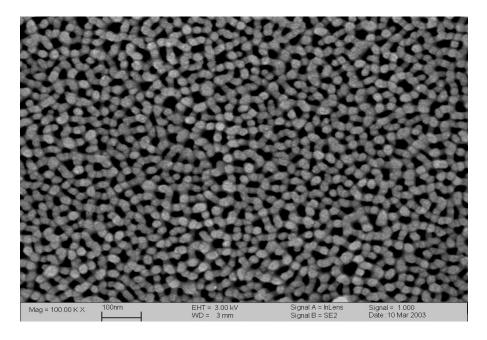


Abbildung 4.25: REM Anodisc 5h CVI, PyC-Beschichtung bei  $725^{o}\mathrm{C}$ 

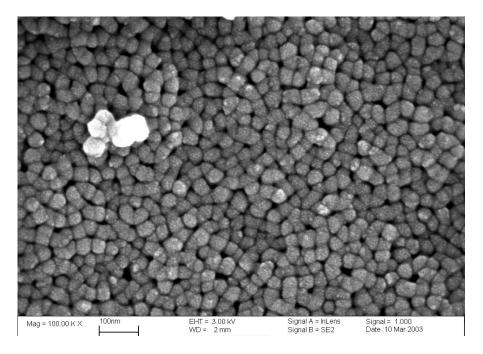


Abbildung 4.26: REM Anodisc 8h CVI, PyC-Beschichtung bei  $725^{\circ}$ C

Die Mikroskopaufnahmen 4.24, 4.25 und 4.26 werden mit dem Graphikprogramm Optimas 6.5 ausgewertet. Abbildung 4.27 zeigt die Ergebnisse. Wie schon im Abschnitt 4.1.5 beschrieben fallen die Porengrößenverteilungen bei der graphischen Auswertung wesentlich breiter aus als bei den Permporosimetriemessungen. Betrachtet man die reine Verschiebung, z.B. des mittleren Porendurchmesser zu kleineren Poren Tabelle 4.1, stimmen die Ergebnisse der optischen Auswertung mit den Ergebnissen der Permporosimetriemessungen überein.

Tabelle 4.1: Vergleich der Porenverkleinerung bestimmt mittels Permporosimetrie - graphische Auswertung

Beschichtungsdauer [h]	Permporosimetrie mittler- er Porendurchmesser [nm]	graphische Auswertung mittlerer Porendurchmesser [nm]
0	29,0	29,3
5	25,2	24,5
8	15,7	14,7

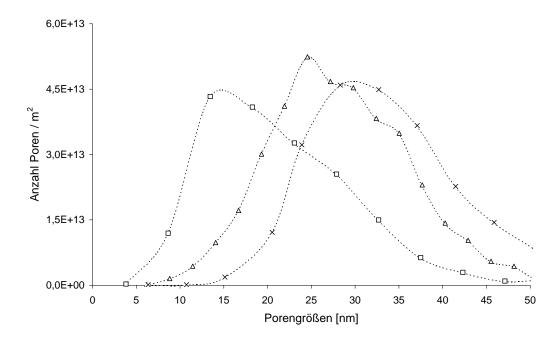


Abbildung 4.27: Graphische Auswertung der beschichteten Anodisc Membranen

## 4.3 Kohlenstoffmembranträger

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Pyrolyseversuche für symmetrische und asymmetrische Kohlenstoffmembranen gezeigt und diskutiert. Ziel ist es mikroporöse Trägermaterialien mit möglichst kleinen Poren und einer engen Porenverteilung herzustellen, um die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 von mesoporösen auf mikroporösen Materialien anzuwenden.

#### 4.3.1 Symmetrische Trägermaterialien

Wie bereits beschrieben, werden für die Pyrolyseversuche das Polyimid Kapton ausgewählt und in der in Abbildung dargestellten Apparatur unter den aufgeführten Bedingungen pyrolisiert, mit dem Ziel Kohlenstoffträgermaterialien mit einer sehr engen Porenverteilung herzustellen. Während des Aufheizvorganges veränderen die Polymerfilme ihre Farbe von gelb/orange transparent zu dunkel braun. Nach der Pyrolyse sind die Polyimidfilme schwarz glänzend und intransparent.

Die durch die Pyrolyse erhaltenen symmetrischen Kohlenstoffmembranen sind

sehr spröde und bruchempfindlich. Sie müssen zusätzlich gestützt werden, um eine weitere Verarbeitung zu ermöglichen. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die erhaltenen Kohlenstoffmembranen, die verwendeten Temperaturen und den Massenverlust der Polyamidfilme durch die Pyrolyse. Der Massenverlust liegt je nach Temperaturführung zwischen 36 und 42 %. Die Polymerfilme verziehen sich während der Pyrolyse. Durch die Schrumpfung des Materials kommt es zu Verwerfungen, so dass die Kohlenstoffmembranen ihre planare Struktur verlieren. Ein Einklemmen, bzw. Stützen der Membranen während der Pyrolyse zwischen Kohlenstofffilzen kann diese Verwerfungen abschwächen, aber nicht verhindern.

Tabelle 4.2: Versuchsbedingungen für die Polymerpyrolyse

Polymer	Temperatur $[^{o}C]$	Aufheizrate $[^{o}C/min]$	Massenverlust [%]
Kapton 30 HN	500	1	37
Kapton 30 HN	500	3	36
Kapton 30 HN	700	1	38
Kapton 30 HN	700	3	38
Kapton 30 HN	900	1	41
Kapton 30 HN	900	3	39
Kapton 100 VN	500	1	36
Kapton 100 VN	500	3	36
Kapton 100 VN	700	1	38
Kapton 100 VN	700	3	38
Kapton 100 VN	900	1	42
Kapton 100 VN	900	3	41

Bei einigen Membranen sind die Verwerfungen so stark, dass sie nicht nachträglich mit einem Träger unterstützt werden können. Insbesondere die Kohlenstoffmembranen des Kaptons 30 HN sind sehr fragil, so dass eine weitere Verarbeitung bzw. Vermessung nicht möglich ist. Die Großzahl der erhaltenen Kohlenstoffembranen sind bei den Permeabilitätsmessungen beschädigt worden. Mit den erhaltenen Membranen des Kaptons 100 VN können Permeabilitätsmessungen erfolgreich durchgeführt werden. Tabelle 4.6 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4.3: Gastrennung mit symmetrischen Kohlenstoffmembranen

Polymer	$ m N_2$ $ m [mol\ /m^2\ s\ Pa]$	Permeabilität $O_2$ $[mol/m^2 s Pa]$	$ m CO_2$ $ m [mol/m^2~s~Pa]$
Kapton 30 HN - 500 - 1	_	_	_
Kapton 30 HN - 500 - 3	-	-	-
Kapton 30 HN - 700 - 1	-	-	_
Kapton 30 HN - 700 - 3	-	-	-
Kapton 30 HN - 900 - 1	-	-	-
Kapton 30 HN - 900 - 3	-	-	-
Kapton 100 VN - 500 - 1	-	-	-
Kapton 100 VN - 500 - 3	$3,6\cdot10^{-9}$	$2,7\cdot10^{-9}$	$2,2\cdot10^{-9}$
Kapton 100 VN - 700 - 1	$6.9 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	-
Kapton 100 VN - 700 - 3	$6.9 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	-
Kapton 100 VN - 900 - 1	$7.5 \cdot 10^{-9}$	-	-
Kapton 100 VN - 900 - 3	=	-	-

Abbildung 4.28 zeigt eine REM-Aufnahme einer pyrolisierten Kaptonmembran im Querschnitt. Deutlich erkennbar ist die homogene Struktur. Es sind keine Mikrorisse oder Blasenbildung zu erkennen. Es gibt vereinzelte Störstellen, die jedoch lokal begrenzt sind und keinen Einfluss auf die Permeabilität haben.

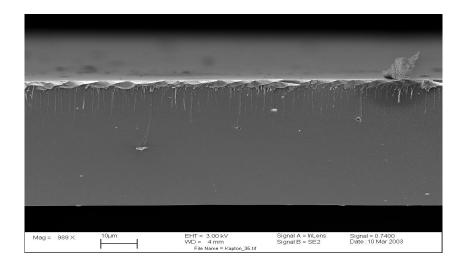


Abbildung 4.28: REM Kapton Querschnitt

Aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit und der nicht vorhandenen oder sehr geringen Permeabilität, können keine erfolgreichen Messungen zur Porengrößenbestimmung erfolgen. Es ergeben sich zusätzlich große Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit der Versuche. Die erhaltenen Kohlenstofffilme waren nicht stabil genug und wiesen eine zu geringe Permeabilität auf, so dass die Arbeiten mit asymmetrischen Trägermaterialien fortgesetzt worden sind.

#### 4.3.2 Asymmetrische Trägermaterialien

Wie bei den symmetrischen Trägern werden auch die beschichteten Materialien in der oben beschriebenen Apparatur unter den in Kapitel 3.4 genannten Bedingungen pyrolysiert. Die Polymerfilme änderen ihre Farbe im Fall vom Matrimid von gelb transparent und im Falle des Phenodur von bräunlich zu schwarz und intransparent. Aufgrund der unterschiedlichen Kohäsionsspannungen kommt es bei den Pyrolyseprozessen der matrimidbeschichteten Träger zu Spannungen und Mikrorissen in den Kohlenstoffschichten. Die Membranen sind damit unbrauchbar und konnten nicht weiter modifiziert werden. Im Falle des Phenolharzes platzen die aufgebrachten Schichten komplett von dem Trägermaterial ab. Die hier beschreibenen Versuche stehen exemplarisch für eine große Zahl an weiteren Versuchsreihen mit: unterschiedlichen Trägermaterialien aus Aluminiumoxid und Aktivkohle. Im Weiteren wurden verschiedene Phenolharze, Phenodur PR 263 und PR 897, sowie Polyacrylamid zum Beschichten eingesetzt. In allen Versuchsreihen kommt es zu Rissbildungen oder die aufgetragene Schichten platzte ab, so dass die Membranen für weitere Permeabilitätsmessungen unbrauchbar. Die erhaltenen Daten der matrimidbeschichteten Träger konnten jedoch in das Modell eingebunden werden.

## 4.4 Gastrennung mit Kohlenstoffmembranen

Die Folgenden, durch Kohlenstoffabscheidung hergestellten Membranen werden auf ihre Permeabilitäten und Gastrenneigenschaften untersucht. Die Membranen werden mit der unter 3.1.4 beschriebenen Messanordnung vermessen. Die Ergebnisse in Tabelle 4.4 und 4.5 stehen exemplarisch für alle Permeationsmessungen

der kohlenstoffbeschichteten Ultrafiltrations-Membranen UF7 und Anodisc. Auf die Auflistung dieser Daten wird verzichtet, da keine neuen Erkenntise damit verbunden sind.

Tabelle 4.4: Permeabilitätsmessung der beschichteten UF7 Membranen

Membran		Permeabilität		Selektivitä	t
UF7	$N_2$ [mol/m <sup>2</sup> s Pa]	${\rm H_2} \\ {\rm [mol/m^2~s~Pa]}$	$\begin{array}{c} {\rm Propen} \\ {\rm [mol/m^2~s~Pa]} \end{array}$	$H_2/N_2$ [-]	$\frac{\mathrm{Propen}/\mathrm{N}_2}{[\text{-}]}$
unbehandelt 3 h 4 h	$   \begin{array}{c}     17,4 \cdot 10^{-6} \\     9,5 \cdot 10^{-6} \\     3,5 \cdot 10^{-6}   \end{array} $	$65,1 \cdot 10^{-6} 35,6 \cdot 10^{-6} 12,9 \cdot 10^{-6}$	$   \begin{array}{c}     14,5 \cdot 10^{-6} \\     7,8 \cdot 10^{-6} \\     2,9 \cdot 10^{-6}   \end{array} $	3,74 3,75 3,69	0,83 0,82 0,83

Tabelle 4.5: Permeabilitätsmessung der beschichteten Anodisc Membranen

Membran		Permeabilität		Selektivitä	t
Anodisc	$N_2$ [mol/m <sup>2</sup> s Pa]	${\rm H_2} \\ [{\rm mol/m^2~s~Pa}]$	$\begin{array}{c} {\rm Propen} \\ {\rm [mol/m^2~s~Pa]} \end{array}$	$ m H_2/N_2$ [-]	$\frac{\mathrm{Propen}/\mathrm{N}_2}{[\text{-}]}$
unbehandelt 8 h 13 h	$83,2 \cdot 10^{-6} $ $42,4 \cdot 10^{-6} $ $12,8 \cdot 10^{-6} $	$ 311 \cdot 10^{-6}  159 \cdot 10^{-6}  48, 2 \cdot 10^{-6} $	$68,2 \cdot 10^{-6} 35,6 \cdot 10^{-6} 10,8 \cdot 10^{-6}$	3,74 3,75 3,77	0,82 0,84 0,84

Aus den Messungen geht klar hervor, dass die Permeabilitäten mit zunehmender Beschichtung stark abnehmen. An den Selektivitäten sieht man, dass Knudsendiffusion der vorherrschende Transportmechanismus in allen Membranen ist. Bei reiner Knudsendiffusion ergibt sich die ideale Selektivität aus der Wurzel des Verhältnises der Molmassen. Für Wasserstoff/Stickstoff 3,74 und für Propen/Stickstoff 0,82.

Die Messwerte der beschichteten Anodisc Membran (13 h) werden dazu aus-

gewählt, dass Tranportmodell zu validieren. Da mit reinen Komponenten gearbeitet wird, vereinfachen sich Gleichung (2.43) und (2.44) zu:

$$N_1 = -\frac{1}{RT} \left( D_{k1e} + \Delta_{1e}^O + \frac{B_0 \, p}{\mu} \right) \nabla p, \tag{4.2}$$

und Gleichung (4.2) kann über die Membrandicke von z=0, mit p=p(0) und z=L mit p=p(L) intergriert werden. Umgestellt, ergibt sich für die Permeabilität  $P_1$ 

$$P_{1} = \frac{N_{1}L}{\Delta p}$$

$$= \frac{1}{RT} \left( D_{k1e} + \frac{B_{0}p_{m}}{\mu_{1}} \right) + \frac{1}{RT\Delta p} \int_{p(L)}^{p(0)} (\Delta_{1e}^{O}) dp,$$
(4.3)

$$\frac{N_1 RT}{v_1 \Delta p} = \frac{K_0}{L} + \frac{1}{L v_1 \Delta p} \int_{p(L)}^{p(0)} \Delta_1^O e \ dp + \frac{B_0}{L} \left[ \frac{p_m}{\mu_1 \ v_1} \right]. \tag{4.4}$$

Wenn die Daten der Permeabilitätsmesssungen in der Form Flux in Abhängigkeit des Druckes  $p_m$ , in der abgebildeten Weise (Abbildung 4.29, 4.30 und 4.31), aufgetragen werden, lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- reine Knudsendiffusion, die Daten der gemessenen Gase liegen auf einer Geraden mit der Steigung Null
- gleichzeitigen Knudsendiffusion und konvektivem Fluss, die Daten der gemessen Gase liegen auf einer Geraden mit einer Steigung > 0
- gleichzeitige Knudsen-Diffusion mit Oberflächen- oder Lösungsdiffusion, die Daten der einzelnen Gase liegen auf Geraden mit der Steigung Null, deren Ordinatenwerte differieren, aufgrund der Anteile eines stoffspeziefischen Oberflächendiffusionsfluxes.

#### 4.4.1 Knudsen-Diffusion in porösen Membranen

Knudsen-Diffusion ist die häufigste Transportart von Gasen in mikroporösen Membranen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit des Transportes durch Oberflächendiffusion, wenn die Gase signifikant auf der Oberfläche adsorbieren, oder durch konvektive Anteile, z.B. in defekten Membranen. Wenn jedoch alle anderen Mechanismen außer der Knudsen-Diffusion ausgeschlossen werden können, reduziert sich die Gleichung (4.4) auf

$$\frac{N_1 RT}{v_1 \Delta p} = \frac{K_0}{L}. (4.5)$$

Alle Daten der gemessen Gase müssen auf einer einzelnen horizontalen Geraden liegen. Abbildung 4.29 zeigt am Beispiel der kohlenstoffbeschichteten Anodisc Membran (13 h) exemplarisch für alle in dieser Arbeit beschichteten Membranen, dass der Transport der Gase durch die Membran allein durch Knudsen-Diffusion stattfindet.

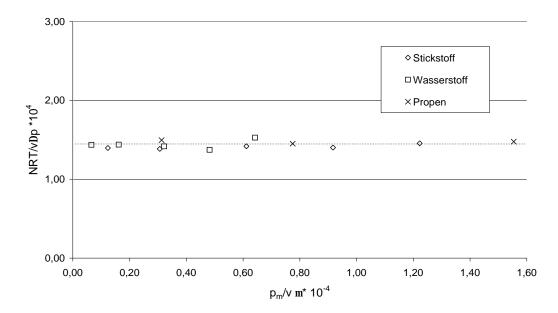


Abbildung 4.29: Knudsen-Diffusion verschiedener Gasen durch die kohlenstoffbeschichtete Anodisc Membran (13 h)

# 4.4.2 Gleichzeitige Knudsen-Diffusion und konvektiver Fluss in porösen Membranen

Der konvektive Fluss trägt nicht zur Stofftrennung bei und ist daher bei Membranverfahren unerwünscht. Tabelle 4.6 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer asymmetrischen Kohlenstoffmembranen aus Matrimid.

Tabelle 4.6: Permeabilitätsmessung einer asymmetrischen matrimidbeschichteten Kohlenstoffmembranen

Druckdifferenz $\Delta p$ [Pa]	Permeabilität $N_2$ [mol/m <sup>2</sup> s Pa]	${ m O_2}$ $[{ m mol/m^2~s~Pa}]$	Selektivität $N_2/O_2$ [-]
2000 5000 10000 15000 20000	$8,3 \cdot 10^{-5}$ $9,2 \cdot 10^{-5}$ $10,2 \cdot 10^{-5}$ $11,4 \cdot 10^{-5}$ $12,4 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$ $9.2 \cdot 10^{-5}$ $10.1 \cdot 10^{-5}$ $11.3 \cdot 10^{-5}$ $11.8 \cdot 10^{-5}$	1,02 1,00 1,01 1,01 1,05

In diesem Fall wird aus Gleichung (4.4)

$$\frac{N_1 RT}{v_1 \Delta p} = \frac{K_0}{L} + \frac{B_0}{L} \left[ \frac{p_m}{\mu_1 v_1} \right],\tag{4.6}$$

und die Daten der gemessenen Gase müssen auf einer Geraden mit der Steigung >0 liegen. Die Steigung der Geraden ist abhängig von der d'Arcy Permeabilität  $B_0$  und der Membrandicke l. Aus dem Abschnitt der y-Achse lässt sich der Wert für  $K_0$  und aus der Steigung und der Wert für  $B_0$  bestimmen. Mittels Gleichung (4.7) lässt sich ein mittlerer Porenradius errechnen.

$$r = \frac{16 B_0}{3 K_0},\tag{4.7}$$

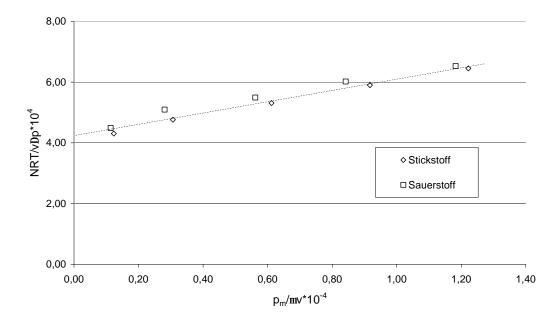


Abbildung 4.30: Gleichzeitige Knudsen Diffusion und konvektiver Transport verschiedener Gasen durch eine Kohlenstoffmembran

Für die oben vermessene Membran erhält man einen theoretischen mittleren Porendurchmesser von 2,6  $\mu$ m. Dieser hohe Wert kann nur auf Mikrorisse in der Membran zurückgeführt werden und begründet auch die nicht vorhandene Selektivität.

#### 4.4.3 Gleichzeitige Knudsen- und Oberflächendiffusion

Der Beitrag zum Flux durch Oberflächendiffusion einer Spezie hängt von der Neigung der Spezie ab, auf der Porenoberfläche zu adsorbieren. Dies ist ein wichtiger Mechanismus für den Transport und die Trennung in einer porösen Membran. Aus Gleichung (4.4) ergibt sich

$$\frac{N_1 RT}{v_1 \Delta p} = \frac{K_0}{L} + \frac{1}{L v_1 \Delta p} \int_{p(L)}^{p(0)} \Delta_{1e}^{O}(p) dp.$$
 (4.8)

Die in dieser Arbeit angefertigten Membranen zeigen nicht den gewünschten Oberflächendiffusionseffekt. Daher ist es nicht möglich den Modelansatz mit

Messwerten zu validieren. Der Kurvenverlauf einer Membran, die Oberflächendiffusion zeigt würde wie folgt aussehen.

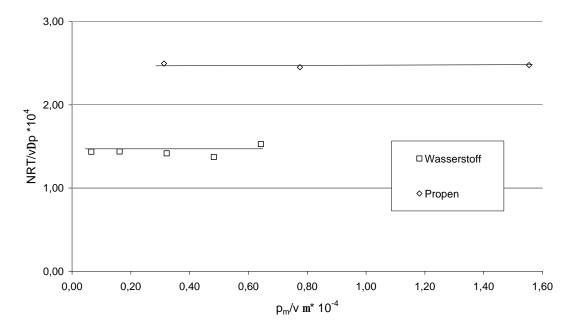


Abbildung 4.31: Gleichzeitige Knudsen- und Oberlächendiffusion verschiedener Gasen durch eine Kohlenstoffmembran (fiktiv)

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Anorganische Membranen finden heute ihre Anwendung in vielen Bereichen der Wasseraufbereitung, der Ultrafiltration von Suspensionen (Katalyse) und in Spezialgebieten der Gastrennung. Auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung werden Ultrafiltrations-Membranen aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff aufgrund ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften eingesetzt. Bei der Gastrennung werden sogenannte nanoporöse, selektive-surface-flow-Membranen z.B. zur Trennung von Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Gemischen verwendet.

In der Membranforschung ist es schon immer das Ziel gewesen, die Porengrößen poröser Membranen für spezifische Trenneigenschaften exakt einzustellen. Es ist von großem Interesse, Verfahren zu entwickeln bzw. weiterzuentwickeln mit denen es möglich ist, Membranen auf ihr entsprechendes Einsatzgebiet hin zu optimieren. Mikroporöse Kohlenstoffmembranen mit Porengrößen kleiner 2 nm zeigen ein großes Potenzial für Gastrennaufgaben, bei denen hohe Trennfaktoren gefordert sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verfahren zur gezielten Einstellung von Porengrößen zur Verfügung zu stellen, sowie Messverfahren zu optimieren, mit denen diese Modifikationen dokumentiert werden können. Im Weiteren wurden mit den ermittelten Daten zur Gastrennung ein Modell zur Erfassung der Transportphänomene in porösen Membranen erstellt und validiert.

Die während dieser Arbeit eingesetzten und angepassten Messverfahren erlauben die exakte Bestimmung der strukturellen Parameter, wie Porengröße und Porengrößenverteilung und schaffen damit die Basis für die Bereitstellung und Optimierung der Reaktionsparameter des CVI-Beschichtungsprozesses, der für die Verkleinerung der Porengrößen ausgewählt worden ist. Es kommen folgende Charakterisierungsverfahren zum Einsatz: Thermoporosimetrie, Permporosimetrie, Rasterelektronenmikroskopie und Permeabilitätsmessungen. Thermoporosimetrie ist eine effiziente und schnelle Methode zur Charakterisierung von porösen Stoffen, vor allem im Bereich symmetrischer Keramikmembranen, da dort ausreichend Material der Trennschicht für die Untersuchung zur Verfügung steht. Im Vergleich der Charakterisierungsmethoden ist sie aber nur bedingt für die Analyse

der verwendeten asymmetrischen Membranen anwendbar. Die Permporosimetrie ist das Verfahren der Wahl für die Porengrößenbestimmung in asymmetrischen anorganischen Membranen. Die besonderen Vorteile der Permporosimetrie sind, dass nur die durchgängigen aktiven Poren und in den Poren jeweils die engsten Stellen gemessen werden, und dass das Verfahren nicht auf eine Mindestmenge an Membranmaterial angewiesen ist. Vergleichbare Verfahren wie Adsorptions-Desorptionsspektroskopie (BET), Quecksilberporosimetrie oder Thermoporosimetrie benötigen eine bestimmte Mindestmenge an Material und vermessen das gesamte Porenspektrum, inklusive Dead-End-Poren, was zu einer Verfälschung der Messdaten führt. Graphische Auswertungen von Mikroskopaufnahmen liefern nur qualitative Ergebisse, da Aufsichtaufnahmen nur die äußere Oberfläche der Poren wiedergeben können.

Die direkte Optimierung der CVI-Bedingungen an den Trägermaterialien (Ultrafiltrationsmembran *UF7*, der Firma Kerafol, Eschenbach; *Anodisc*, der Firma Whatman, Maisstone, England; *Carbocor*, der Firma Koch, Düsseldorf) stellt sich als schwierig heraus, da die asymmetrische Struktur der Membran keine ausreichenden Messeffekte liefert. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte daher an Aktivkohle als Trägersubstanz. Die drei typischen Arbeitsbereiche poröser Körper: Diffusions-, Stoffübergangs- und kinetischer Bereich können an der Aktivkohle gezeigt und auf die Membranträgermaterialien erfolgreich übertragen werden. Die Untersuchungen der Gasphasenreaktion des CVI-Porzesses zeigen, dass es bei Temperaturen über 750 °C zu einer Transportlimitierung und bei Temperaturen größer 850 °C zu einer vermehrten Gasphasenreaktion kommt. Diese führen zu Polyaromaten, die zwar die PyC-Abscheiderate erhöhen, aber die Poren verschließen.

Mit Hilfe der Aussagen der leistungsfähigen Charakterisieungsverfahren sowie der Optimierung der CVI-Reaktionsparameter kann die Porengröße verschiedener Ultrafiltrations-Membranen gezielt und kontrolliert auf jede beliebige Porengröße verkleinert werden. Mittels der Permorometrie kann diese Verkleinerungen der Porendurchmesser von Mesoporen bis zu einer Größe von 2 nm verfolgt werden. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen dienen zur Validierung dieser Messungen. Unterhalb der Porengröße von 2 nm erfolgt die Charakterisierung mittes

Permeabilitätsmessungen. Anhand der erhaltenen Messdaten kann ein Modell zum Transport von Gasen durch poröse Membranen validiert werden. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass bei den hergestellten Kohlenstoffmembranen noch keine Oberflächenselektivität gemessen werden kann. Im Weiteren können realtiv schnell die Einsatzgrenzen der durch Polymerpyrolyse hergestellten nanoporösen Kohlenstoffträger aufgezeigt werden. Obwohl diese Membranen in vielen Veröffentlichungen gute Ergebnisse als Kohlenstoffmembranen zur Gastrennung im Labormassstab erreichen, haben sie aufgrund von Schwierigkeiten bei Synthese und Präparation nicht das Potenzial, zu großflächigen Membranen oder als Membranträgermaterial zu fungieren.

Die zukünftigen Anforderungen und Erwartungen an Kohlenstoffmembranen sind und bleiben hoch. Oberflächenselektivität wird in der Gastrennung eine entscheidende Rolle spielen. Daher sind wichtige Teilgebiete zur Entwicklung von hochleistungsfähigen Kohlenstoffmembranen die Aktivierung und die Modifikation der Oberflächengruppen. Im Weiteren müssen Ausgangsmaterialien gefunden werden, die eine sehr enge Porengrößenverteilung aufweisen. Die Entwicklung von Materialien dieser neuen Generation von Membranen befindet sich gerade erst am Anfang. Aufgrund ihrer hydrophoben und stromleitenden Eigenschaften sind kohlenstoffbeschichtete Membranen Erfolg versprechende Membranen für Trennprozesse in der flüssigen Phase.

### Literatur

Keizer, K.; Verweij, H.
 Progress in inorganic membranes
 Chemtech (1996) 37-41

[2] Soria, R.Overview on industrial membranesCatal. Today 25 (1995) 285-290

[3] Hsieh, H.P.Inorganic membrane reaktorsMembr. Mater. Proc. 84 (1991) 1-70

[4] Hsieh, H.P.

Inorganic Membranes for Separation and Reaction
Elsevier, Amsterdam 1996

 [5] Rao, M.B.; Sircar, S.
 Performance and pore characterisation of nanoporous carbon membran for gas separation
 J. Membr. Sci. 110 (1996) 109-118

[6] Rao, M.B.; Sircar, S Nanoporous carbon membranes for gas separation Gas Sep. Purif. 7 (1993) 279-284

[7] Acharya, M.; Foley, H.C.
 Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air seperation
 J. Membr. Sci. 161 (1999) 1-5

[8] Fuertes, A.B.
 Adsorption-selective carbon membrane for gas separation
 J. Membr. Sci. 177 (2000) 9-16

[9] Bauer, J.M.; Elyassini, J.; Moncorge, G.; Nodari, E.; Totino, E. New developments and application of carbon membranes Key Eng. Mater. 61/62 (1991) 207

[10] Hayashi, J.; Mizuta, H.; Yamamoto, M.

Pore size control of carbonized BPTA-pp 'ODA polyimide membrane by chemical vapour deposition of carbon

- J. Membr. Sci. 124 (1997) 243-251
- [11] Fuertes, A.B.; Centeno, T.A.

Preparation of supported carbon molecular sieve membrane,

- J. Membr. Sci. 144 (1998) 105-111
- [12] Liang, C.H.; Sha, G.Y.; Guo, S.C.
  Carbon membrane for gas separation derived from coal ta pitch
  Carbon 37 (1999) 1391-1397
- [13] Rao, M.B.; Sircar, S.

  Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow
  - J.Membr. Sci. 85 (1993) 253-264
- [14] Nomura, T.; Fujii, T.; Suzuki, M.

Application of the ceramic membrane with hydrophobic skin layer to separation of activated sludge

Water Sci. Technol. 35 (1997) 137-144

- [15] Huotari, H.M.; Huisman, I.H.; Tragardh, G.
   Electrically enhanced crossflow membrane as a cathode
   J. Mem. Sci. 156 (1999) 49-60
- [16] Kokufata, E.; Yamauchi, T.; Osada, Y.
  Electrically controlled separation of maleic and fumaric acid through a poly(vinyl alcohol)/poly(acryllic acid) composite membrane
  Polym. Gels Networks 1 (1993) 247-255
- [17] Kokufata, E.; Yamauchi, T.; Osada, Y.
  Electrically controlled separation of maleic and fumaric acid through a poly(vinyl alcohol)/poly(acryllic acid) composite membrane
  Polym. Gels Networks 3 (1995) 397-406

[18] Ash, R.; Barrer, R.M. Lowson, R.T.

Transport of single gases and of binary gas-mixtures in a microporous carbon membrane

- J. Chem. Soc., Trans. I 69 (1973) 2166-2178
- [19] Koresh, J.E.; Soffer, A.

The carbon molecular sieve membranes. General proporties and the permeability of CH4/H2 mixture

Sep. Sci. Technol. 22 (1987) 973-982

[20] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Mechanism of permeation through molecular-sieve carbon membrane. Part

- 1. The effect of adsorption and the dependence on pressure
- J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 82 (1986) 2057-2063
- [21] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Molecular sieve carbon permselective membrane Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation

Sep. Sci. Technol. 18 (1983) 723-734

[22] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Study of molecular sieve carbons. Part 1. Pore structure, gradual pore opening and mechanism of molecular sieving

- J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 76 (1980) 2457-2471
- [23] Bird, A.J.; Trimm, D.L.

Carbon molecular sieves used in gas separation membranes Carbon 21 (1983) 177-183

[24] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Study of molecular sieve carbons. Part 2. Estimation of cross-sectional diameters of non-spherical molecules

- J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 76 (1980) 2472-2485
- [25] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Molekular sieving range of pore diameters of adsorbents

J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 76 (1980) 2507-2511

[26] Koresh, J.E.; Soffer, A.

Study of molecular sieve carbons. Part 3. Adsorption kinetics according to surface-barrier model

- J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 77 (1981) 3005-3018
- [27] Li, Y.Y.; Nomura, T.; Sakoda, A.; Suzuki, M.
  Farbrication of carbon coated ceramic membranes by pyrolysis of methane using modified chemical vapor deposition apparatus
  J. Mem. Sci. 197 (2002) 23-35
- [28] Rautenbach, R.
  Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung
  Springer Verlag Berlin (1997)
- [29] Burggraaf, A.J.; Cot, L. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology Elsevier, Amsterdam 1996
- [30] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.
  Adsorption, Surface and Porosity
  2<sup>nd</sup> edition, 1982, Academic Press, London
- [31] IUPAC Reporting Physisorption Data Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603
- [32] Lin, Y.S.; Chang, C.H.; Gopalan, R.
  Improvement of thermal stability of porous nanostrucured ceramic membranes
  Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 860-870
- [33] Chang, C.H.; Gopalan, R.; Lin, Y.S.
  A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes
  J. Mem. Sci. 91 (1994) 27-45
- [34] Ullmann's Enccyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A6; VCH, Weinheim, Aufl.5 (1997)

[35] Savage, G.Carbon-Carbon-CompositesChapman and Hall, Cambridge, UK (1993)

- [36] Oh, S.-M.; Lee, J.-Y.

  Structures of pyrolytic carbon matrices in carbon carbon composites

  Carbon, 26 (1988) 763-768
- [37] Lucas, P.; Marchand, A.
  Pyrolytic carbon deposition from methane an analytical approach to the chemical process
  Carbon, 28 (1990) 207-219
- [38] Golecki, I.

  Rapid vapor-phase densifikation of refractory composites

  Materials Science and Engineering, R20 (1997) 37-124
- [39] Eisenberg, B.; Bliss, H.Eng. Prog. Sym. Series 63 (1967) 3
- [40] Holmen, A.; Rokstad, O.A.; Solbakken, A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1.methane to acetylene Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 15 (1976) 439-444
- [41] Rokstad, O.A.; Olsvik, O.; Jensen, B.; Holmen, A.
  Novel Produktion Methods for Ethylene, Light Hydrocarbons and Aromatics
  (Edited by Lyle F. Albright), Marcel Dekker, New York (1992) 259
- [42] Ullmann's Enccyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A18; VCH, Weinheim, Aufl.5 (1991) 108
- [43] Zhang, W.G.; Huttinger, K.J.
  Simulation studies on chemical vapor infiltration of carbon
  Composites Science and Technology 62 (2002) 1947-1955
- [44] Dong, G.L.; Huttinger, K.J.
  Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures
  Carbon 40 (2002) 2515-2528

[45] Wang, H.; Yang, H.F.; Ran, X.Q.; Wen, Z.Y.; Shi, Q.Z. The pyrolysis mechanism of carbon matrix precursor toluene used as carbon material J. Mol. Str. 581:5 (2002) 1-9

[46] Middleman, S.

The interaction of chemicals-kinetics and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration

L Mater Res. 4 (1980) 1515-1524

J.Mater.Res., 4 (1989) 1515-1524

[47] Becker, A.; Hu, Z.; Huettinger, K.J.

Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon from methane

Journal de Physique IV 9 (P8) (1999) 41-47

[48] Reznik, B.; Huttinger, K.J.

On the terminology for pyrolytic carbon

Carbon 40 (2002) 621-624

[49] Hu, Z.J.; Huttinger, K.J.

Mechanisms of carbon deposition - a kinetic approach

Carbon 40 (2002) 624-628

[50] Delhaes, P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materialsCarbon 40 (2002) 641-657

- [51] Lavenac, J.; Langlais, F.; Bourrat, X.; Naslain, R. Deposition process of laminar pyrocarbon from propane Journal de physique IV 11 (2001) 1013-1021
- [52] Zhang, W.G.; Huttinger, K.J.
  Chemical vapor infiltration of carbon revised Part I: Model simulations
  Carbon 39 (2001) 1013-1022
- [53] Hu, Z.J.; Huttinger, K.J.

  Chemical vapor infiltration of carbon revised Part II: Experimental re-

sults

Carbon 39 (2001) 1023-1032

[54] Fuertes, A.B.; Centeno, T.A.

Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes J. Membr. Sci. 144 (1998) 105-111

[55] Jones, C.W.; Koros, W.J.

Carbon molecular sieve gas separation membranes. Part I. Preparation and charaterization based on polyimide precursors

Carbon 32 (1994) 1419-1425

[56] Petersen, J.; Matsuda, M.; Haraya, K.

Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation

- J. Mem. Sci. 131 (1997) 85-94
- [57] Suda, J.; Haraya, K.

Gas permeation through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes from Kapton Polyimide

- J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3988-3994
- [58] Centeno, T.A.; Fuertes, A.B.

Supported carbon molecular sieve membranes based on phenolic resin

- J. Membr. Sci. 160 (1999) 201-211
- [59] Hayashi, J.; Yamamoto, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S.

Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide membrane by carbonization

Ind. Eng. chem. Res. 34 (1995) 4364-4370

[60] Hatori H.; Yamada Y.; Shiraishi M.

Preparation of macroporous carbon films from polyimide by phase inversion method

Carbon 30 (1992) 303-304

[61] Hatori, H.
Carbon molecaular sieve films from polyimide
Carbon 30 (1992) 719-720

- [62] Suda, J.; Haraya, K.
   Molecular sieving effect of carbonized Kapton polyimide membrane
   J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 1179-1180
- [63] Bhave, R.R.
  Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics, and Application
  Van Nostrand Reinhold, Amsterdam 1996
- [64] Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.F.; Eyraud, C. Changements d'état liquide solide dans les milieux poreux I-III J. Chim. Phys. 70 (1973) 973-978
- [65] Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.F.; Eyraud, C. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: thermoporometry Thermochim. Acta 21 (1977) 59-88
- [66] Brun, M.; Quinson, J.F.; Benoist, L. Determination of pore size distribution by DSC Thermochim. Acta 49 (1981) 49-52
- [67] Brun, M.; Quinson, J.F.; Spitz, R.
  Caracterisation texturale par thermoporometrie et par adsorption-desorption d'azote de resin d'état gonflé
  Macromol. Chem. 183 (1982) 1523-1531
- [68] Brun, M.; Quinson, J.F.; Blanc, R. Textural characterization of resins in a reactive environment Macromol. Chem. 182 (1981) 873-882
- [69] Eyraud, C. Brun, M.; Quinson, J.F.
  The role of thermoporometry in the charakterisation of solids in: Unger K.K.; Rouquerol J.; Sing K.S.W.; Kral H.(eds.) Characterization of Porous

Solids

Elsevier, Amsterdam (1988) 295

[70] Eyraud, C. Brun, M.; Quinson, J.F. Progress in thermoporometry in: Unger K.K.; Rouquerol J.; Sing K.S.W.; Kral H.(eds.) Characterization of Porous Solids Elsevier, Amsterdam (1988) 307

- [71] Kloestra, K.R.; Zandergen, H.W.; van Koten, M.A.; van Bekkum, H. Catal. Lett. 33 (1995) 145-156
- [72] Eyraud, C.; Betemps, M.; Quinson, J.F.
   Determination des rayon de repartition de rayon des pores d'un ultrafiltre
   Bull. Soc. Chim. France 9-10 (1984) 1-38
- [73] Eyraud, C.
  A methode to measure active pores
  Paper presented at the Summer School on Membrane Science, Cadarache, 1984
- [74] Katz, M.; Mey-Marom, A.
   Measurement of the active pore size distribution of microporous membranes
   J. Mem. Sci. 27 (1986) 119-124
- [75] Katz, M.; Baruch H.
  New insights into the structure of microporous membranes obtained using a new pore size evaluation method
  Desalination 58 (1986) 199-211
- [76] Huang, P.; Xu, N.; Shi, J.; Lin, Y.S.
   Characterization of asymmetric ceramic membranes by modified permporometry
   J. Mem. Sci 116 (1996) 301-305
- [77] Cuperus, F.P.; Bargeman, D.; Smolders, A.C.
   Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes
   J. Mem. Sci. 71(1-2) (1992) 57-67

[78] Kim, J.; Fane, A.G.; Aim, R.B.; Liu, M.G.; Jonsson, G.; Tessaro, I.C.; Broek, A.P.; Bargeman, D. A comparative study of techniques used for

porous membrane characterization: pore characterization

J. Mem. Sci. 87 (1994) 34-46

- [79] Cao, G.Z.; Meijernik, J.; Brinkman, H.W.; Burggraaf, A.J.
   Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes
   J. Mem. Sci. 83(2) (1993) 221-235
- [80] Tsuru, T.; Hino, T.; Yoshioka, T.; Asaeda, M.
  Permporometry characterization of microporous ceramic membranes
  J. Mem. Sci. 186(2) (2001) 257-265
- [81] Pei, H.; Nanping X.; Shi, J.; Lin, S.Y.
   Characterization of asymmetric ceramic membranes by modified permporometry
   J. Mem. Sci. 116(2) (1996) 301-305
- [82] Mason, E.A.; Malinauskas, A.P; Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model Elsevier, Amsterdam, 1983
- [83] Jackson, R.
  Transport in Porous Catalysts
  Elsevier, Amsterdam, 1977
- [84] Present, R.D.
  The Kinetik Theory of Gases
  McGraw-Hill, New York, NY 1958
- [85] Feng, C.; Stewart, W.E.
  Practical models for isothermal diffusion and flow of gases in porous solids
  Ind. Eng. Chem. Fundam. 12 (1973) 143-147
- [86] Kaza, K.R.; Jackson, R.

  Diffusion and reaction of multicomponent gas mixtures in isothermal

porous catalysts Chem. Eng, Sci. 35 (1980) 1179-1187

[87] Scholles, C.

Betriebsanleitung einer automatisierten Druckanstiegsanlage bei der GKSS Geesthacht für die Messung von Membranen mit einzelnen Gasen und Dämpfen(1998) 1-8

- [88] Schonert, M Diplomarbeit GKSS, GKSS 99/E/31 Chem
- [89] Ballhorn, M. Dissertation, Aachen (2000) 31
- [90] Cao, G.Z.; Meijerink, J.; Brinkman, H.W.; Burggraaf, A.J.
  Permporometry study on the size distribution of actives pores in porous ceramic membranes
  J. Mem. Sci 83 (1993) 221-235
- [91] Kawabuchi, Y.; Kawano, S.; Mochida, I.;
  Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene
  Carbon 34 1996 711-717
- [92] Kawabuchi, Y.; Sotowa, C.; Kishino, M.; Kawano, S.; Whitehurst, D.D.; Mochida, I. Chemical vapor deposition of some heterocyclic compounds over active carbon fiber to control its porosity Chemistry Letters (11) 1996 941-942
- [93] Kawabuchi, Y.; Sotowa, C.; Kuroda, K.; Kawano, S.; Whitehurst, D.D.; Mochida, I. Chemical vapor deposition of organic compounds over active carbon fiber to control its porosity and surface function Synthesis and characterization of advanced materials ACS SYMPOSIUM SERIES 681 1998 61-70
- [94] Becker, A.

  Untersuchungen zur Chemie und Kinetik der Pyrokohlenstoffabscheidung

aus leichten Kohlenwasserstoffen im Tieftemperaturbereich Dissertation (1997)

- [95] Suda, H.; Haraya, K.
  Alkene/alkane permselectivities of a carbon molecular siebe membrane
  J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1997) 93-94
- [96] ESMST Report 1986 Terminology for Pressure Driven Membrane Operations
   Desalination 68 (1988) 77-84
- [97] van den Berg, G.B.
   Concentration Polarisation
   Dissertation Universität Twente, Niederlande, 1988
- [98] Nijhuis, H.H.
  Removal of Trace Organics by Pervaporation
  Dissertation Universität Twente, Niederlande, 1990
- [99] Kobayashi, Y.; Iwasaki, K.; Kyotani, T.; Tomita, A.
  Preparation of tubbular alumina membrane with uniform straight channels by anodic oxidation porcess
  J. Mater. Sci. 31 (1996) 6185-6187
- [100] Itoh, N.; Kato, K.; Tsuji, T.; Hongo, M.
   Preparation of tubular anodic alumina oxide membrane
   J. Mem. Sci. 117 (1996) 189-196
- [101] Shawaqfeh, A.T.; Baltus, R.E.
   Farbircation and characterisation of single layer and multilayer anodic alumina membranes
   J. Mem. Sci. 157-158 (1999) 147
- [102] Whatman International Limited customer literature

A NOTATION 96

# A Notation

# Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\gamma$	[N/m]	Grenzflächenspannung
$\delta$	[-]	Deltafunktion
$\Delta$	[-]	Differenz
$\Delta$	[-]	Oberflächenkoeffizient
$\eta$	[Pa s]	Viskosität
$\lambda$	$[\mathrm{nm}]$	mittlere freie Weglänge
$\mu$	[J/mol]	chemisches Potenzial
$\nabla$	$\frac{\delta}{\delta x} \frac{\delta}{\delta y} \frac{\delta}{\delta z}$	Nabla-Operator
$\pi$	[-]	mathematische Konstante
ho	$[\mathrm{g/cm^3}]$	Dichte
$\rho$	[nm]	Kelvinradius
au	[-]	Tortuositätsfaktor
$\Theta$	$\begin{bmatrix} o \end{bmatrix}$	Kontaktwinkel

# Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	$\mathrm{m}^2$	Fläche
$B_0$	[-]	d´Arcy Permeabilität
C	[mol/L]	Konzentration
D	$[\mathrm{m}^2/\mathrm{s}]$	Ficksche Diffusionskoeffizient
$D_K$	$[\mathrm{m}^2/\mathrm{s}]$	Knudsen Diffusionskoeffizient
F	[-]	Element der Matrix
[F]	[-]	Matrix mit Elemente $F_{ij}$
J	[mol/s Pa m <sup>2</sup> ]	Diffusionstrom durch Membran
J	$[m^3/m^2 h Pa]$	Gasfluss, Permeatfluss
$K_0$	[-]	Dusty-Gas Knudsendiffusionskon-
		stante
$K_1$	[-]	Dusty-Gas Diffusionskonstante
l	[m]	Dicke der Membranschicht
m	[kg]	Masse
m	[kg]	Massefluss
M	[kg/mol]	Molare Masse

A NOTATION 97

n	$[1/m^{2}]$	Anzahl der Poren pro Fläche
N	$[\text{mol/m}^2 \text{ s}]$	Flux
p	[bar] oder [Pa]	Druck
$p_{i}$	[bar] oder [Pa]	Partialdruck
P	$[\text{mol m /m}^2 \text{ s Pa}]$	Permeabilitätskoeffizient
r	[nm] oder [m]	Radius
R	[J/mol k]	allgemeine Gaskonstante
S	[-]	Selektivität
t	[nm]	t-Schicht
t	[h] oder [s]	Zeit
T	[K] oder $[^{o}C]$	Temperatur
v	[m/s]	mittlere Molekulargeschwindigkeit
v	[L/g]	spezifisches Volumen
V	$[L]$ oder $[cm^3]$	Volumen
V	[L]	Porenvolumen
W	[J/g]	Wärmemenge
x, y	[-]	Molenbruch

# Indizes tiefgesetellt

Symbol	Bedeutung
i	Komponente
j	Komponente
$\stackrel{\circ}{e}$	effektiv
F	Feed
R	Retentat
P	Permeat
l	flüssig/Flüssigkeit
s	fest
ls	fest-flüsig
m	Schmelz
m	mittlerer
p	Pore
$\overline{n}$	Porendurchmesser - t-Schicht
k	Kelvin
K	Knudsen
r	relativ
mol	Mol
0	Anfang der Messung
1	Ende der Messung

A NOTATION 98

## $Indizes\ hochgestellt$

Symbol	Bedeutung
K	konvektiver Anteil
O	oberflächendiffusiver Anteil
O	Oberflächen
D	diffusiver Anteil
G	diffusiver + konvektiver Anteil
F	Feed
R	Retentat
P	Permeat
0	druckunabhängig