

U. Pippardt*, M. Bernhardt*, J. Böer*, L. Kiesel*, R. Kircheisen*, R. Kriegel*, I. Voigt*, M. Weyd*

Herstellung von dünnen mischleitenden $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - Membranen mit hoher Sauerstoffpermeation auf porösen rohrförmigen Trägern im Cofiring | Teil 1

KURZFASSUNG

In diesem Artikel wird über die Entwicklungsarbeiten am Fraunhofer IKTS zur Herstellung von dünnen geträgerten BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$)-Membranschichten zur Abtrennung von Sauerstoff aus Luft berichtet. Die auf rohrförmigen Trägern aufgebracht, asymmetrisch aufgebauten Membranen mit einer Dicke von ca. 10 μm besitzen eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeation als vergleichbare monolithische Membranen mit 1 mm Wandstärke.

Der Nachweis der technischen Machbarkeit des Membrantrennverfahrens wurde bereits durch den Aufbau eines Demonstrators im Jahr 2009 erbracht. Dabei wurden monolithische $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranen verwendet. Mit 19 Membranrohren erzeugte

dieses Gerät im Vakuumbetrieb ca. 170 Nm^3 Sauerstoff pro Stunde. Im Vergleich zu konventionellen PSA-Anlagen ist bereits mit monolithischen Membranen ein wirtschaftlicher Betrieb dezentraler Sauerstoffgeneratoren möglich. Eine deutliche Steigerung der Sauerstoff-Permeation kann bei gegebenen Betriebsbedingungen (z.B. O_2 -Erzeugung im Vakuumbetrieb) und identischem Membranmaterial (BSCF) vor allem durch Minimierung der Membrandicke erreicht werden.

Im Vordergrund der Arbeiten steht die Entwicklung eines neuen Membrantrennverfahrens als Alternative zur Sauerstoffherstellung durch Druckwechseladsorptionsanlagen.

1. Einleitung

Die Herstellung von reinem Sauerstoff (O_2) liegt weltweit bei ca. 100 Mio. t/a mit steigender Tendenz [1–2]. Gegenwärtig sollte deshalb die Produktion bei ca. 200 Mio. t O_2 /a oder 140 Mrd. Nm^3 O_2 /a liegen, genauere Marktdaten sind nicht verfügbar. Hauptverbraucher sind die Stahlproduktion (ca. 50 %) und die chemische Industrie (Ethylenoxid, Partialoxidation, etc.). Eine dezentrale Verwendung findet O_2 beispielsweise in Klärwerken, Krankenhäusern, in der Schweiß- und Schneidtechnik oder in der Fischzucht. O_2 besitzt darüber hinaus ein immenses Anwendungspotenzial für die Biomassevergasung, zur Effizienzsteigerung von Verbrennungsprozessen und Verbrennungskraftmaschinen sowie für Oxyfuel-Prozesse. Dafür ist jedoch eine Verringerung der O_2 -Gestehungskosten erforderlich.

Die industrielle O_2 -Produktion erfolgt heute in kryogenen Luftzerlegungsanlagen (LZA) nach dem Linde®-Verfahren. Energetisch optimierte LZA können bei hohen Durchsätzen einen minimalen Energieverbrauch von ca. 0,36 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3$ O_2 [3] erreichen.

Anlagen mit Produktionsraten unter 1000 Nm^3 O_2 /h werden nicht gebaut, da PSA- und VPSA-Anlagen (PSA: Pressure Swing Adsorption, VPSA: Vacuum PSA) im Kleinmaßstab wirtschaftlich günstiger sind. Kleine PSA-Anlagen benötigen ca. 0,9 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3$ O_2 und erreichen nur ca. 93–95 Vol.-% O_2 . Da bei der vor-Ort-Erzeugung des Sauerstoffs vor allem die Energiekosten den O_2 -Preis bestimmen, ist eine dezentrale O_2 -Erzeugung mit PSA-Anlagen für viele potenzielle Anwendungen mit geringem und mittlerem O_2 -Bedarf wirtschaftlich nicht sinnvoll. Eine Belieferung mit O_2 in Flaschen oder Flüssigtanks ist in der Regel auf Dauer noch teurer.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von reinem O_2 beruht auf

der Gastrennung mit gemischt leitenden keramischen Membranen. Das gasdichte Material transportiert O_2 bei ausreichend hoher Temperatur (>800 °C) in Form von Oxidionen bei gleichzeitiger elektronischer Leitfähigkeit. Seit dem Ende der 1980er Jahre wurde eine Vielzahl keramischer Materialien hinsichtlich ihrer O_2 -Permeation und weiterer Materialeigenschaften untersucht. Vielversprechende Materialien sind BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$)- und Zr-dotiertes -BSCF3Zr [$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$]. Die O_2 -Permeation wird von der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit, aber auch von der Schichtdicke, dem O_2 -Partialdruckverhältnis und der Einsatztemperatur beeinflusst (s. Bild 1).

In diesem Artikel wird eine kostengünstige Technologie zur Herstellung von asymmetrischen O_2 -Membranen durch ein cofiring-Verfahren [4] vorgestellt, die in ersten Sauerstoffgeneratoren zum Einsatz kommen sollen. Die Membranen bestehen aus einer gasdichten, ca. 30 μm dicken Trennschicht auf einem porösen, arteigenen Träger. Zur Bewertung ihrer Verwendbarkeit im industriellen Einsatz wurden Langzeitmessungen an diesen Membranen durchgeführt, der Einfluss des Außendruckes und der Temperatur untersucht und die Ergebnisse mit monolithischen, ca. 1 mm-dicken Membranen verglichen.

2. Experimentelles

2.1 Ausgangspulver

Für die Herstellung der Träger sowie der Trennschicht wurde BSCF-Pulver verwendet. Das Pulver besteht entsprechend Bild 2 aus einer kubischen Perowskitphase. Fremdphasen sind nicht erkennbar.

Der mittlere Korndurchmesser des BSCF-Pulvers betrug 2,72 μm (s. Bild 3), die spezifische Oberfläche (ASAP 2020 V3.04 H) betrug 1,4 m^2/g . Das Pulver wurde sowohl für die Herstellung der Träger als auch für die Beschichtung verwendet.

* Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hochtemperaturmembranen und -speicher, Michael-Faraday-Straße 1, D-07629 Hermsdorf

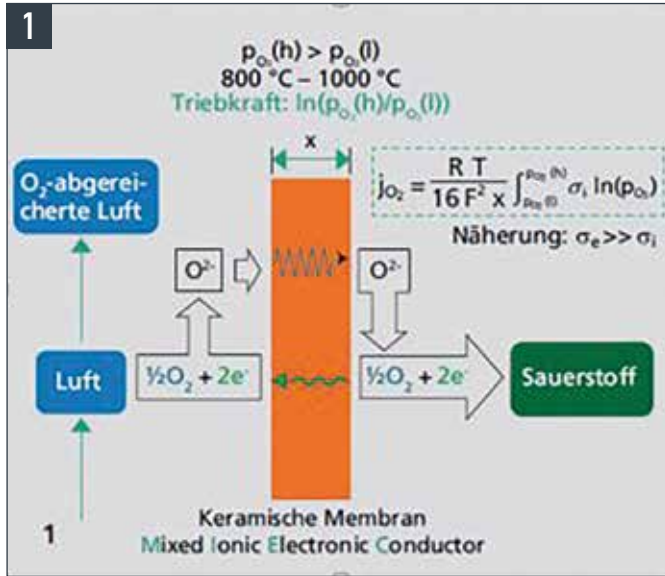


Bild 1 • Funktionsprinzip des Hochtemperatur-Trennprozesses

2.2 Herstellung der Träger

Die Herstellung der porösen Träger erfolgte durch steifplastische Extrusion. Dazu wurden dem keramischen Pulver 10, 15 und 20 Masse-% PMMA-Kugeln mit 15 µm Durchmesser zugesetzt und mit Binder und Wasser gemischt.

Zum Vergleich wurden noch Mischungen, bei denen je 10 Masse-% der PMMA-Kugeln durch Kartoffelstärke und Aktivkohle ersetzt wurden, hergestellt.

Von allen Mischungen wurden Rohre mit einem Innendurchmesser von 9,75 mm und einem Außendurchmesser von 12,25 mm extrudiert. Die Trocknung erfolgte 24 h an Luft.

In Bild 4 ist eine REM-Bruch- und Oberflächenaufnahme eines ungesinterten Trägers mit 20 Masse-% PMMA-Kugeln dargestellt.

2.3 Probenpräparation für Dilatometermessungen

Für die Herstellung von asymmetrischen Membranen im cofiring ist die Anpassung der Schwindung des Trägers und der Membran von großer Bedeutung. Dazu wurden 10 mm lange, 5 mm breite Stücke der mit den verschiedenen Porosierungsmitteln hergestellten ungesinterten und an Luft getrockneten Träger in einem Dilatometer vermessen. Für die Analyse des Sinterverhaltens der Schicht wurde das verwendete Pulver uniaxial mit einem geringen Pressdruck von 0,6 MPa trocken zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 10 mm gepresst.

2.4 Herstellung der dichten Membran

Das Ausgangspulver für die Herstellung der dünnen Membranschicht wurde mit einem Lösungsmittel, einer Mischung aus zwei Bindern sowie einem Plastifikator für 2 h in einer Trommelmühle gemischt. Der Feststoffgehalt dieser Suspension betrug 75 %, die Viskosität 1000–2000 mPas.

Die Beschichtung erfolgte auf der Außenseite des getrockneten und ungesinterten rohrförmigen Trägers durch dip-coating. Nach einem weiteren Trocknungsprozess von mindestens 24 h an Luft erfolgte eine Sinterung im cofiring bei 1130 °C mit einer Haltezeit von 2 h.

2.5 Sauerstoffpermeation

Der für die mischleitenden Membranen bestimmende Trennprozess zur

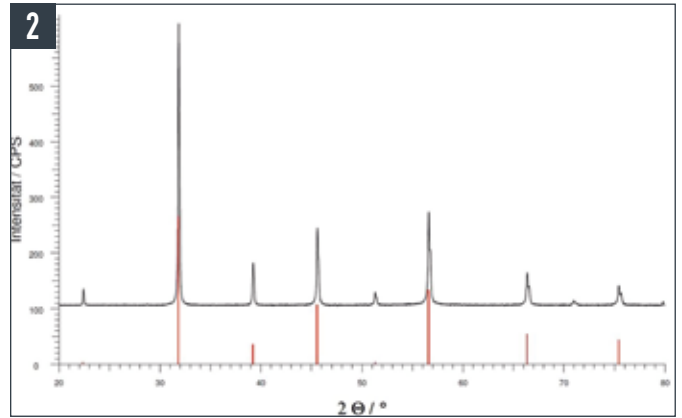


Bild 2 • XRD-Analyse des verwendeten BSCF (Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ})-Pulvers

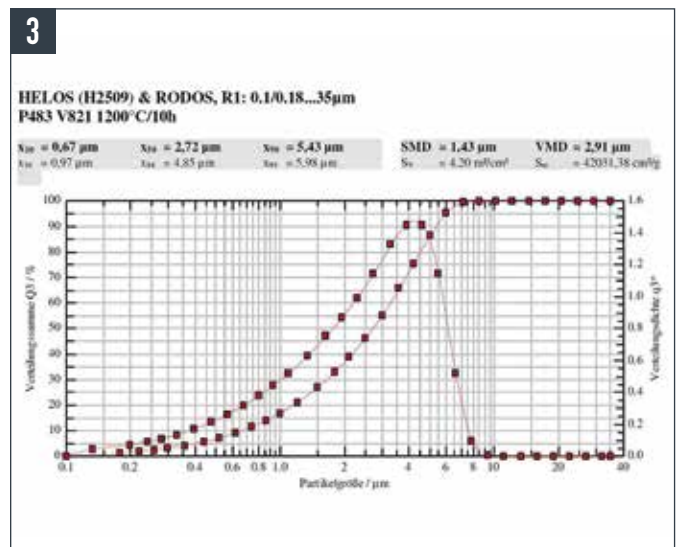


Bild 3 • SYMPATEC-Korngrößenanalyse für das verwendete BSCF-Pulver

Separation chemisch reinen Sauerstoffs aus der Umgebungsluft ist in Bild 5 dargestellt. Der Permeationsvorgang läuft in verschiedenen Stufen ab. Zunächst erfolgt eine Adsorption (Schritt 1) mit anschließendem Ladungsträgeraustausch an der Oberfläche (Schritt 2). Die dabei gebildeten Sauerstoffionen können danach in den Festkörper eingebaut werden (Schritte 3 und 4). Die eigentliche Ionenleitung findet über einen Hopping-Mechanismus zwischen O Vakanzen im Material statt. Gleichzeitig ist ein Ladungsträgeraustausch notwendig, um die elektrische Neutralität des Festkörpers zu gewähren. Auf der gegenüberliegenden Membranseite findet dann der umgekehrte Vorgang statt (Schritte 5–7).

Dieser Vorgang lässt sich mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung (1) beschreiben. Die Einflussparameter auf den Transport bei einem gegebenen Materialsystem sind demnach die Temperatur, das vorhandene Sauerstoffpartialdruckverhältnis sowie die Schichtdicke der Membran.

Die Temperatur beeinflusst neben der Beweglichkeit der Sauerstoffionen auch die Anzahl der O-Fehlstellen im Material. Aufgrund der Wertigkeitswechsel der B-Kationen (hier Eisen und Kobalt) kommt es hierbei ab ca. 500 °C zur Bildung temporärer O Vakanzen in Perowskitstruktur des ABO_{3-δ}-Typs. Diese stehen zusätzlich für den Ionentransport zur Verfügung.

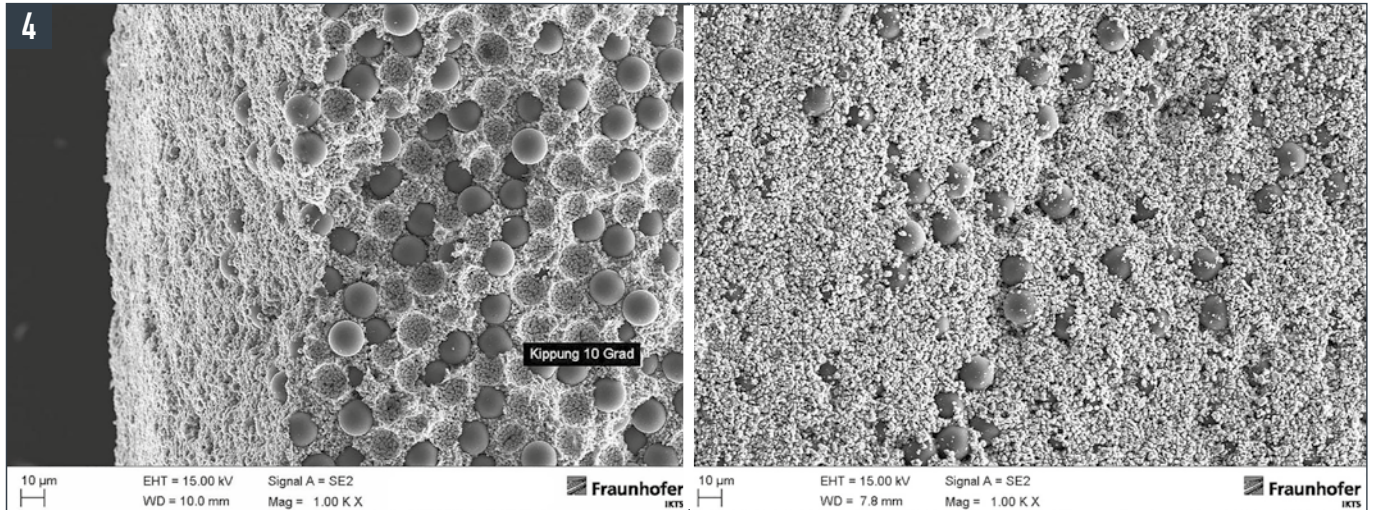


Bild 4 • FE-REM-Bruch (links) und Oberflächenaufnahme (rechts) eines ungesinterten Trägers mit Porenbildner PMMA

(1)

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16 F^2 w} \int_{P_{O_2}(h)}^{P_{O_2}(l)} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} d \ln(p_{O_2})$$

wobei:

- j_{O_2} - Sauerstoffpermeation
- R - Gaskonstante
- T - absolute Temperatur
- F - Faradaykonstante
- w - Schichtdicke der aktiven Membran
- σ_i/σ_e - ionische/elektronische Leitfähigkeit
- P_{O_2} - Sauerstoffpartialdruck
- $P_{O_2}(h)/P_{O_2}(l)$ - Sauerstoffpartialdruck Feed-/Permeatseite

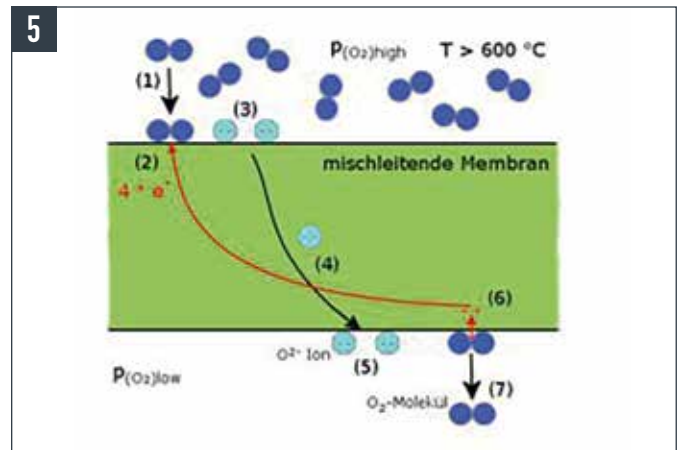
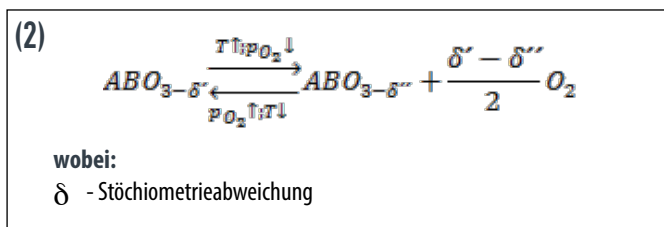


Bild 5 • Teilschritte bei der Sauerstoffpermeation an einer mischleitenden Membran

Neben der Temperatur besitzt der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung einen großen Einfluss. Durch die Variation beider Größen kann die Stöchiometrie des Materials und damit die Sauerstoffaufnahme bzw. Abgabe aktiv beeinflusst werden (Gleichung 2). Dadurch können keramische Mischleiter (z.B. als Waben oder Granulat) auch direkt als reversible Hochtemperatur-Sauerstoffspeicher eingesetzt werden.



Bei einer Trennung von reinem Sauerstoff mittels Membranen ist eine Triebkraft in Form eines Sauerstoffpartialdruckunterschiedes zwischen den beiden Membranseiten (innen/außen) notwendig. Wird für den Trennvorgang Umgebungsluft (als Feed) bei 980 mbar verwendet, besitzt diese einen Sauerstoffpartialdruck von rund 207 mbar.

Auf der Permeatseite muss dieser Wert entweder durch Verwendung eines sauerstoffarmen Sweepgases oder durch ein Vakuum unterschritten werden. Alternativ kann der feedseitige Partialdruck auch durch

Erhöhung des gesamten Feeddruckes erhöht werden. Der resultierende Sauerstofffluss ist bei konstanter Temperatur proportional zum logarithmischen Sauerstoffpartialdruckverhältnis (nachfolgend Triebkraft genannt, s. Gleichung 3).

(3)

$$j_{O_2} (T, w = const.) \sim \ln \left(\frac{P_{O_2}(h)}{P_{O_2}(l)} \right)$$

Für den Betrieb von Membrananlagen zur Produktion von reinem Sauerstoff ergeben sich dadurch drei Verfahrensvarianten, ein reiner Vakuumbetrieb, ein reiner Überdruckbetrieb sowie eine Kombination beider Varianten. Die nachfolgend beschriebenen Messungen an monolithischen und asymmetrischen Membranen wurden im reinen Vakuumbetrieb durchgeführt.

Wie in Gleichung (1) beschrieben, hat die Schichtdicke der sauerstoffleitenden Membran ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf den Permeationsvorgang. Eine Verringerung führt aufgrund kürzerer Diffusionswege durch den Festkörper zu einem starken Anstieg der Sauerstoffpermeation. Besonders dünne Membranschichten sind jedoch mechanisch instabil, weshalb diese auf porösen Trägermaterialien aufgebracht

Tabelle 1 · Parameter unterschiedlich porosierter Träger

Träger-Bezeichnung	Anteil der Porosierungsmittel in Masse-%	Offene Porosität / %	Mittlerer Porendurchmesser / μm	Tortuosität
10PM	10 PMMA	0,54	0,1	-
15PM	15 PMMA	133,9	5,6	4,0
20PM	20 PMMA	39,5	5,3	2,5
10PM10K	10 PMMA 10 Kartoffelstärke	39,3	6,6	3,7
10PMA10A	10 PMMA 10 Aktivkohle	28,9	3,2	2,7

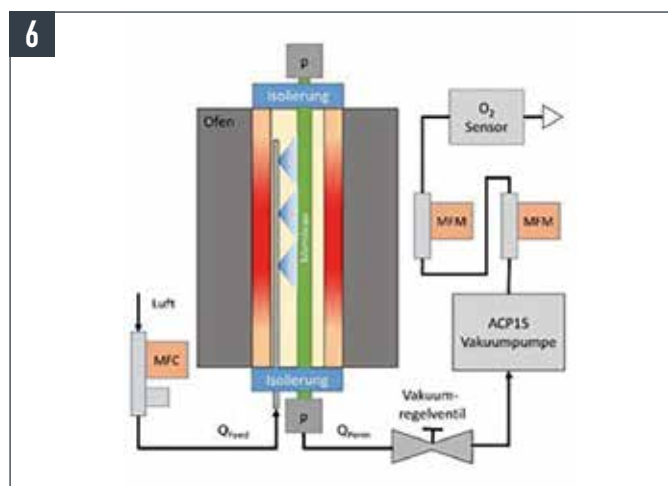


Bild 6 • Messaufbau zur Permeationsmessungen

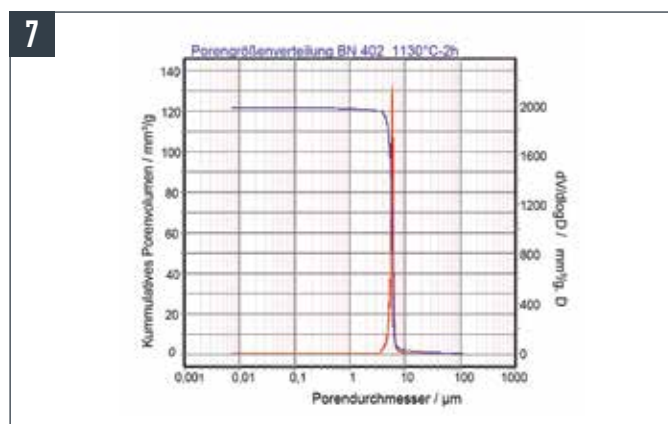


Bild 7 • Porenverteilung eines bei 1130 °C gesinterten, porösen BSCF-Trägers mit 20 Masse-% PMMA als Porenbildner

werden. Dadurch ergibt sich ein asymmetrischer Membranaufbau mit deutlich besserer mechanischer Stabilität, jedoch kann der Träger auch zu einer Beeinträchtigung des Abtransportes des permeierenden Sauerstoffs führen.

2.6 Messung der Sauerstoffpermeation

Für die Messungen wurden beidseitig offene BSCF-Membranrohre verwendet. Die als Referenz eingesetzten monolithischen Rohre besaßen einen Außendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Geometrie der asymmetrischen Membranen unterscheidet sich mit

einem Außendurchmesser von 9,7 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,9 mm davon nur geringfügig. Die Schichtdicke der aktiven Trennschicht der asymmetrischen Membran kann nur durch Messungen an gesinterten Membranen (z.B. REM-Aufnahmen) ermittelt werden. Hierbei ergab sich eine mittlere Schichtdicke zwischen 10–30 μm .

In Bild 6 ist der schematische Aufbau des genutzten Messplatzes dargestellt. Die Membranrohre wurden in einem Ofen eingespannt und über eine Länge von ca. 20 cm beheizt. Die Messungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C, da die Einsatztemperatur für BSCF-Membranen üblicherweise bei 850–900 °C liegt. Für das Aufheizen und Abkühlen wurden Heizraten von 10 K/min verwendet.

3. Ergebnisse

3.1 Mikrostruktur der Träger

Der Einfluss von Porenbildnern auf die offene Porosität und die Porengröße der Membranträger wurde durch Quecksilberporosimetrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Des Weiteren wurde aus der Porengröße, Porosität und der Gaspermeation der porösen, unbeschichteten Träger die Tortuosität auf der Basis des Dusty-Gas-Modells berechnet. Dieser Labyrinthfaktor beschreibt, wie lang der reale Weg z.B. eines Gasmoleküls bei der Permeation durch eine poröse Membran im Vergleich zu deren Dicke ist. Bei optimal geraden zylinderförmigen Poren beträgt dieser Wert 1, typische Werte für poröse keramische Membranen liegen zwischen 3 und 6 [5].

Für einen mit 20 Masse-% PMMA hergestellten bei 1130 °C gesinterten Träger betrug beispielsweise der mittlere Porendurchmesser d_{50} 5,3 μm , die offene Porosität 39,5 % (s. Bild 7) und die Tortuosität 2,5. Bei der Zugabe von Porosierungsmitteln in verschiedener Art und unterschiedlicher Menge zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in der Porengröße, der offenen Porosität und der Tortuosität (s. Tabelle 1).

(wird fortgesetzt)

Literatur

- [1] Emsley, J.: Oxygen, in: Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements, Oxford University Press, Oxford UK (2001) 297–304
- [2] <http://www.gasworld.com/oxygen-global-market-report/1277.article>
- [3] Fu, C., Gundersen, T.: Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes. Energy **44** (2012) 60–68
- [4] Pippardt, U., Böer, J., Kiesel, L., Kircheisen, R., Kriegel, R., I. Voigt: Co-firing Technology for the Preparation of Asymmetric Oxygen Transporting Membranes based on BSCF and Zr-doped BSCF. AIChE Journal **60** (2014)[1]; DOI 10.1002/aic
- [5] Weyd, M., Richter, H., PuhfürB, P., Voigt, I., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A.: J. of Membrane Sci. **307** (2008) 239–248.