

Permeation durch Polymer/Zeolith- Kompositmembranen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität
Hannover zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Physiker Daniel Albrecht

Geboren am 12.03.1975 in Winsen (Luhe)

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Korreferent: Prof. Dr. Bernd Hitzmann

Tag der Promotion: 30.11.2009

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Dissertation „Permeation durch Polymer/Zeolith-Kompositmembranen“ als Mitarbeiter des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Diese Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 20.08.2009

Daniel Albrecht

Kurzzusammenfassung

Schlagwörter: Zeolith A, Zeolith X, Membran, Diffusion, Permeation

Membranen aus den Zeolithen A und X sind für die Trennung von CO₂ oder Wasserdampf aus Gasgemischen sehr interessant, da beide Kristalle diese Stoffe bevorzugt adsorbieren. Es gibt allerdings noch Probleme mit der Präparation und Lebensdauer solcher Membranen. In der vorliegenden Arbeit wurden Polymer/Zeolith-Kompositmembranen als Modellmembranen präpariert und an diesen Permeationsexperimente durchgeführt. Hierfür wurden große Einkristalle der Typen Zeolith A und Zeolith X in ein Epoxidharz eingebettet, dessen Permeabilität sehr viel geringer war als jene der Kristalle. Die Präparation erfolgte durch Eingießen der Zeolith-Kristalle in Epoxidharz und anschließendes Polieren zur Freilegung von transportaktiven Flächen der Kristalle.

An diesen Membranen wurden in einer zu diesem Zweck entwickelten Permeationsapparatur Permeationsexperimente durchgeführt. Permeationsmessungen mit CO₂, CH₂, N₂, H₂O, C₂H₅OH und i-C₃H₇OH erfolgten durch Anlegen eines über die gesamte Messdauer quasi konstanten Druckgradienten zwischen Feed- und Permeatseite. Hierbei herrschte auf der Feedseite ein Druck im mbar-Bereich, auf der Permeatseite ein Druck zwischen 10⁻⁶ und 0,1 mbar. An einer Zeolith X-Membran wurden für die binären Gasgemische CO₂/CH₄, CO₂/N₂, und H₂O/ i-C₃H₇OH die Selektivitäten bestimmt. Für diese Zeolith X-Membran wurden auch Diffusionskoeffizienten aus den Messdaten abgeleitet.

Während der Experimente konnte beobachtet werden, wie die Permeabilitäten nach jedem Kontakt mit Wasser und anschließendem Aktivieren der Membran durch Erhitzen zu-, die Selektivität für CO₂ jedoch abnahm. Die Selektivität für Wasser war hiervon jedoch nicht betroffen. Diese offensichtliche Beschädigung der Membranen bei der Regeneration konnte auf sehr große Änderungen der Ausdehnung der Einheitszellen der Kristalle beim Entwässern zurückgeführt werden. Hierzu wurden hydratisierte Zeolith A- und Zeolith X-Kristalle in einem in-situ-Röntgendiffraktometer langsam erhitzt. Aus den dabei aufgenommenen Diffraktogrammen wurde die Änderung der Ausdehnung der Einheitszellen berechnet. Dass die Selektivität von Wasser hierdurch nicht erniedrigt wurde, ist vermutlich auf Porenkondensation in den entstandenen Defekten zurückzuführen.

Abstract

Keywords: zeolite A, zeolite X, membrane, diffusion, permeation

Membranes of zeolites A and X are of great interest for the separation of CO₂ and water steam from gas mixtures, as both crystals are preferentially adsorbing these gases. However, there are still problems with the preparation and lifetime of such membranes. In this work, polymer/zeolite composite membranes have been prepared as model membranes on which permeation experiments have been carried out. Large single crystals of zeolite A and X have been embedded in an epoxy resin with a permeability much smaller than that of the crystals. After hardening, transport-active sides of the crystals were cleared by polishing the membrane.

Permeation experiments were carried out on these membranes with a permeation apparatus designed for this task. Permeation measurements with CO₂, CH₂, N₂, H₂O, C₂H₅OH, and i-C₃H₇OH were conducted by applying a pressure gradient to the membrane which was practically constant over the entire time of the experiment. Pressure on the feed side was in the mbar range while pressure on the permeate side ranged from 10⁻⁶ and 1 mbar. Selectivities were determined for a zeolite X membrane and binary gas mixtures of CO₂/CH₄, CO₂/N₂, and H₂O/i-C₃H₇OH. For the same membrane, diffusivities were determined from the permeation data.

During the experiments it was observed that permeabilities increased every time the membranes got into contact with water and subsequent activation by heating, while the CO₂ selectivity decreased. The selectivity for water was not affected. This obvious damaging of the membrane was attributed to big variations in the dimensions of the crystals' unit cells during dewatering. This was determined by slowly heating hydrated crystals zeolite A and X in an in-situ x-ray diffractometer. The change of the unit cell dimensions were calculated from the measured diffractometers. That the selectivity of water was not lowered is probably an effect of pore condensation inside the defects.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	9
2 ZEOLITHE	13
2.1 Geschichtliches	14
2.2 Struktur von Zeolithen	15
2.3 Zeolith A und X.....	17
3 DIFFUSION IN MIKROPORÖSEN MEDIEN	21
3.1 Grundlagen der Diffusion	21
3.2 Diffusion in Zeolithen.....	27
4 PROBENPRÄPARATION	34
4.1 Synthese der Zeolith-Kristalle	34
4.2 Präparation der Membranen	38
5 PERMEATIONSAPPARATUR	51
5.1 Aufbau der Permeationsapparatur	51
5.2 Funktionsweise	54
5.3 Das Quadrupolmassenspektrometer.....	57
5.4 Kalibrierung des Quadrupolmassenspektrometers	60
6 ADSORPTIONSISOTHERMEN.....	64
6.1 Messmethode.....	64
6.2 Ergebnisse	66
7 PERMEATIONSMESSUNGEN.....	69
7.1 Aktivierung der Membranen	69
7.2 Permeation von Einzelgasen durch eine Zeolith X-Membran	74
7.3 Permeation von Gasgemischen durch eine Zeolith X-Membran	80

7.4 Permeation von Einzelgasen durch eine Zeolith A-Membran	87
7.5 Permeation von Gasgemischen durch eine Zeolith A-Membran	91
7.6 Vergleich mit früheren Experimenten	94
8 BESCHÄDIGUNG DER ZEOLITH X-MEMBRANEN WÄHREND DER REGENERATION	104
8.1 Veränderung der Permeabilitäten und Selektivitäten während der Permeationsexperimente	104
8.2 Auswirkungen adsorbierten Wassers auf die thermische Ausdehnung von Zeolith A und X	110
9 ZUSAMMENFASSUNG	114
10 ANHANG	117
10.1 Massenspektren.....	117
10.2 Messdaten der Permeationsmessungen.....	130
LITERATURVERZEICHNIS.....	134
VERZEICHNIS DER VERÖFFENTLICHUNGEN.....	138
LEBENS LAUF	140
DANKSAGUNG	142

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
c	Konzentration
d	Dicke der Membran
D	Diffusionskoeffizient
D_0	korrigierter Diffusionskoeffizient
D_s	Selbstdiffusionskoeffizient
I	elektrischer Strom
J	Fluss
k	Boltzmann-Konstante
K	Adsorptionskonstante
l	Dicke der Membran
m	Masse
M	Molekülmasse
n	Stoffmenge
p	Druck
P	Permeabilität
P^*	Permeanz
q	Konzentration der adsorbierten Phase
R	Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
u	chemisches Potential

1 Einleitung

Zeolithe sind mikroporöse Aluminosilicate mit Porendurchmessern zwischen 4 und 13 Å, womit die Porengrößen im Bereich von Molekülgrößen liegen. Sie werden seit Jahrzehnten als Ionentauscher zur Wasserenthärtung, als Katalysatoren in der Petrochemie und zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt. Der in dieser Arbeit untersuchte synthetische Zeolith X dient seit den 60er Jahren in seiner dealuminierten Form als Katalysator zum Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe in der Petrochemie. Zeolith A wird in Waschmitteln als Ionentauscher beigemischt, was sicherlich die in der allgemeinen Öffentlichkeit bekannteste Anwendung von Zeolithen darstellt. Seit etwa 15 Jahren wird intensiv an der Entwicklung von Zeolithmembranen geforscht. Im Mittelpunkt des Interesses stehen hierbei Membranen, bei denen eine kristalline Zeolithschicht von wenigen µm Dicke auf einen mechanisch stabilen, porösen Träger aufgewachsen wird. Bei den Trägern handelt es sich typischerweise um Rohre aus Sintermetall, Titandioxid oder Aluminiumoxid, welche dann in einem industriellen Permeator oder Reaktor eingesetzt werden könnten.

Dem japanischen Unternehmen Busan Nanotech Research Institute, einer Tochter des Mitsui-Konzerns, gelang es 2003 zum ersten Mal, eine kommerzielle Permeationsanlage mit Zeolithmembranen in Betrieb zu nehmen [1,2,3]. In dieser werden mit LTA-Membranen¹ 30 t Bio-Ethanol pro Tag entwässert. Hierzu wird zuerst durch Destillation der Wasseranteil auf etwa 7 Gew.-% gesenkt. Dies liegt sehr nahe am azeotropen Punkt, womit eine weitere destillative Trennung nicht möglich ist. Durch Permeation des Dampfes durch die Poren der Zeolithschicht (der Porendurchmesser der Natriumform von Zeolith A beträgt 4,1 Å) werden die kleineren Wassermoleküle (kinetischer Durchmesser 2,65 Å) von den

¹ Die unterschiedlichen Zeolithstrukturen werden nach den Konventionen der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) mit dreibuchstabigen Codes bezeichnet. LTA steht für „Linde Typ A“ (Zeolith A), FAU für „Faujasite“ (Zeolith X und Y sowie das natürlich vorkommende Mineral Faujasit), MFI für „Mobil Five“ (ZSM-5 und Silicalith I) und so weiter. Eine Übersicht bietet die Homepage der Internationalen Zeolithassoziation.

Ethanolmolekülen (kinetischer Durchmesser 4,46 Å) getrennt¹. Da diese Anlage in den Daurala-Zuckerwerken bei Neu Delhi, Indien, seit 2003 problemlos arbeitet, wird gegenwärtig in Litauen von Mitsui/BNRI und dem deutschen Unternehmen Inoceramic/Hermsdorfer Institut für Technische Keramik eine gemeinsame Anlage zur Entwässerung von Bio-Ethanol mit einer geplanten Kapazität von 50 t am Tag aufgebaut.

Andere Vorhaben zur Überführung von Zeolithmembranen aus dem Labor in die Praxis scheiterten dagegen. Ein Vorhaben von Exxon Mobil und der schwedischen Universität Lulea zur Abtrennung von p-Xylen aus einem Xylen-Isomergemisch wurde nach 6 Jahren Forschung und Entwicklung eingestellt. Unter realen Gemischbedingungen wurden auch o- und m-Xylen von der verwendeten Silicalith-Membran (Strukturtyp MFI) adsorbiert, was die Diffusion und damit auch die Permeation des p-Xylens um 3 Größenordnungen senkte [4]. Ebenfalls eine Silicalithmembran zur Trennung eines destillativ nicht trennbaren Gemisches aus 1-Buten/i-Buten entwickelte ein Team der BASF gemeinsam mit dem Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof und dem Hermsdorfer Institut für Technische Chemie. Die Versuche mussten nach 3 Jahren abgebrochen werden, da sich erstens beim erforderlichen Betriebsdruck von 25 bar die Polymerisation der Butene nicht verhindern ließ und es zweitens bei höheren Drücken zu einer Umverteilung der Moleküle auf andere Adsorptionsplätze kam, wodurch die Selektivität völlig verloren ging. Die Beispiele der gescheiterten Überführungen zeigen, dass entsprechende Entwicklungen begonnen wurden, obwohl grundlegende Kenntnisse des Gemisch-adsorptions- und -diffusionsverhaltens nicht vorlagen.

Wenig verstanden sind auch die Einflüsse der Realstruktur einer Zeolithmembran auf Selektivität² und Fluss. Abb. 1.1 zeigt den Querschnitt einer für technische Anwendungen im Rahmen des oben erwähnten BASF-Projektes entwickelten MFI-Membran. Die Membranschicht ist polykristallin, die einzelnen Zeolith-Kristalle sind unterschiedlich orientiert und verschiedene Arten von Kristalldefekten treten auf. Es

¹ Nach der kinetischen Gastheorie ist der kinetische Radius eines nicht kugelförmigen Körpers K derjenige Radius eines kugelförmigen Moleküls K_0 , welcher unter identischen, äußeren Bedingungen dieselbe freie Weglänge und Anzahl von Kollisionen wie K aufweist.

² Für die Selektivität gibt es zwei mögliche Definitionen: Der Trennfaktor, „separation factor“ im Englischen, ist das Verhältnis der Molenbrüche in Permeat und Feed (englischer Begriff für das der Membran zugeführte Gasgemisch), der „separation coefficient“ das Verhältnis der Molenbrüche in Permeat und Retentat (siehe <http://www.che.utexas.edu/nams/IUPAC/iupac.html>).

ist daher zu erwarten, dass diese Realstrukturen Fluss und Selektivität der Membran gegenüber einer idealen MFI-Membran in einer nicht bekannten Weise modifizieren. Durch diese Uneinheitlichkeit der eingesetzten Membranen kommt es zu entgegengesetzten Aussagen zur Abtrennbarkeit von CO₂ aus Gasströmen. So wird zum Beispiel in [5] für äquimolare, binäre CO₂/N₂-Gemische an FAU-Membranen ein Trennfaktor von $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) \approx 2-5$ bei 30 °C berichtet, wohingegen in [6] das Gegenteil behauptet wird, nämlich dass der Trennfaktor $\alpha(\text{N}_2/\text{CO}_2) \approx 5-8$ beträgt.

Es ist daher das Ziel dieser Arbeit,

1. große Zeolith-Kristalle zu züchten,
2. diese in eine relativ zu dem Zeolithen gasundurchlässige Matrix einzubauen und
3. an dieser Modellmembran Permeationsexperimente durchzuführen.

In vorhergehenden Arbeiten wurde versucht, ausgewählte Zeolith-Einkristalle galvanisch in Metallmatrices einzubauen [7,8,9,10]. Hierbei traten große Schwierigkeiten auf: Erstens wurden für die Abscheidung unabdingbare Tenside und Phosphate aus den galvanischen Bädern irreversibel in der Porenstruktur der Zeolithe eingelagert. Zweitens bildeten sich bei der thermischen Aktivierung der Membranen Risse zwischen den Kristallen und dem umgebenden Metall, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien nicht aneinander anpassen ließen. In dieser Arbeit soll daher versucht werden, die Zeolith-Einkristalle in organische oder anorganische Materialien einzubetten, bei denen dieses Problem nicht auftritt, entweder aufgrund der Flexibilität des Materials oder weil der thermische Ausdehnungskoeffizient jenem der Zeolithe ähnelt. So sollte eine Membran entstehen, bei der der Stofftransport ausschließlich durch die Zeolith-Einkristalle erfolgt. Insbesondere soll versucht werden, FAU- und LTA-Kristalle in solche Membranen einzubauen, da es zum Zeitpunkt des Beginns der Arbeit noch keine defektfreie FAU- oder LTA-Membran als geträgerte, dünne Schicht gab. Permeationsexperimente an einer solchen Modellmembran mit eingelagerten FAU- oder LTA-Einkristallen könnten eine Aussage zum Trennverhalten einer solchen Membran liefern und damit die Frage beantworten, ob es wegen eines erwarteten

aussichtsreichen Trennverhaltens lohnenswert ist, aufwändige F&E-Arbeiten zur Entwicklung einer geträgerten FAU- oder LTA-Membran zu beginnen.

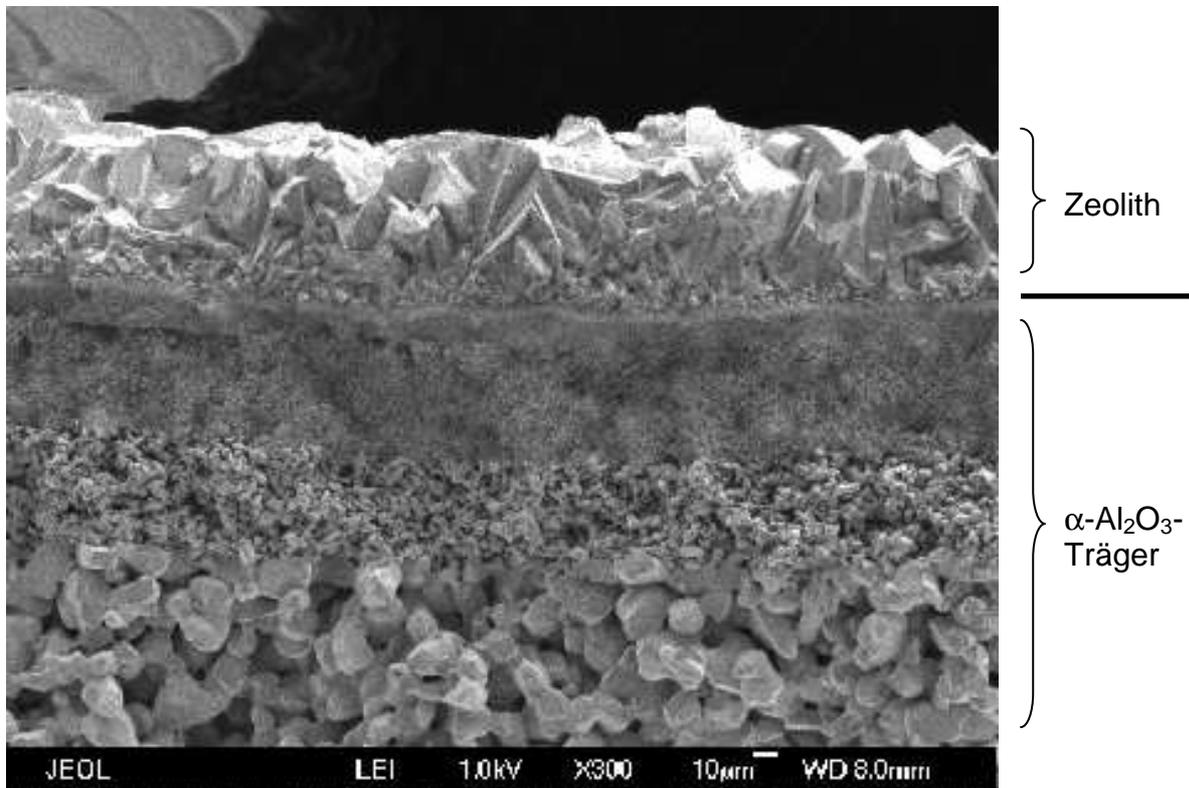
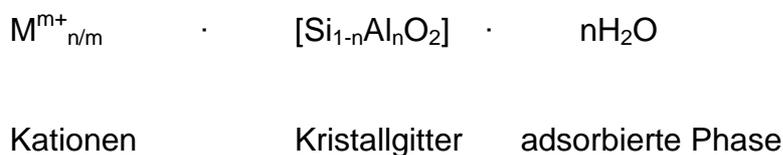


Abbildung 1.1: Auf porösen Korund aufgewachsene Schicht von ZSM-5-Kristallen. Man erkennt sehr schön den Übergang vom Träger zu den Kristallen. Die Kristalle sind unterschiedlich orientiert und es sind Wachstumsfehler zu erkennen [11].

2 Zeolithe

In diesem Kapitel sollen verschiedene Typen von Zeolith-Kristallen, ihre Herkunft, Eigenschaften und Kristallstruktur vorgestellt werden. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf den in dieser Arbeit verwendeten Zeolith A und Zeolith X liegen. Generell handelt es sich bei Zeolithen um Aluminosilicate, welche aus TO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. T ist entweder Silicium oder Aluminium. Da der Zeolith Aluminium mit seiner dreifach positiven Wertigkeit enthält, sind zum Ausgleich der dadurch negativen Ladung Kationen M auf Zwischengitterplätzen in das Kristallgitter eingebaut. Bei diesen handelt es sich in der Regel um Alkali- oder Erdalkalimetalle. Die durch die Topologie eines solchen Kristallgitters bedingten Poren sind bei Atmosphärendruck mit Adsorbat gefüllt, typischerweise mit Wasser. Allgemein können Zeolithe durch die folgende Summenformel beschrieben werden [12]:



Die Kationen sind austauschbar und ermöglichen die Anwendung von Zeolith als Ionentauscher. Die adsorbierte Phase enthält bei synthetischen Zeolithen neben Wasser auch eventuell bei der Synthese verwendete, die Strukturbildung unterstützende organische Kationen, welche Templat (vom engl. *Template*, Schablone) genannt werden. In jüngster Zeit wird für Templat zunehmend der Ausdruck „structure directing agent“ (SDA) verwandt. Das Templat kann thermisch durch Oxidation entfernt werden, adsorbiertes Wasser durch Desorption, so dass man „leere“ Kristalle erhält. Hydrophile Zeolithe, wie die in dieser Arbeit verwendeten Zeolith A und Zeolith X, adsorbieren jedoch sehr schnell wieder Wasser aus der Atmosphäre.

2.1 Geschichtliches

Cronstedt entdeckte 1756 das Mineral Stilbit und damit die Gruppe der Zeolithe [13]. Die Kristalle geben das in ihnen adsorbierte Wasser schlagartig frei, wenn man sie in eine heiÙe Flamme hält, wodurch der Eindruck entsteht, sie würden sieden. Daher verlieh ihnen ihr Entdecker den Namen Zeolith, zusammengesetzt aus den griechischen Wörtern zeein (sieden) und lithos (Stein). Im Laufe des 19. Jahrhunderts bemerkte man dann, dass Zeolithe nach der Dehydrierung sowohl wieder mit Wasser hydriert als auch andere Flüssigkeiten und Gase aufnehmen konnten [14]. In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde beobachtet, dass Chabazit zwar Wasser, Methanol, Ethanol und Ameisensäure adsorbiert, aber kein Aceton, Benzol oder Dimethylether. Hieraus folgerte McBain, dass die Porenöffnungen in diesem Zeolith etwa 5 Å betragen müssten [15]. Von McBain stammt auch der Ausdruck „Molekularsieb“, den er in diesem Zusammenhang eingeführt hat. Ebenfalls in den 30er Jahren wurden Röntgenstrukturuntersuchungen an natürlichen Zeolithen durchgeführt [16].

In den 30er und 40er Jahren führte Barrer Untersuchungen der Adsorption in Zeolithen durch, in den 50er Jahren wurden in den Laboren des Unternehmens Union Carbide die ersten künstlichen Zeolithe synthetisiert; die Veröffentlichung der Synthese von Zeolith A erfolgte 1956 [17]. Von da ab wurden beständig Synthesen neuer Typen entdeckt, so dass mittlerweile über 170 verschiedene Zeolithe bekannt sind [18]. Seit einiger Zeit werden auch Kristalle, welche keine Siliciumatome enthalten, als Zeolithe bezeichnet, wenn sie, wie die eigentlichen Zeolithe, aus Tetraedern der Form TO_4 aufgebaut sind. T kann dann ein anderes Atom sein. Die bekanntesten Vertreter sind sicherlich die AlPOs, welche aus PO_4^- und AlO_4^- Tetraedern aufgebaut sind und von denen schon eine Vielzahl verschiedener Strukturen synthetisiert wurde.

2.2 Struktur von Zeolithen

Zeolithe setzen sich aus den bereits erwähnten TO_4 -Tetraedern zusammen. Diese fügen sich zu einigen typischen, immer wieder auftretenden Strukturen zusammen, die dann das Kristallgitter des Zeolithen bilden. Diese werden „secondary building units“ (SBU), zu Deutsch Sekundärbaugruppen, genannt. Sie entstehen durch die verschiedenen Möglichkeiten der Tetraeder, sich miteinander zu verbinden. Die einfachste Form der SBUs sind Ringe, es gibt aber auch komplexere Strukturen. Eine Übersicht der wichtigsten SBUs bietet Abbildung 2.1 [18,19].

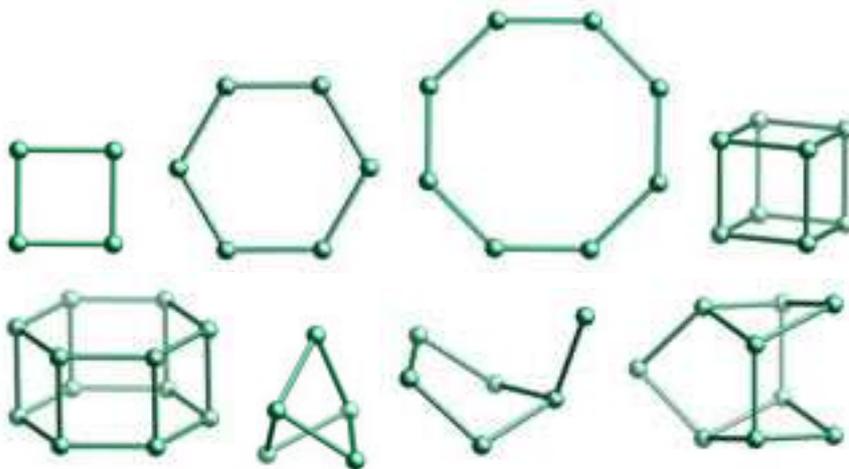


Abbildung 2.1: Die wichtigsten SBUs, aus denen das Kristallgitter eines Zeolithen typischerweise aufgebaut ist. Die Punkte stellen die T-Atome dar, Sauerstoff ist nicht abgebildet. Bei den Verbindungslinien handelt es sich nicht unbedingt um chemische Bindungen, aber die Sauerstoff-Atome liegen nahe bei den gezeichneten Linien. Die Bezeichnung ergibt sich aus der Anzahl und Anordnung der T-Atome. Bei den abgebildeten SBUs lauten sie wie folgt: In der oberen Reihe von links nach rechts 4, 6, 8 und 4-4, in der unteren Reihe 6-6, 4-1, 5-1 und 4-4-1 [18].

Aus den SBUs setzt sich die übergeordnete Struktur eines Zeolithen zusammen. Dabei entstehen von kanalartigen Porensystemen durchzogene Kristallgitter. Die Porensysteme können je nach Zeolith eindimensional sein (ein bedeutendes Beispiel ist das natürliche Mineral Mordenith), zweidimensional oder auch dreidimensional. Im letzten Fall bilden die SBUs käfigartige Strukturen, die auch tatsächlich gerne als „Käfige“ beziehungsweise im Englischen als „cages“ bezeichnet werden. Die zwei für diese Arbeit wichtigen Käfige sind in Abbildung 2.2 zu sehen. Der Einfachheit halber werden sie mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Der α -Käfig etwa wird in der

Geometrie als ein abgeschnittenes Cuboktaeder bezeichnet, aber die Bezeichnung ist recht „unhandlich“ und kaum bekannt.

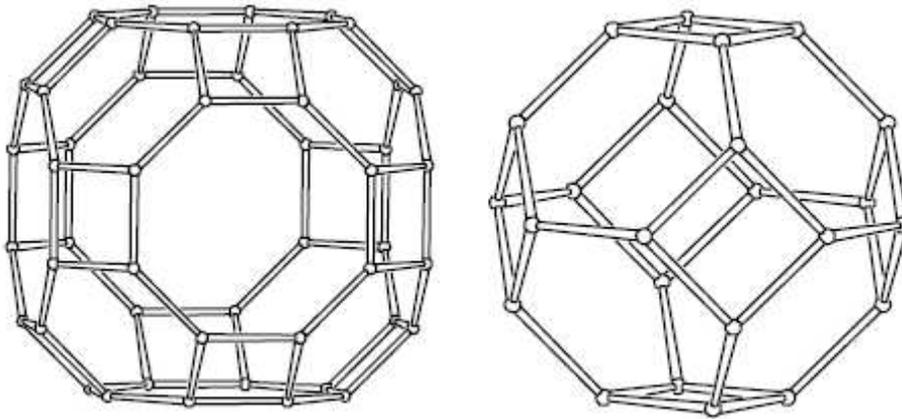


Abbildung 2.2: Links der α -Käfig, ein abgeschnittener Cuboktaeder, rechts ein β -Käfig, ein abgeschnittener Oktaeder. Der β -Käfig wird auch als Sodalith-Käfig bezeichnet, da das Mineral Sodalith vollständig aus solchen Käfigen aufgebaut ist [18,19].

Diese Käfigstrukturen können miteinander direkt oder über weitere SBUs verknüpft sein. In welcher Form die TO_4 -Tetraeder sich genau anordnen, hängt von dem Aluminiumgehalt des Gitters, den Bedingungen bei der Entstehung beziehungsweise Synthese der Kristalle und von eventuell noch vorhandenen Fremdstoffen ab. Aufgrund der vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten der Tetraeder ergibt sich eine große Zahl an möglichen Strukturen.

Die bereits mehrfach erwähnte Internationale Zeolithassoziation IZA katalogisiert die bekannten Zeolith-Strukturen sowie die zugehörigen Referenz-Röntgendiffraktogramme und Schemata, wie die Strukturen sich aus den SBUs zusammensetzen. Dieser Katalog ist online kostenlos verfügbar [18].

2.3 Zeolith A und X

In dieser Arbeit wurden Kristalle der Typen Zeolith A und Zeolith X verwendet. Auf deren Struktur soll im Folgenden näher eingegangen werden. Beide Kristalle weisen eine kubische Struktur auf, welche auf β -Käfigen basiert. Der Strukturtyp der Zeolith A-Kristalle wird LTA (Linde Type A, nach dem Labor der Erstsynthese) genannt, jener von Zeolith X FAU (Faujasite, englisch für Faujasith, ein natürlicher Zeolith). Beide enthalten einen relativ hohen Anteil an Aluminium. Das Verhältnis von Silicium zu Aluminium Si/Al beträgt bei Zeolith A im Idealfall 1, tatsächlich meistens zwischen 0,7 und 1,3 (typischer Inhalt einer Einheitszelle im hydratisierten Zustand: $\text{Na}_{96}[(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{96}] \cdot 216 \text{ H}_2\text{O}$). Bei Zeolith X liegt dieses Verhältnis zwischen 1 und 1,5 (typischer Inhalt einer Einheitszelle im hydratisierten Zustand: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$). Zeolith Y, welcher die gleiche Struktur aufweist wie Zeolith X, unterscheidet sich von diesem nur durch einen geringeren Aluminiumgehalt. Si/Al liegt hier zwischen 1,5 und 3, kann aber auch noch höher sein. Als Kation zum Ladungsausgleich dient in allen Fällen Natrium, welches auf Zwischengitterplätzen sitzt.

In Zeolith A sind die β -Käfige wie in Abbildung 2.3 dargestellt angeordnet. Die Käfige sind jeweils über die 4er-Ringe miteinander verbunden, wodurch die in Abbildung 2.4 zu sehende Struktur entsteht. Je 8 β -Käfige bilden die Eckpunkte eines Würfels, dessen Inneres einen α -Käfig darstellt. Öffnungen zwischen diesen Hohlräumen werden von 8er-Ringen gebildet. Diese 8er-Ringe werden im dehydratisierten Zustand zum Teil von Na-Ionen blockiert, welche jeweils von der Mitte der 6er-Ringe aus etwas in den α -Käfig hineinragen. Die effektive Porengröße beträgt dann 4,2 Å. Wird ein Großteil der Na-Ionen gegen Ca ausgetauscht, so verringert sich die Gesamtzahl der zum Ladungsausgleich notwendigen Ionen. Die Ca-Ionen besetzen im Gegensatz zu den Na-Ionen die Zwischengitterplätze innerhalb der 6er-Ringe nicht, weshalb die Öffnungen zwischen den Hohlräumen vollständig frei sind. Somit ergibt sich eine effektive Porengröße von 5 Å.

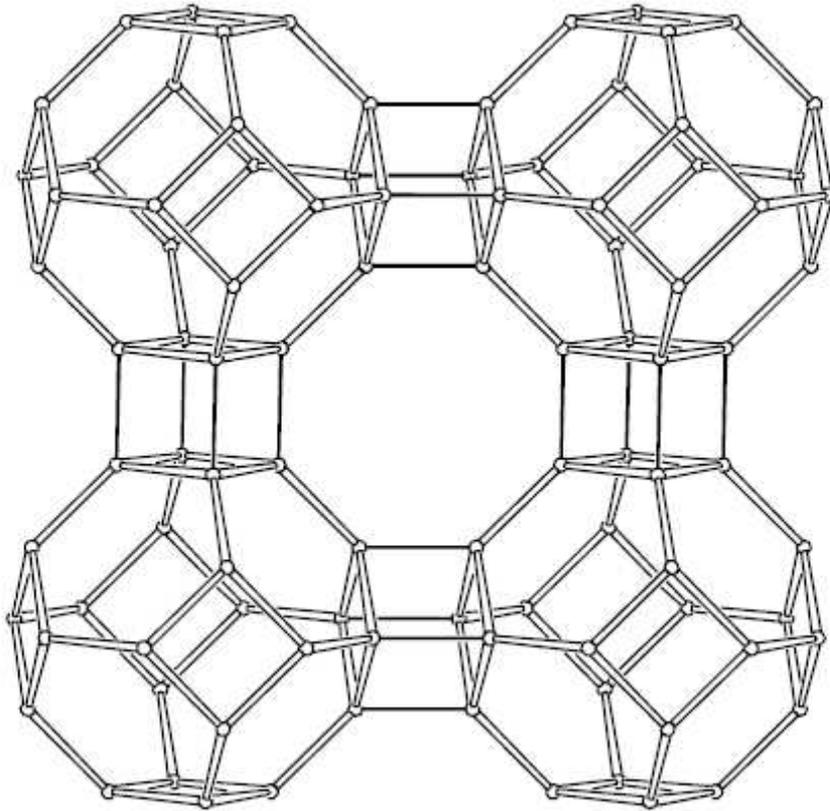


Abbildung 2.3: Die Anordnung der β -Käfige in Zeolith A [18].

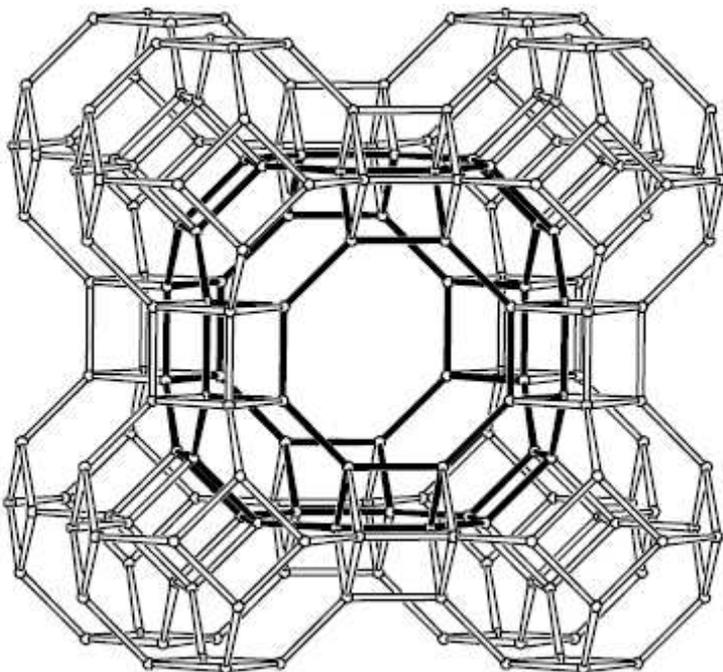


Abbildung 2.4: Die Poren in Zeolith A haben die Form von α -Käfigen. Die Porenöffnungen werden durch 8er-Ringe gebildet [18].

Die Faujasith-Struktur der Zeolith X-Kristalle unterscheidet sich von der LTA-Struktur im Wesentlichen durch die Verbindung der β -Käfige. In Zeolith X sind diese über ihre 6er-Ringe und einen weiteren 6er-Ring als „Verbindungselement“ miteinander verbunden. Dadurch ergibt sich eine offenere Struktur als bei Zeolith A. Zu sehen ist dies in Abbildung 2.5. Die Öffnungen der Hohlräume werden von 12er-Ringen mit einem Durchmesser von 7,4 Å gebildet. Eine dreidimensionale Darstellung ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Zeolith X wird auch manchmal als Zeolith 13X bezeichnet. Die 13 bezieht sich auf den Innendurchmesser der Hohlräume zwischen den β -Käfigen, welcher in etwa 13 Å beträgt.

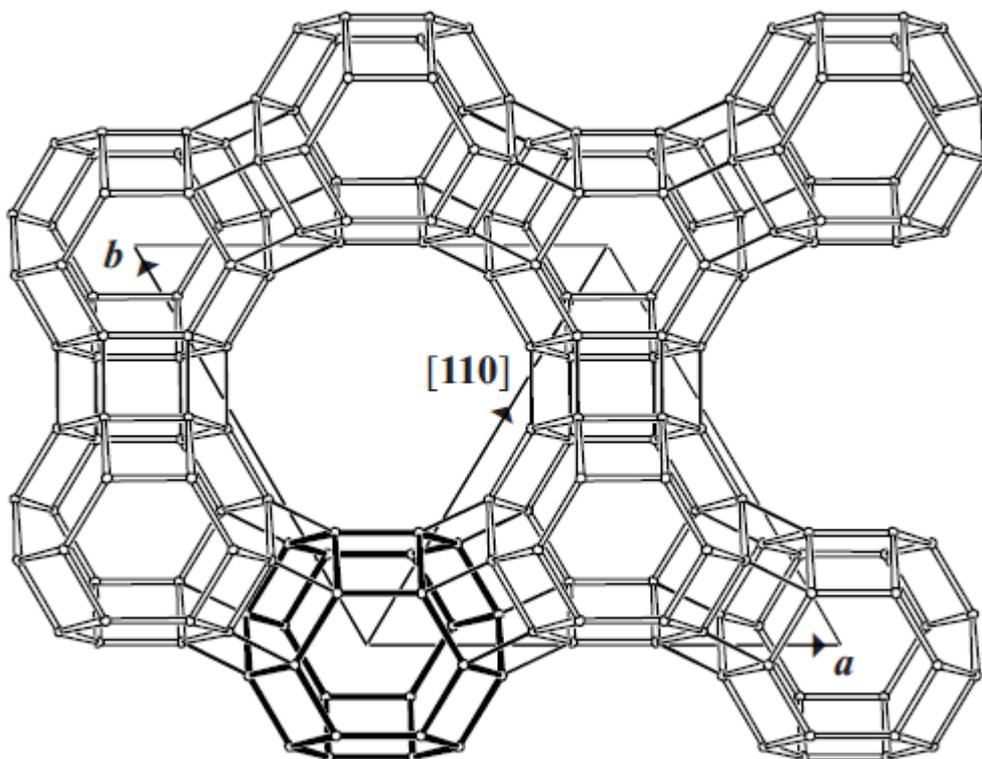


Abbildung 2.5: Die Anordnung der β -Käfige in Zeolith X [18].

Die Zeolithe A und X sind beide nicht thermodynamisch stabil. Bei sehr hohen Temperaturen wandeln sie sich in amorphe Strukturen um oder rekristallisieren zu nicht-zeolithischen Festkörpern. Bei Zeolith A erfolgt die Umwandlung in etwa bei 800 °C und führt zu β -Cristobalith. Zeolith X wandelt sich bei etwa 1000 °C in Carnegeith um [20]. Generell sind Zeolithe mit Faujasith-Struktur thermisch stabiler

als jene mit LTA-Struktur. Dies verwundert nicht, wenn man bedenkt, dass Faujasith, der Namensgeber der Struktur, als natürliches Mineral existiert, die bekannten Zeolithe mit LTA-Struktur jedoch allesamt im Labor synthetisiert und in der Natur bislang nicht gefunden wurden.

In der Umgebung der den Ladungsausgleich herstellenden Kationen herrschen starke elektrische Dipolfelder. Die Wechselwirkung zwischen diesen Feldern und adsorbierten, polaren Molekülen führt dazu, dass diese an Zeolith A und X zum Teil viel stärker adsorbiert werden als schwach polare oder unpolare Moleküle.

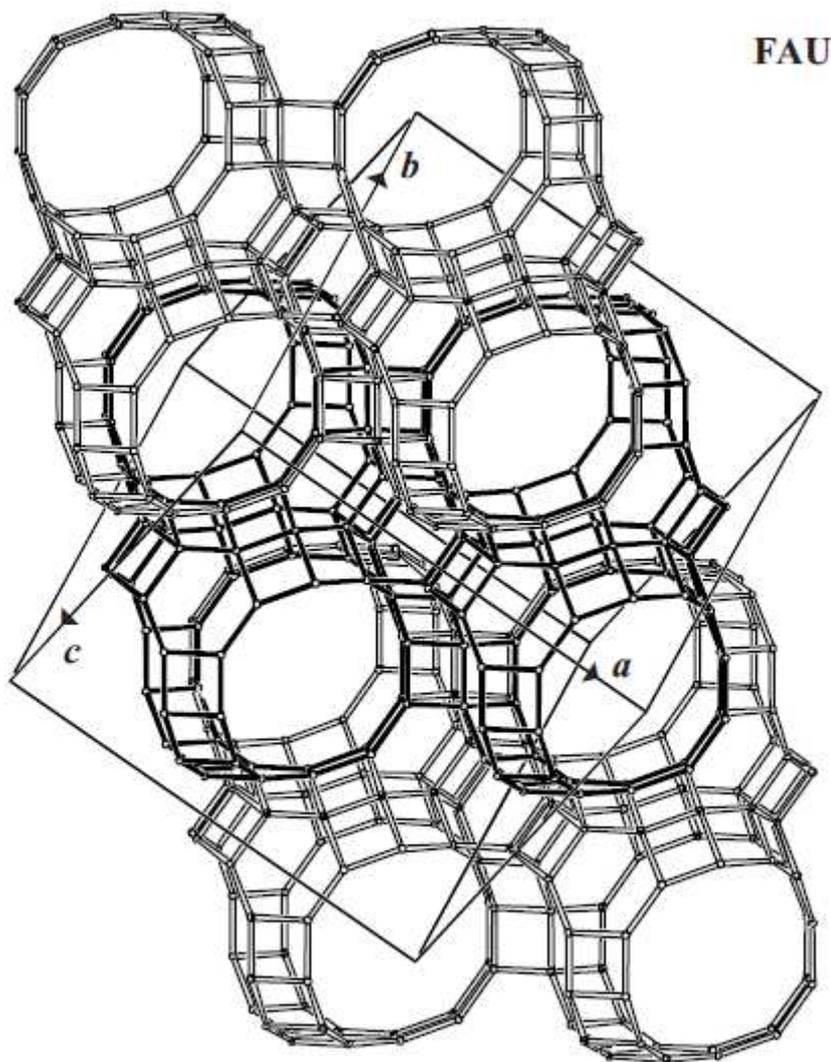


Abbildung 2.6: Das Porensystem von Zeolith X. Man erkennt die drei 12er-Ringe, mit denen jeder Hohlraum mit seinen Nachbarn verbunden ist [18].

3 Diffusion in mikroporösen Medien

Um die in dieser Arbeit untersuchten Gasflüsse durch Zeolithmembranen zu verstehen, ist es notwendig, sich mit Diffusionsprozessen in diesen zu beschäftigen. Im ersten Teil dieses Kapitels wird allgemein auf die Grundlagen der Diffusion eingegangen, im zweiten Teil auf Besonderheiten in mikroporösen Medien wie Zeolith-Kristallen und im dritten Teil werden einige Begriffe mit Bezug auf Stofftransport in Membranen geklärt. In den ersten beiden Teilen orientiert sich dieses Kapitel vor allem an [21], die Grundprinzipien sind aber auch in jeder ausführlicheren Abhandlung über Diffusion nachzulesen.

3.1 Grundlagen der Diffusion

Stoffe streben danach, sich gleichmäßig über den Raum zu verteilen und Gradienten ihrer Konzentration zu minimieren. Ein durch ungleichmäßige Verteilung eines Stoffes zustande kommender Stofftransport wird als Diffusion bezeichnet. Der Fluss J ist in diesem Fall proportional zum negativen Konzentrationsgradienten:

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x}$$

oder

$$\mathbf{J} = - D \text{ grad } c$$

(3.1)

im dreidimensionalen Fall. Dies ist das 1. Fick'sche Gesetz, durch welches auch der Diffusionskoeffizient D definiert wird. Um D von dem weiter unten eingeführten Selbstdiffusionskoeffizienten D_s zu unterscheiden, kann man D auch als Transportdiffusionskoeffizienten bezeichnen, da dieser in Gleichung 3.1 über einen Stofftransport definiert wird.

Durch den Fluss \mathbf{J} muss es zu einer zeitlichen Veränderung der Konzentration c kommen, wobei die Gesamtzahl der Teilchen des Systems natürlich erhalten bleibt. Es gilt

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0 \quad (3.2)$$

Zusammen mit (3.1) erhält man das 2. Fick'sche Gesetz, welches auch die Diffusions-Gleichung genannt wird

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) \quad (3.3)$$

Ist D unabhängig von der Konzentration, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c$$

beziehungsweise im eindimensionalen Fall (3.4)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Dies ist in der Regel allerdings nur bei sehr geringen Konzentrationen des diffundierenden Stoffes der Fall (dazu später mehr). Falls die Diffusionsgeschwindigkeit richtungsabhängig ist, wie es in anisotropen Medien der Fall sein kann, ist der Diffusionskoeffizient ein 3x3-Tensor. Ein Beispiel für ein solches anisotropes Medium sind die Zeolithe mit MFI-Struktur ZSM-5 und Silicalith I. Da die in dieser Arbeit behandelten Zeolithe A und X eine kubische Struktur aufweisen, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Anstelle der Konzentration c kann auch der Partialdruck p eines Gases verwendet werden, Gleichung 3.1 wird dann geschrieben als

$$\mathbf{J} = - \frac{D}{RT} \operatorname{grad} p \quad (3.5)$$

Brownsche Bewegung

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts entdeckte der britische Botaniker Robert Brown, dass in Wasser suspendierte Pollen zufällige und sich ständig ändernde Bewegungen ausführen. Später stellte sich heraus, dass diese so genannte Brownsche Bewegung auf zufälligen Stößen mit den Atomen und Molekülen der Umgebung beruht und von allen frei beweglichen Körpern, insbesondere auch Atomen und Molekülen, durchgeführt wird.

Betrachtet man die Bewegung eines auf irgendeine Art markierten Teilchens entlang der z-Achse, welches sich zur Zeit $t = 0$ bei $z = 0$ befindet, so bewegt sich dieses Teilchen willkürlich in positive und negative z-Richtung. Unter der Annahme, dass dieses Teilchen in konstanten zeitlichen Abständen jeweils einen Sprung um $+l$ oder $-l$ durchführt, beträgt das durchschnittliche Abstandsquadrat nach n Sprüngen

$$\langle z^2(n) \rangle = n l^2 \quad (3.6)$$

Ist der zeitliche Abstand zwischen zwei Sprüngen τ , so kann man auch schreiben

$$\langle z^2(t) \rangle = 2 D_S t \quad (3.7)$$

mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_S = l^2 / 2 \tau \quad (3.8)$$

Betrachtet man eine sehr große Anzahl solcher Teilchen, die sich zur Zeit $t = 0$ in der Ebene im Raum bei $z = 0$ aufhalten, so verteilen diese sich mit der Zeit über den Raum. Durch Einsetzen in Gleichung 3.4 und Differenzieren lässt sich zeigen, dass

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-z^2/4Dt} \quad (3.9)$$

eine allgemeine Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes ist, falls D unabhängig von c ist. A ist hierbei eine beliebige Konstante. Die gesamte Menge an diffundierenden Teilchen M ist gegeben durch

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} c dz \quad (3.10)$$

Mit $\zeta^2 = z^2/4Dt$ erhält man

$$M = 2A\sqrt{D} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = 2A\sqrt{\pi D} \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 3.9 ergibt sich die Verteilung der Teilchen über den Raum zu

$$\frac{c}{M} = \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (3.11)$$

Diese Verteilung hat die Form einer Gaußfunktion, deren Breite

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} dz = 2Dt \quad (3.12)$$

genau 3.7 entspricht. Betrachtet man den dreidimensionalen Fall mit dem Ortsvektor \mathbf{r} anstatt des Abstandes entlang der z -Achse, so wird Gleichung 3.7 zu

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6 D_s t \quad (3.13)$$

und Gleichung 3.12 zu

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}^2 \frac{e^{-\mathbf{r}^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} dz = 6Dt \quad (3.14)$$

Es liegt nahe, den Transportdiffusionskoeffizienten D mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_s zu identifizieren. Dies ist auch möglich, so lange die

diffundierenden Teilchen sich vollkommen zufällig in alle Richtungen bewegen können und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Gleichung 3.1 beschreibt allerdings in der Regel einen makroskopischen Stofftransport, bei dem die Konzentration eben gerade nicht vernachlässigbar gering ist. Die Wahrscheinlichkeit, in welche Richtung und wie weit sich ein Teilchen bewegt, hängt dann auch von dem Vorhandensein anderer Teilchen in der Nachbarschaft ab. Die Konzentrationsunabhängigkeit von D ist somit nicht mehr gegeben und Gleichung 3.9 gilt nicht mehr. Die Koeffizienten von Selbstdiffusion und Transportdiffusion stimmen also in der Regel nicht überein.

Das chemische Potential als Triebkraft der Diffusion

In der Thermodynamik wird das Streben eines Systems zum Gleichgewichtszustand durch das chemische Potential μ beschrieben. Wenn die Diffusion makroskopisch betrachtet ein Ausdruck dieses Strebens ist, so muss die treibende Kraft hinter der Diffusion ein Gradient des chemischen Potentials sein. Betrachtet man die Diffusion in einem System mit mehreren Komponenten als Fließgeschwindigkeit, muss der durch den Gradienten des chemischen Potentials ausgeübten Kraft eine Art Reibungskraft entgegenwirken. Diese ist nicht unbedingt auf Reibung im mechanischen Sinn zurückzuführen. Sie ist vor allem ein theoretisches Konstrukt, das einfach die verschiedenen Faktoren zusammenfasst, welche die Diffusionsgeschwindigkeit begrenzen. Sind die beiden im Gleichgewicht, ergibt sich eine konstante Geschwindigkeit und es gilt

$$f u_A = - \frac{d\mu_A}{dz} \quad (3.15)$$

mit u_A als Geschwindigkeit der Komponente A und f als dem „Reibungskoeffizienten“ der angenommenen Reibungskraft. Der Fluss J_A ist dann einfach das Produkt von u_A und der Konzentration c_A :

$$J_A = u_A \cdot c_A \quad (3.16)$$

Um das chemische Potential mit der Konzentration in Verbindung zu bringen, betrachten wir die Gleichgewichtsdampfphase über einer an einer Oberfläche

adsorbierten Phase, in der die Diffusion stattfindet. Geht man von dem Verhalten eines idealen Gases aus, ist der Partialdruck identisch mit der Aktivität und es gilt:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A \quad (3.17)$$

Setzt man Gleichung 3.17 und 3.15 in 3.16 ein, so erhält man

$$J_A = -\frac{RT}{f} \frac{d \ln p_A}{d \ln c_A} \frac{d c_A}{d z} = D_0 \frac{d \ln p_A}{d \ln c_A} \frac{d c_A}{d z} \quad (3.18)$$

Ein Vergleich mit 3.1 zeigt, dass der Transportdiffusionskoeffizient D_A der Komponente A gegeben ist durch

$$D_A = \frac{RT}{f} \frac{d \ln p_A}{d \ln c_A} = D_0 \frac{d \ln p_A}{d \ln c_A} \quad (3.19)$$

D_0 wird als korrigierter Diffusionskoeffizient oder auch korrigierter Transportdiffusionskoeffizient bezeichnet. Bei dem Term $d \ln p_A / d \ln c_A$ handelt es sich um die Steigung der Gleichgewichtsadsorptionsisothermen in logarithmischen Koordinaten. Der Wert ist stark von der Konzentration abhängig. Im Geltungsbereich des Henry'schen Gesetzes der Adsorption bei sehr niedrigen Konzentrationen und Drücken nähert er sich jedoch der Eins. Bei sehr niedrigen Konzentrationen soll der Transportdiffusionskoeffizient aber auch in den Selbstdiffusionskoeffizienten übergehen. Näherungsweise entspricht der korrigierte Transportdiffusionskoeffizient D_0 also D_S . Dies ist allerdings nicht immer der Fall, insbesondere auch bei Zeolithen unterscheiden sich D_0 und D_S teilweise um Größenordnungen (siehe unten). Da die Gleichgewichtsadsorptionsisotherme zu höheren Drücken und Konzentrationen hin fast immer abflacht, sinkt der Diffusionskoeffizient zumeist mit steigender Konzentration.

3.2 Diffusion in Zeolithen

Die Diffusion in Zeolithen unterscheidet sich von dem allgemeinen Fall im freien Raum durch zwei Faktoren: Zum einen ist die freie Weglänge, die ein Gasmolekül innerhalb der Poren eines Zeolith-Kristalls zurücklegen kann durch die Porenwände begrenzt. Zum anderen befindet sich das Molekül aufgrund der geringen Porengröße ständig unter dem Einfluss der Felder der Zeolith-Oberfläche, ist also quasi auf dieser adsorbiert. Dies erschwert die Modellierung der Diffusion in einem Zeolith-Kristall verglichen mit der Diffusion durch einen nicht adsorbierenden, mikroporösen Körper erheblich. Dieses sehr umfangreiche Thema wird erschöpfend in der Literatur behandelt, unter anderem auch in [21]. Es soll im Folgenden nur auf die zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten wichtigen Aspekte eingegangen werden.

Ist die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle in dem Zeolith deutlich größer als die Poren, so sind Stöße von Molekülen mit den Porenwänden sehr viel wahrscheinlicher als solche mit anderen Molekülen. Wenn es keine Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Molekülen und den Wänden gibt, spricht man von einer Knudsen-Strömung oder Knudsen-Diffusion. Der Fluss durch die Poren hängt dann nur von der Konzentration und Molekularmasse, der Temperatur und der Geometrie der Poren ab. Man kann zeigen, dass gilt

$$J \propto c \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.20)$$

T ist die Temperatur, M die Molekularmasse und c die Konzentration, die in der Gasphase als Partialdruck oder, falls nur ein einzelnes Gas vorliegt, auch als Gesamtdruck gemessen werden kann.

Mit Hilfe von Gleichung 3.1 lässt sich auch ein „Knudsen-Diffusionskoeffizient“ definieren. Für lange, kreisförmige Kanäle mit Radius r gilt exakt

$$D_K = r \cdot \sqrt{\frac{32 kT}{9\pi m}} \quad (3.21)$$

Die Masse m ist hierbei die Masse eines einzelnen Moleküls, also M/N_A . Reale Porensysteme weisen jedoch in der Regel eine kompliziertere Struktur auf, so dass diese Gleichung kaum anwendbar ist.

Sind Flüsse von mehreren, einzelnen Gasen durch ein poröses Medium bei niedrigen Drücken proportional zur Konzentration und umgekehrt proportional zur Wurzel der Molekülmasse (folgen sie also Gleichung 3.20) so ist dies ein Indiz dafür, dass die Poren erstens sehr klein sind und dass zweitens nur eine schwache Adsorption der Gase an den Porenwänden erfolgt. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, um Flüsse durch eingebettete Zeolith-Kristalle von solchen durch kleinste Defekte in der Membran zu unterscheiden (siehe Kapitel 7).

Werden die diffundierenden Moleküle an den Porenwänden der Zeolith-Kristalle stark adsorbiert, so kann die Diffusion in der adsorbierten Phase einen bedeutenden Beitrag zum gesamten Fluss durch den Kristall darstellen. Zwar ist die Mobilität von adsorbierten Molekülen in der Regel geringer als in der Gasphase, aber bei hinreichend starker Adsorption kann eine höhere Konzentration dies mehr als ausgleichen. Die Diffusion setzt sich dann aus dem Beitrag der Diffusion in der Gasphase und jenem der Diffusion in der adsorbierten Phase zusammen. In einem solchen Fall kann auch die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption an der Außenseite der Kristalle einen großen Einfluss auf die gesamte Diffusion haben. Insbesondere Barrieren an Oberflächen (engl. „surface barriers“) können dazu führen, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient sehr viel niedriger ist als der tatsächliche.

In Zeolith-Kristallen spielt außerdem noch die Besetzung der Poren eine große Rolle. Ist in dem benachbarten Käfig der Kristallstruktur kein Platz mehr für ein Molekül, so kann dieses keinen Sprung in diesen Käfig hinein mehr ausführen. Hieraus ergibt sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion. Hinzu kommt, dass in kleinporigen Zeolithen, wie zum Beispiel Zeolith A, keine oder nur eine sehr geringe

Diffusion möglich ist, falls der kinetische Durchmesser eines Moleküls größer ist als die Porenöffnungen.

Eine Auswirkung der Bewegung adsorbierter Moleküle in einem bis auf Gitterschwingungen unbeweglichen Kristallgitter ist, dass Gleichung 3.18 auf ein einzelnes, durch den Kristall diffundierendes Gas angewandt werden kann. Das zweite Medium, ohne welches die Einführung der Aktivität wenig Sinn hat, ist in diesem Fall kein weiteres Gas, sondern das unbewegliche Kristallgitter. In der Form

$$J = -D_0 \frac{d \ln p}{d \ln q} \frac{d q}{d z} \quad (3.22)$$

ist sie auch als Darken-Gleichung bekannt. q ist hierbei die „intrakristalline“ Konzentration des diffundierenden Stoffes, das heißt die Konzentration des Stoffes in der an dem Zeolith adsorbierten Phase.

Es ist möglich, den Selbstdiffusionskoeffizienten D_S direkt zu bestimmen. Hierzu müssen einzelne Atome oder Ensembles von Atomen beobachtet werden, die sich nicht unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten bewegen. Man spricht von „mikroskopischen“ Methoden. Geeignet für solche Messungen sind vor allem die quasi-elastische Neutronenstreuung (engl. „quasi-elastic neutron scattering“, kurz QENS) und die gepulste Feldgradienten Kernspin-Resonanzspektroskopie (engl. „pulsed field gradient technique nuclear magnetic resonance“, kurz PFG-NMR). Der Transportdiffusionskoeffizient lässt sich mit zahlreichen, „makroskopisch“ genannten Methoden bestimmen. Am bedeutendsten sind sicherlich die Messung der Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption (engl. „sorption rate measurements“) und chromatographische Methoden. Bei letzteren wird allerdings letzten Endes ebenfalls die Stoffaufnahme gemessen, unter der Annahme, dass diese diffusionskontrolliert erfolgt. Es ist auch möglich, Stoffe mit einem Infrarot- oder Interferenz-Mikroskop oder spektroskopischen Techniken mit hoher Orts- und Zeitauflösung direkt beim Diffundieren in einem großen Zeolith-Einkristall zu beobachten. Können ein oder mehrere Kristalle, wie in dieser Arbeit geschehen, in eine Membranform gebracht werden, sind auch Permeabilitätsmessungen möglich.

Alle diese Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen der makroskopischen und mikroskopischen Messungen bestehen. Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten D_S sind für viele diffundierenden Stoffe um Größenordnungen höher als die aus Messungen der Transportdiffusion extrapolierten korrigierten Diffusionskoeffizienten D_0 . Dies kann verschiedene Gründe haben:

1. Zeolith-Kristalle unterscheiden sich oft von Synthese zu Synthese. Werden bei zwei verschiedenen Messungen Proben aus verschiedenen Synthesen verwendet, können sich die Ergebnisse unterscheiden.
2. Die bereits erwähnten Barrieren an den Kristalloberflächen oder auch innerhalb der Kristalle beeinflussen die Selbstdiffusion kaum, vermindern die Transportdiffusion jedoch drastisch. Diese können so verschiedene Ursachen wie Oberflächenrauigkeiten, Wachstumsfehler der Kristalle oder nicht desorbierte Fremdstoffe haben.
3. Insbesondere bei schnell diffundierenden Stoffen kann ein zu langsamer Massetransport zwischen Kristalloberfläche und Gasphase die Ergebnisse verfälschen.
4. Erfolgt die Wärmeleitung in dem Zeolith-Kristall langsamer als die Diffusion, kann der Wärmetransport die Oberflächenbesetzung bestimmen. Der gemessene Diffusionskoeffizient ist dann zu niedrig.
5. Die Modellierung der Diffusion in Zeolithen ist bei makroskopischen Messmethoden oft sehr komplex, was zu Schwierigkeiten bei der Ableitung der korrekten Diffusionskoeffizienten aus den Messdaten führen kann.

Um viele dieser Probleme zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit Permeabilitätsmessungen durch Membranen bei sehr niedrigen Drücken im mbar-Bereich durchgeführt. Dies erleichtert die Desorption von Fremdstoffen und hilft, eine Verschmutzung der Kristalle zu vermeiden. Zudem befindet man sich hier für die allermeisten Gase bereits im Geltungsbereich des Henry'schen Gesetzes, was eine sehr direkte und einfache Auswertung der Messgrößen ermöglicht. Diese Auswertung wird im Folgenden hergeleitet.

Wie erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit Permeationsmessungen an Zeolithmembranen durchgeführt. Eine Membran kann als dünne Scheibe aufgefasst werden, deren Dicke d sehr viel kleiner ist als ihr Radius. Somit sind auch ihre Stirnflächen sehr viel größer als die Randfläche. Dementsprechend erfolgt der Stofftransport schon aufgrund der Geometrie fast ausschließlich entlang der Längsachse der Membran, die wir in Folge als z -Achse definieren. Für die Diffusion durch die Membran gilt im stationären Fall Gleichung 3.1, in diesem Falle geschrieben als:

$$J = -D \frac{\partial q}{\partial z} \quad (3.23)$$

Im Grenzfall sehr niedriger Konzentration ist die Gleichgewichtsadsorptionsisotherme linear und es gilt das Henry'sche Gesetz $q = K \cdot p$. In diesem Fall wird Gleichung 3.21 zu

$$J = -KD \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.24)$$

Im stationären Fall sind die Konzentrationen und Drücke konstant, womit sich Gleichung 3.4 vereinfacht zu

$$\frac{\partial^2 q}{\partial z^2} = 0 \quad (3.25)$$

Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass D unabhängig von c ist, wovon aber im Geltungsbereich des Henry'schen Gesetzes ausgegangen werden kann. Eine Integration von Gleichung 3.23 nach x ergibt

$$\frac{dq}{dz} = \text{konstant} \quad (3.26)$$

Somit ändert sich die Konzentration zwischen Oberseite und Unterseite der Membran linear, und eine Integration über die gesamte Dicke d ergibt

$$J = \frac{KD}{d}(p_2 - p_1) \quad (3.27)$$

mit dem Druck $p = p_1$ bei $z = 0$ und $p = p_2$ bei $z = d$. Die Größe KD/d wird als Permeanz bezeichnet, KD als die Permeabilität. Wird das an der Feed-Seite der Membran austretende Gas ständig entfernt und der Druck p_1 auf Null gehalten, so vereinfacht sich Gleichung 3.23 weiter zu

$$J = \frac{KD}{d} p_2 \quad (3.28)$$

Wenn die Membran, wie im Falle dieser Arbeit, nicht vollständig aus Zeolith, sondern zum Teil auch aus Dichtmaterial besteht, muss der Fluss statt auf die Gesamtfläche der Membran auf die Fläche der Zeolith-Kristalle normiert werden. Für höhere Drücke gilt Gleichung 3.20 und es ist eine genauere Kenntnis der Adsorptionsisothermen notwendig.

Für die in Kapitel 7 beschriebenen Messungen ist das Verhalten des Flusses durch die Membran interessant, wenn die Feed-Seite plötzlich dem diffundierenden Gas ausgesetzt wird und auf der Permeat-Seite ein Vakuum herrscht. In diesem Fall muss das diffundierende Gas erst die Membran durchqueren, bevor auf der Permeat-Seite ein Fluss gemessen werden kann. Der Fluss steigt mit der Zeit an, bis er den Gleichgewichtswert erreicht hat. Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe von Gleichung 3.4 beschreiben, in diesem Fall geschrieben als

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \quad (3.29)$$

Dies ist eine Differentialgleichung, zu deren Lösung Randbedingungen definiert werden müssen. Im vorliegenden Fall ist die Konzentration auf der Feed-Seite der Membran vorgegeben und auf der Permeatseite zu Beginn des Experimentes Null. Ist der Fluss klein genug, kann die Konzentration über die gesamte Dauer des Experimentes als vernachlässigbar gering angesehen werden. Außerdem ist bekannt, dass die Konzentration innerhalb der Membran zu Beginn des Experimentes Null beträgt. Als Randbedingungen hat man somit:

$q = q_1$ für alle t und $z = 0$
 $q \approx 0$ für alle t und $z = d$
 $q = 0$ für $t = 0$ und $0 < z < d$

Die Lösung von Gleichung 3.26 lautet dann [22,23]:

$$q = q_1 \left[\frac{d-z}{d} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-(-1)^m}{m} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \sin\left(\frac{m\pi(d-z)}{d}\right) \right] \quad (3.30)$$

Der Fluss an der Stelle $z = d$ ist durch Gleichung 3.1 gegeben. Integriert man diesen über t , so erhält man die Stoffmenge n_2 , welche bis zum Zeitpunkt t an der Permeat-Seite durch die Fläche A ausgetreten ist:

$$n_2 = \frac{ADq_1 t}{d} - \frac{Adq_1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-\frac{Dm^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (3.31)$$

Für große Zeiten t verschwinden die exponentiellen Terme und die Funktion nähert sich einer Geraden an:

$$n_2 = \frac{ADq_1}{d} \left(t - \frac{d^2}{6D} \right) \quad (3.32)$$

Der zeitabhängige Teil von Gleichung 3.32 ist nach einer Differentiation nach A und t identisch mit Gleichung 3.27, da $q_2 = K \cdot p_2$ gilt. Die sich aus dem Achsenabschnitt der Geraden ergebende Zeitverzögerung wird im Englischen auch als „time-lag“ bezeichnet und erlaubt die Ermittlung des Transportdiffusionskoeffizienten einer Membran ohne Kenntnis der Adsorptionsisothermen. Besteht die Membran bis auf eingebettete Zeolith-Kristalle aus Dichtmaterial mit einer sehr viel geringeren Permeabilität als die Kristalle, so ergibt sich bei Verwendung der Oberfläche der Kristalle anstatt der Gesamtfläche der Membran der Diffusionskoeffizient D der Zeolith-Kristalle.

4 Probenpräparation

In diesem Kapitel wird die Präparation der Zeolithmembranen behandelt, an welchen dann die Permeationsexperimente durchgeführt wurden. Das Kapitel gliedert sich in zwei Teile: Im ersten Teil wird die Synthese der Zeolith-Kristalle behandelt, im zweiten die Präparation der Membranen.

4.1 Synthese der Zeolith-Kristalle

Sowohl für Zeolith A als auch für Zeolith X existiert seit Jahrzehnten eine Synthesevorschrift nach Charnell [24]. Diese wurde leicht modifiziert verwendet, um die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Kristalle zu synthetisieren [25].

Bei der Methode nach Charnell werden (I.) eine wässrige Lösung aus Natriummetasilicat-Nonahydrat ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Triethanolamin und (II.) eine wässrige Lösung aus Natriumaluminat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) und Triethanolamin angesetzt. Werden diese Lösungen verrührt, entsteht ein Gel, welches mehrere Wochen in Polypropylen-Behältern bei Temperaturen zwischen 75 und 95 °C im Trockenschrank gelagert wird. Während dieser Zeit kristallisieren je nach Zusammensetzung Einkristalle von Zeolith A (IUPAC-Typ LTA) oder X (IUPAC-Typ FAU) mit kleineren Verunreinigungen an anderen Zeolithen aus. Das Triethanolamin dient hierbei vorrangig dazu, die Viskosität des Gels zu erhöhen und die Konzentration an freien Al-Spezies zu reduzieren. Dadurch wird die Keimbildung zu Beginn des Kristallisationsprozesses verlangsamt, wodurch sich weniger Kristallisationskeime bilden und am Ende durch diffusionskontrolliertes Wachstum wenige, aber größere Kristalle heranwachsen. Ohne diesen Zusatz entstehen feinkristalline Pulver aus Kristallen von etwa 1-10 µm Größe.

Bei Versuchen am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover erzeugten diese Synthesen nach Charnell zwar die gewünschten Kristalle, allerdings nicht mit der gewünschten Größe von mindestens 30 µm Kantenlänge für Zeolith A und 70 µm Durchmesser für Zeolith X. Außerdem waren der Zeolith A mit Kristallen des Typs P und der Zeolith X mit Zeolith A vermischt. Daher wurde die originale Charnell-Synthese modifiziert.

Die gewünschten großen Kristalle lieferte schließlich das folgende Vorgehen: Anstatt des Natriumaluminates wurde metallisches Aluminiumgranulat (>99 %, p.a., Merck) in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (NaOH p.a., Merk, bidestilliertes Wasser) aufgelöst. Das Natriummetasilicat-Nonahydrat wurde durch LUDOX AS-40, eine Suspension von 40 % SiO₂ in Wasser von der Firma Aldrich, ersetzt. Die beiden Lösungen wurden dann zusammen mit angemessenen Mengen Triethanolamin gleichzeitig in eine wässrige Lösung gespritzt, die dabei gerührt wurde. Dieses Verfahren nennt sich „double-jet methode“. Um die Keimbildung weiter zu verlangsamen, wurde die Temperatur während des Rührens auf 0 °C gehalten.

Nach dem Ansetzen des Gels wurde dieses noch 30 Minuten weiter gerührt, anschließend in mit Polypropylen ausgelegte Autoklaven gegeben und im Wasserbad auf 85 °C erhitzt. Die Autoklaven wurden dann in einem Trockenschrank auf dieser Temperatur gehalten, bis die Kristallisation abgeschlossen war.

Die Art der Syntheseprodukte wurde dabei durch die Zusammensetzung des Gels bestimmt. Für Zeolith A wurde die Zusammensetzung 1,7Na₂O:Al₂O₃:0,7SiO₂:165-H₂O:6,1TEA verwendet. Die Kristallisation war in diesem Fall nach 21 Tagen abgeschlossen und lieferte würfelförmige Kristalle von 35 bis 40 µm Kantenlänge mit einer geringen Streuung der Größe und praktisch keinen Verunreinigungen. Für Zeolith X wurde die Zusammensetzung 2,3Na₂O:Al₂O₃:1,3SiO₂:300H₂O:10TEA verwendet. Nach 4 Wochen war die Kristallisation abgeschlossen. Die Zeolith X-Kristalle waren Oktaeder mit abgeflachten Ecken von ungefähr 75 bis 95 µm Durchmesser und mit wenigen Kristallen Barrer Typ P verunreinigt. Diese konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Größe von lediglich 1 µm durch Sieben abgetrennt werden.

Nach der Kristallisation konnten die Zeolith-Kristalle als sedimentierter Bodensatz aus dem Autoklaven entfernt werden. Dieses Pulver wurde in einem Muffelofen langsam (1 °C pro Minute) auf 400 °C erhitzt, um organische Syntheserückstände zu entfernen. Die Produkte sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Um sicherzustellen, dass es sich bei den Kristallen tatsächlich um Zeolith A und Zeolith X handelt, wurden kleine Mengen des Syntheseproduktes gemörsert¹ und von dem Pulver ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Abbildung 4.2). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, treten neben den bei einer Pulverprobe zu erwartenden Reflexen auch noch weitere auf, außerdem weichen die Verhältnisse der Intensitäten der einzelnen Reflexe zueinander stark von den Referenzdiffraktogrammen der Internationalen Zeolithassoziation ab (in der Abbildung nicht dargestellt). Diese Abweichungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Kristalle zwar vorsichtig gemörsert wurden, aber trotzdem kein ideales Pulver in dem Sinne darstellen, dass eine vollständige, statistische Verteilung der Orientierungen von Einkristallen vorliegt. Daneben könnte noch eine Verunreinigung der Probe vorliegen, etwa mit Staub oder Abrieb des Mörsers.

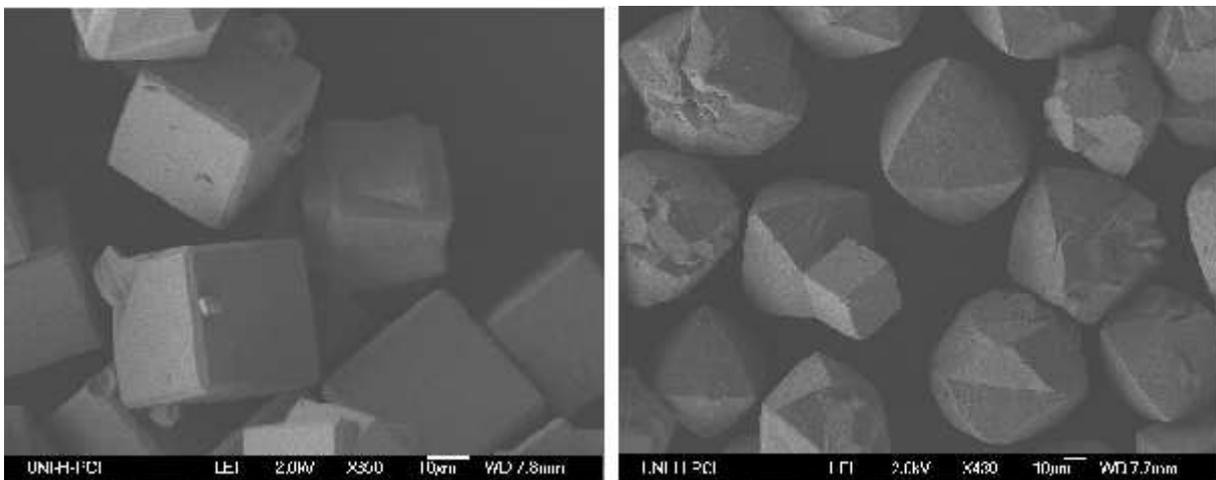


Abbildung 4.1: Links ist Zeolith A abgebildet, rechts Zeolith X. Bei beiden sind einige Kristalle mit Wachstumsfehlern (Zwillingsbildung) zu erkennen.

¹ Durch das Mörsern wird eine statistische Orientierung der Fragmente der großen Kristalle erreicht. Anderenfalls treten Orientierungseffekte auf, die sich auf die Intensitäten der Diffraktogramme auswirken. Durch Mörsern tritt keine nachweisbare Amorphisierung der Kristallstruktur auf, wie etwa im Fall des Kugelmahlens.

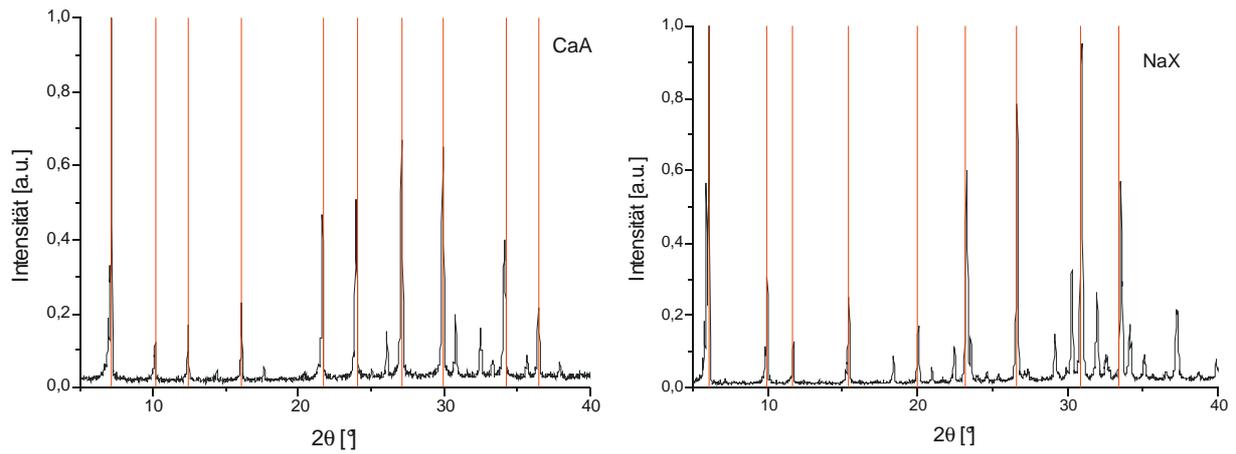


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme von Zeolith A und Zeolith X (vgl. Abb. 4.1). Die roten Linien kennzeichnen die intensivsten, bei einem idealen Pulver zu erwartenden Reflexe gemäß der International Zeolite Association [18].

4.2 Präparation der Membranen

Es wurden verschiedene Verfahren sondiert, um die synthetisierten Einkristalle in ein gasundurchlässiges Dichtmaterial einzubetten. Dieses Matrixmaterial sollte folgende Bedingungen erfüllen:

1. Das Material muss erheblich weniger gasdurchlässig sein als Zeolithe.
2. Es muss temperaturbeständig bis etwa 200 °C sein, um eine Aktivierung der Membran zu ermöglichen.
3. Das Material sollte einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Zeolith aufweisen oder relativ leicht dehnbar sein, um bei der Aktivierung das Auftreten von Rissen zwischen Dichtmaterial und Zeolith-Kristallen zu vermeiden.
4. Das Material benötigt eine gewisse mechanische Stabilität.

Die Membranen könnten im Prinzip auf zwei verschiedene Arten aufgebaut sein: Entweder als frei tragende Membran, welche am Rand an einem Träger befestigt ist, gegen den dann die Dichtungen der Messzelle drücken, oder aber als geträgerte Schicht auf einem porösem Träger.

Geträgerte Membranen

Zu Beginn der Arbeiten wurde mit geträgerten Membranen experimentiert. Diese haben gegenüber den frei tragenden Membranen den großen Vorteil, dass sie nicht bei größeren Flächen Gefahr laufen, bei Druckdifferenzen zwischen Ober- und Unterseite oder auch nur unter ihrem Eigengewicht zu zerbrechen. Als Träger wurden poröse Aluminiumoxid-Scheiben von der Firma HITK ausgewählt. Diese Scheiben von 18 mm Durchmesser und etwa 1 mm Dicke bestehen hauptsächlich aus gepresstem und gesintertem α -Al₂O₃-Granulat, welches von Poren mit durchschnittlich 2 µm Durchmesser durchsetzt ist. Auf diese Scheibe wurden mehrere dünne Schichten Aluminiumoxid mit immer feineren Poren abgeschieden. Der geringste Porendurchmesser in der obersten dieser Schichten beträgt 60 bis 80 nm.

Auf diese porösen Aluminiumoxid-Scheiben wurden die Zeolith-Kristalle gelegt, und die ganze Scheibe wurde mit einem Dichtmaterial bedeckt. Damit die Kristalle auch während des Einbettungsprozesses auf der Scheibe liegen bleiben, mussten sie zuvor „angeheftet“ werden. Anfangs wurde die Scheibe zu diesem Zweck mit Wasserglas benetzt, einem wasserlöslichen Alkalisilicat, welches bei Kontakt mit Luft durch Verdunsten des Wassers aushärtet. Auf die so befeuchtete Oberfläche wurden Zeolith-Kristalle gestreut, die nach dem Trocknen haften blieben. Wasserglas bildet amorphe, poröse Strukturen, die gasdurchlässig sein sollten. Da diese Gasdurchlässigkeit jedoch nicht genau zu quantifizieren ist und die Haftung der Kristalle an den Träger außerdem mangelhaft war, wurde nach kurzer Zeit eine andere Methode gewählt.

Im Arbeitskreis existiert eine Bedampfungsanlage, mit der Proben mit Gold bedampft werden können. Der große Vorteil dieser älteren Anlage gegenüber vielen neueren Modellen ist dabei, dass die Proben auf einem Teller unterhalb einer Wolframwendel liegen, in welcher ein Golddraht verdampft werden kann. Dies ermöglicht es, die Zeolith-Kristalle auf den Träger zu streuen und diesen dann in die Anlage zu legen und zu bedampfen. Ein vorheriges „Anheften“ der Kristalle mit Wasserglas ist also nicht nötig.

Das eigentliche Einbetten der Kristalle erfolgte mit zwei verschiedenen Techniken: Zum einen wurden Schichten von Chrom und Chromnitrid aufgedampft, in einem zweiten Verfahren Siliciumdioxid und Titandioxid.

In Zusammenarbeit mit Frau Dipl.-Ing. Melanie Schärper von Fortis in Witten wurden mehrere Aluminiumscheiben in einer Anlage, die zur Beschichtung von Metallwerkzeugen dient, mit mehreren, abwechselnden Schichten von Chrom und Chromnitrid beschichtet. Dies geschieht, indem in einem sogenannten Elektronenstrahlverdampfer metallisches Chrom mit Elektronen beschossen und so verdampft wird. Die Cr-Atome treffen dann auf die Aluminiumoxid-Scheiben mit den aufgebrachtten Kristallen und kondensieren dort. Findet dieser Prozess im Vakuum statt, bildet sich eine Chrom-Schicht, erzeugt man in der Bedampfungsapparatur eine Stickstoffatmosphäre, wird eine Chromnitridschicht erzeugt. Im Laufe des Verfahrens

werden abwechselnd Cr- und CrN-Schichten aufgetragen, da eine einzelne, dicke Schicht durch innere Spannungen beschädigt werden würde. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine großen Zeolith A- und X-Kristalle zur Verfügung standen, wurden die Experimente mit ZSM-5-Kristallen aus einer länger zurückliegenden Synthese durchgeführt.

Die CrN/Cr-Schichtsysteme dienen normalerweise zur Oberflächenhärtung von Werkzeugen und sind daher nur wenige hundert Nanometer dick. Um als Dichtmaterial in einer Membran zu dienen, muss das Schichtsystem aber in etwa so dick sein, wie die einzubettenden Kristalle hoch sind. Dies hat sich jedoch als unmöglich erwiesen. Bei mehr als wenigen Mikrometern Dicke war die Bindung der einzelnen Schichten aneinander so schwach, dass diese ablättern. Bei der geringen Stärke des Dichtmaterials hielten sich viele Kristalle außerdem nicht auf der Oberfläche der Trägerscheiben. In Abbildung 4.3 ist eine REM-Aufnahme gezeigt, auf der einige eingebettete ZSM-5-Kristalle zusammen mit Löchern zu sehen sind, aus denen Kristalle herausgefallen sind.

Bei ersten Permeationsexperimenten noch vor Aufbau der in Kapitel 6 beschriebenen Apparatur stellte sich außerdem heraus, dass große Mengen Argon durch die so präparierten Membranen traten, obwohl die Kristalle eigentlich noch mit Cr/CN bedeckt waren. Die Schichtsysteme waren also offensichtlich nicht nur sehr spröde, sondern auch porös. Daher wurde diese Technik nicht weiter verfolgt.

Um dickere, stabilere und weniger poröse Schichten zu erhalten, wurden zusammen mit Herrn Dr. rer. nat. Henrik Ehlers vom Laserzentrum Hannover Schichtsysteme von SiO_2 und TiO_2 auf die Träger und Kristalle gedampft. Hierzu wurde eine Anlage verwendet, die zur Beschichtung von optischen Elementen für Laseraufbauten dient. Auch diese Schichten sind normalerweise nur einige hundert Nanometer bis wenige Mikrometer dick.

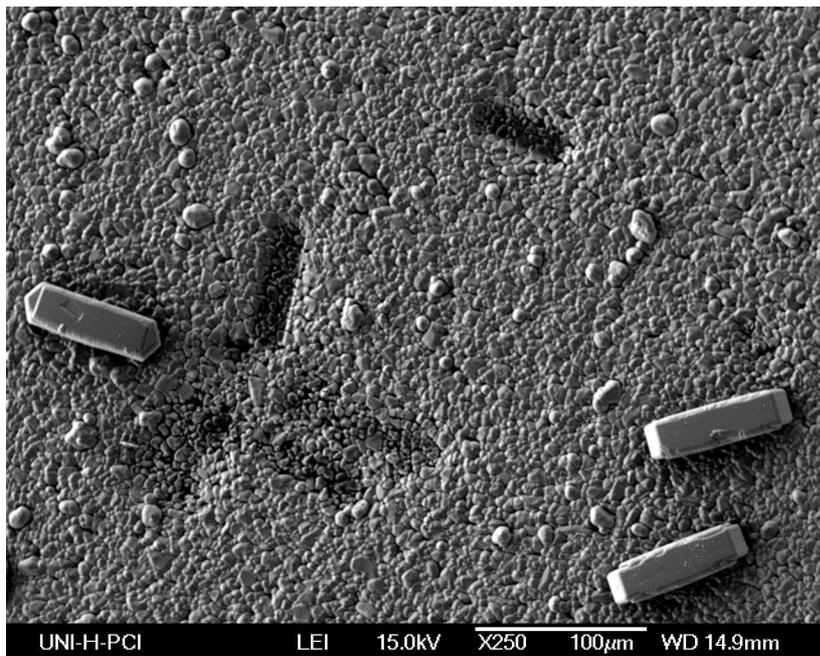


Abbildung 4.3: Mit Chrom und Chromnitrid beschichteter Träger und ZSM-5-Kristalle. Klar erkennbar sind die Löcher, in denen ursprünglich Kristalle lagen. Außerdem ragen die Kristalle nach dem Beschichten weit aus dem Dichtmaterial hervor.

Das verwendete Bedampfungsverfahren heißt Ion Assisted Deposition. Dabei werden in einer Vakuumkammer abwechselnd SiO_2 und TiO_2 mit Elektronenstrahlverdampfern verdampft. Diese Dämpfe kondensieren dann als Schichten auf den über den Verdampfern aufgehängten Proben. Der Unterschied zu herkömmlichen Bedampfungsverfahren besteht darin, dass diese Schichten gleichzeitig mit einem Ionenstrahl beschossen werden. Dies führt zu einer Verdichtung der Schichten, so dass Poren geschlossen werden. Außerdem wird das Material teilweise amorphisiert, was die Spannungen innerhalb des gebildeten Schichtsystems senkt [26].

Ein REM-Bild eines so eingebetteten Kristalls ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Die Kristalle sind tiefer eingebettet als in den Cr/CrN-Schichten. Allerdings gilt auch hier, dass die Schichtsysteme sehr spröde sind und bei Anpressen des zur Abdichtung in der Permeationsapparatur benötigten O-Rings beschädigt werden. Außerdem weisen auch diese $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichtsysteme eine große Permeabilität für Argon auf, wenn auch weniger als Cr/CrN.

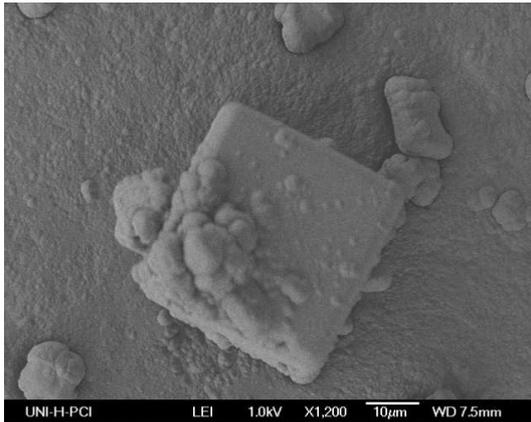


Abbildung 4.4: Ein Zeolith A-Kristall in einer durch Elektronenstrahlverdampfung erzeugten Schicht $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Da anorganische Beschichtungen nicht den gewünschten Erfolg lieferten, wurden im Anschluss daran organische Stoffe als Dichtungsmaterial untersucht. Auch hier wurden die Kristalle zuerst mit einer aufgedampften Goldschicht auf den Trägern fixiert. Anschließend wurde in Toluol gelöstes Butylgummi (BR, für „butyl rubber“) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (L-SBR, das L steht für „in Lösung hergestellt“) auf die Träger aufgebracht und bei 100 bis 150 °C getrocknet. Dies ergab eine durchgehende Schicht des Kunstkautschuks, in der die Zeolithe eingebettet waren. Diese Schicht wies eine geringe Permeabilität für Helium, Argon und Stickstoff auf und war mechanisch stabil genug, dem Anpressdruck des dichtenden O-Rings in der Permeationsapparatur zu widerstehen. Ein so eingebetteter Kristall ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

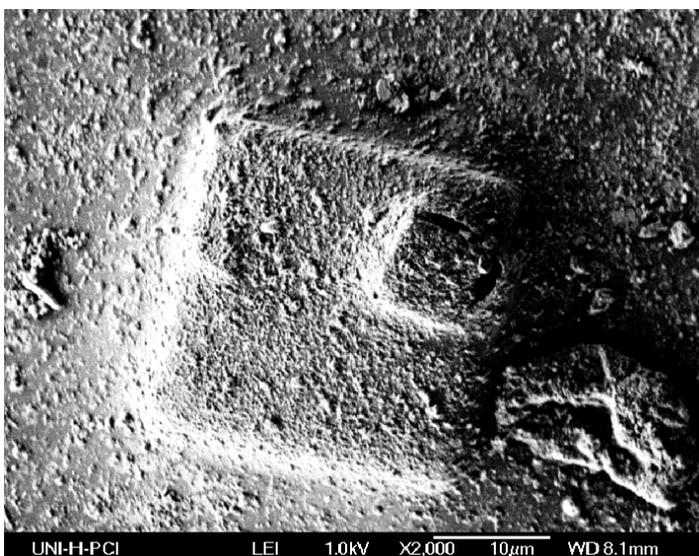


Abbildung 4.5: Ein in L-SBR eingebetteter Zeolith A-Kristall.

In einem zweiten Arbeitsschritt mussten die Stirnseiten der Kristalle wieder von dem Kunstkautschuk befreit werden, um eine Permeation durch diese zu ermöglichen. Hierzu wurden zwei Verfahren verwendet. Zum einen wurden einzelne Kristalle mit einem gepulsten Titan:Saphir-Laser bestrahlt und so freigelegt. Hierbei war es allerdings sehr schwierig, zu erkennen, ob ein gegebener Kristall freigelegt war oder noch nicht, da die zur Steuerung des Lasers verwendete Kamera nicht gleichzeitig mit dem Laser auf die zu bearbeitende Oberfläche exakt fokussiert werden konnte.

Eine zweite Methode zum Freilegen der Kristalle in den Membranen war die mechanische Politur. Diese erwies sich allerdings als unmöglich, da Trägerscheibe und Kautschukschicht nicht über die gesamte Fläche gleich dick waren. Die Unregelmäßigkeiten waren zwar mit einer Schieblehre nicht messbar, aber aufgrund der durch die Kristallgrößen vorgegebenen Dicken der Membranen im Bereich von 30 µm für Zeolith A führte dies dennoch dazu, dass an manchen Stellen die Kristalle noch von Kautschuk und Gold bedeckt waren, während an anderen schon der Träger freigelegt war. Dazu kam, dass die Membranen mit einer gewissen Kraft auf die Poliertücher gedrückt werden mussten, damit Gummi abgetragen wurde. Dieser Druck reichte aber bereits aus, um einige Kristalle in der Membran zu beschädigen.

Weitere Versuche mit Acryllacken in der Form von aufsprühbaren Autolacken und einem PMMA-Lack verliefen auch nicht erfolgreicher. Auch die Verwendung eines Plasmaätzers zur Freilegung der Kristalle scheiterte an der ungleichmäßigen Dicke der Membran samt Träger sowie an der geringen Größe der Zeolithe. Aufgrund dieser Probleme wurden die Versuche mit geträgerten, relativ großflächigen Membranen nicht weitergeführt.

Frei tragende Membranen

Die Probleme bei der Freilegung der Kristalle waren hauptsächlich auf die zu große Gesamtfläche der Membranen zurückzuführen. Bei kleineren Membranen wird weniger Kraft zum Polieren benötigt, was Beschädigungen einzelner Kristalle verringern sollte. Zudem sind die Unterschiede in der Dicke an verschiedenen Stellen der Membran geringer. Daher wurden die frei tragenden Membranen in den Öffnungen kleiner Kupferringe präpariert. Der Ring diente dabei als mechanisch

stabile Fläche zur Handhabung der Membran. Ähnlich aufgebaute Membranen wurden zuvor schon erfolgreich mit Zeolith X [27, 28] und Silicalith 1 [29, 30, 31] präpariert. Es wurde mit Ringen mit verschiedenen Innen- und Außendurchmessern experimentiert, für die letztendlich erfolgreichen Präparationen wurden jedoch solche mit einem Außendurchmesser von 3 mm und einem Innendurchmesser von 1 mm verwendet. Die Dicke der Ringe betrug etwa 50 μm . Als Dichtmaterial kamen verschiedene Epoxidharze zur Anwendung. Epoxidharze haben je nach Harz einmal ausgehärtet eine hohe Temperaturstabilität, haften gut an Siliciumoxiden und haben einen geringen Dampfdruck, was die Verunreinigung der eingebetteten Kristalle während der Experimente und vor allem der während der Aktivierung in der Permeationsapparatur verringert. Sie sind auch ausgehärtet noch ein wenig plastisch, was Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kristallen und Epoxidharz auszugleichen hilft, und sie lassen sich aufgrund ihrer Konsistenz im Labor gut handhaben. Als am besten geeignet hat sich das Epoxidharz EPO-TEK 353 ND erwiesen. Dabei handelt es sich um einen zweikomponentigen Kleber für die Verwendung im Ultrahochvakuum. Nach der Härtung ist er laut Hersteller bis 200 $^{\circ}\text{C}$ temperatur stabil.

Die Membranen wurden in mehreren Schritten präpariert. Zuerst wurde ein Streifen doppelseitiges Klebeband auf einen Objektträger geklebt, um eine ebene, haftende Oberfläche zu schaffen. Auf diese wurde dann ein Kupferring gelegt, in dessen Öffnung zahlreiche Zeolithe gestreut wurden. Im Fall von Zeolith A wurde hierzu ein Prüfsieb mit quadratischen Gitteröffnungen von 50 μm Kantenlänge verwendet. Dadurch wurde sichergestellt, dass die würfelförmigen Zeolith A-Kristalle mit ihren 30 bis 35 μm Kantenlänge nicht direkt aneinander lagen und das Epoxidharz die einzelnen Kristalle von allen Seiten einschließen konnte. Bei den Zeolith X-Kristallen war dies nicht notwendig, da diese aufgrund ihrer Form eines Oktaeders, oft mit abgeflachten Ecken, nicht direkt zusammenliegen konnten. Überzählige, nicht in der Ebene des Bodens, das heißt auf dem Klebeband liegende Kristalle konnten durch einfaches Umdrehen und Schütteln der Membran entfernt werden.

Der Kupferring und die darin liegenden Kristalle wurden dann vorsichtig unter einem Mikroskop mit Epoxidharz bedeckt (Abbildung 4.6), so dass beide den Boden eines großen, halbkugelförmigen Tropfens bildeten. Anschließend wurde der Objektträger

samt Membran im Trockenschrank für eine Stunde auf 40 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur sinkt die Viskosität des Epoxidharzes und es fließt auch in kleinste Spalten. Auch konnten in dieser Zeit kleine Luftblasen, die eventuell in dem Harz eingeschlossen waren, durch ihren Auftrieb nach oben steigen. Ausgehärtet wurde das Epoxidharz eine halbe Stunde lang bei 80 °C. Im Anschluss daran wurde das doppelseitige Klebeband abgezogen, und die Membranen wurden für weitere 12 Stunden bei 80 °C gehalten.

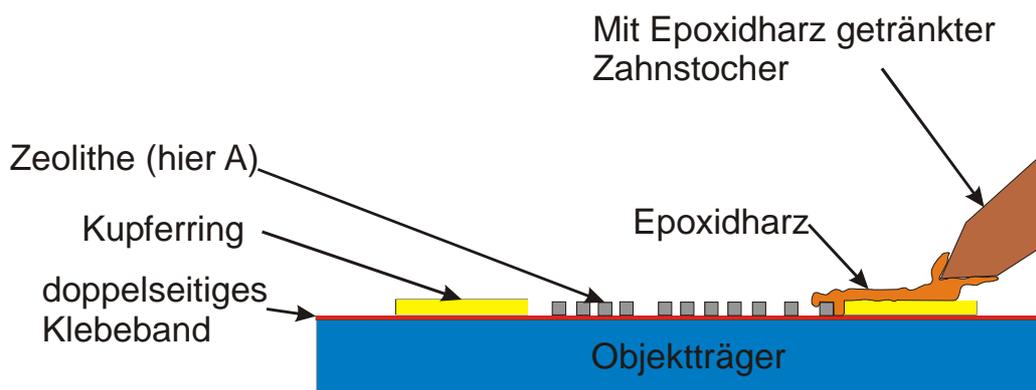


Abbildung 4.6: Zeolithe und Kupfering liegen auf einem doppelseitigen Klebeband. Von der Seite wird ein in Epoxidharz getränkter Zahnstocher gegen das Kupfer gedrückt und das Harz fließt vom Rand her in die Ringöffnung.

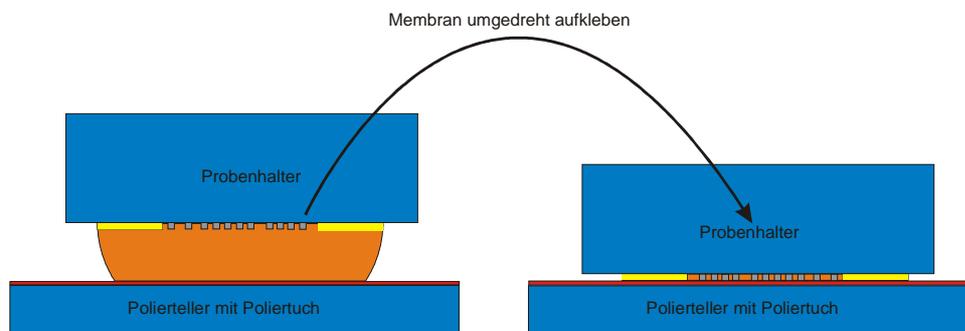


Abbildung 4.7: Nach dem Einbetten in Epoxidharz wird die Membran von beiden Seiten poliert.

Die so erzeugte Halbkugel mit Kupfering und Zeolithen am Boden wurde mit Heißwachs auf den Probenhalter einer Poliermaschine vom Typ Multiprep der Firma Allied High Tech Products geklebt. Durch Polieren wurde so lange Epoxidharz und gegebenenfalls Kupfer entfernt, bis die Stirnseiten der eingebetteten Kristalle freigelegt waren. Anschließend wurde die Membran entweder durch Erhitzen oder Auflösen des Heißwachses in Aceton von dem Probenhalter getrennt und mit der gerade polierten Seite wieder aufgeklebt. Die Rückseite der Membran, die durch das

Aufkleben auf dem Objektträger während des Einbettens bereits sehr glatt war, wurde nur kurz poliert, um Reste des Klebebandes und eventuell unter die Kristalle gelaufenes Epoxidharz zu entfernen (Abbildung 4.7). Die Membran war jetzt dünner als die durchschnittliche Größe der eingebetteten Kristalle, die von beiden Seite anpoliert waren und oben und unten offen lagen. Um einen Gasdurchgang zwischen dem inneren Rand des Kupferringes und dem Epoxidharz zu unterbinden, hat es sich als nützlich erwiesen, wenn der Ring auf der einen Seite noch von einer dünnen Schicht Epoxidharz bedeckt ist.

Nach Ablösen vom Probenhalter der Poliermaschine erfolgte eine gründliche Reinigung mit Aceton und Isopropanol, um Rückstände des Heißwachses zu entfernen. Danach wurde die dünne Membran auf einer Messingscheibe von 18 mm Durchmesser und 1 mm Dicke mit einem 2 mm durchmessenden Loch in der Mitte über diesem Loch aufgeklebt. Als Klebstoff diente das gleiche Epoxidharz EPO-TEK 353 ND, in welches die Kristalle auch eingebettet wurden. Die Messingscheibe diente zum einen als Adapter, um die Membran in die für die großen, geträgerten Membranen konstruierte Permeationapparatur einzubauen, zum anderen ermöglicht sie aber auch, den dichtenden O-Ring in der Apparatur fest anzuziehen, ohne Gefahr zu laufen, die Membran zu beschädigen, was mit geträgerten Membranen öfters passiert ist. Eine Skizze der fertigen Membran ist in Abbildung 4.8 zu sehen

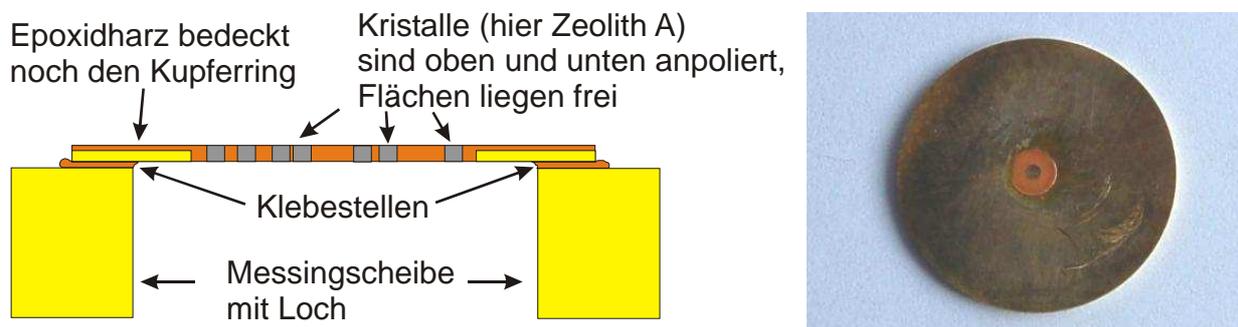


Abbildung 4.8: Fertige, auf eine Messingscheibe geklebte Membran. Die Messingscheibe ist im Vergleich deutlich größer als dargestellt. Rechts ist ein Foto einer solchen Membran zu sehen. Die Kratzspuren am Rand der Messingscheibe entstehen beim Ausbau aus der Permeationsapparatur.

Um die Permeationsmessungen sinnvoll auswerten zu können, ist die Kenntnis der Gesamtfläche der freigelegten Kristalle nötig. Da nicht jeder Kristall beziehungsweise nicht jede Stelle eines Kristalls unbedingt von beiden Seiten freigelegt wurde, ist diese durchgängige Fläche nicht durch einfaches Ausmessen der freiliegenden Fläche auf einer Seite zu bestimmen.

Es wurden beiden Seiten der Membran mit einer auf einem Lichtmikroskop montierten Digitalkamera fotografiert. Mit Hilfe des Grafikprogramms ImageJ wurden diese Fotografien in Graustufenbilder umgewandelt und eines der beiden an der Längsachse gespiegelt und gedreht. Bei passendem Drehwinkel lagen die Kristalle in der Membran bei beiden Bildern auf genau derselben Position. Nun wurde die so genannte Threshold-Funktion des Grafikprogramms angewendet: Dabei wurden alle Pixel mit Werten innerhalb einer festgelegten Spanne von Grauwerten schwarz gefärbt und alle anderen weiß. Dadurch entstand ein Schwarz-Weiß-Bild, in dem die freigelegten Kristallflächen schwarz waren und der Rest des Bildes weiß. Ober- und Unterseite wurden dann in ein neues Bild zusammengeführt und die Threshold-Funktion erneut ausgeführt. In dem resultierenden Schwarz-Weißbild sind diejenigen Flächen zu sehen, an denen ein Kristall auf beiden Seiten der Membran freiliegt. Diese kann dann zusammen mit einem Maßstab, der ebenfalls fotografiert wurde, von ImageJ ausgerechnet werden. Die Prozedur ist in Abbildung 4.9 anhand einer Zeolith X-Membran beispielhaft dargestellt.

Dieses Präparationsverfahren ist insgesamt allerdings sehr fehleranfällig. Insbesondere beim Polieren wurden häufig einzelne Kristalle beschädigt. Ein fehlerhaftes Aufkleben auf den Probenhalter konnte dazu führen, dass eine Seite der Membran höher lag als die andere und die Seiten somit nicht mehr planparallel zueinander waren. Aufgrund des großen Verhältnisses von Fläche zu Dicke der Membran wurde diese dann auf der höher liegenden Seite vollkommen abgeschliffen. Beim Aufkleben der fertigen Membran ist häufig Epoxidharz unter die Membran gelaufen und hat diese vollständig oder teilweise zugeklebt. Oder die Membran verbog sich schon beim Abziehen des doppelseitigen Klebebandes zu Beginn der Präparation. Ein weiterer häufiger Fehler war das Auftreten eines Risses zwischen der Verbindung von Kupfer und Epoxidharz am Innenrand des

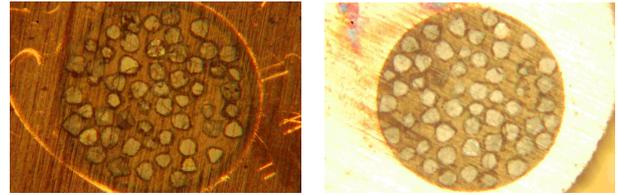
Kupferringes. Insgesamt waren nur sehr wenige Präparationen erfolgreich. Diese Membranen werden durch Kontakt mit Wasser aktiviert (siehe Kapitel 7).

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit mit drei Membranen Permeationsmessungen durchgeführt werden. Diese Membranen wurden – wie alle anderen während dieser Zeit präparierten – gemäß der Art der eingebetteten Kristalle und des Datums, an welchem sie auf eine Messingscheibe aufgeklebt wurden, benannt. Die Membran zeox080221 zum Beispiel enthält Zeolith X, und die Präparation wurde am 21.02.08 abgeschlossen. In der folgenden Tabelle 4.1 sind die drei Membranen zusammen mit ihrer Dicke und der gesamten, beidseitig freiliegenden Kristallfläche aufgeführt. Der Einfachheit halber werden die drei aufgeführten Membranen im Folgenden mit einem verkürzten Namen bezeichnet. In Abbildung 4.10 sind die drei Membranen von oben zu sehen.

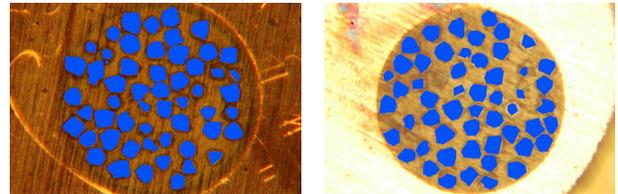
Bezeichnung in dieser Arbeit	Labor-Bezeichnung	Typ eingebettete Kristalle	Dicke [μm]	freiliegende Fläche [μm^2]
Membran NaX1	zeox071125	Zeolith NaX	60	162.000
Membran NaX2	zeox080221	Zeolith NaX	50	201.000
Membran CaA1	zeoa080213	Zeolith CaA	25	128.000

Tabelle 4.1: Liste derjenigen Membranen, welche für Permeationsmessungen verwendet wurden.

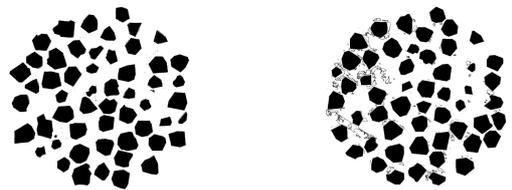
Abbildung 4.9: Die Bilder rechts zeigen die Arbeitsschritte bei der Bestimmung der freiliegenden Kristallflächen. Rechts ist jeweils die Oberseite, links die Unterseite der Membran zu sehen.



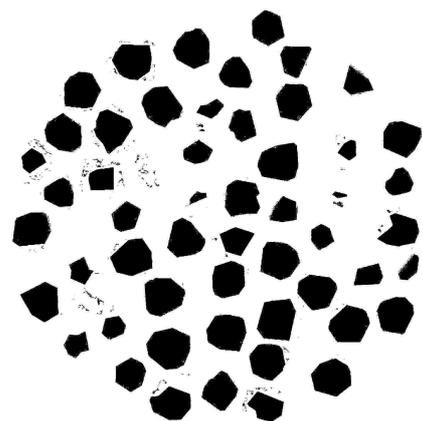
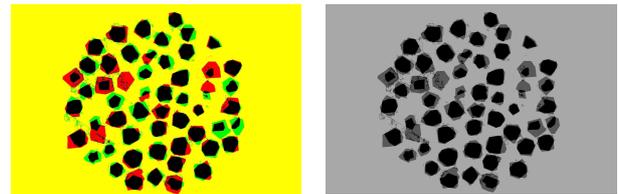
Zuerst werden die Kristallflächen eingefärbt, damit die Software sie besser von der Umgebung trennen kann.



Anschließend erfolgt die Umwandlung in Schwarz-Weiß-Bilder mit Hilfe der Threshold-Funktion von ImageJ. Diese Bilder werden dann gespiegelt und gedreht, so dass die Kristalle sich auf beiden Bildern an den gleichen Positionen befinden.



Die beiden Bilder werden dann zu einem RGB-Bild zusammengefügt, wobei die schwarz gefärbten Flächen der Oberseite rot, die der Unterseite blau erscheinen. Nach Umwandlung in ein Graustufenbild und erneuter Anwendung der Threshold-Funktion erhält man eine Abbildung, in der nur noch die auf beiden Seiten der Membran freiliegenden Stellen zu sehen sind. Mit Hilfe des ebenfalls fotografierten Maßstabes kann dann die gesamte freigelegte Kristalloberfläche bestimmt werden, hier $0,2 \text{ mm}^2$.



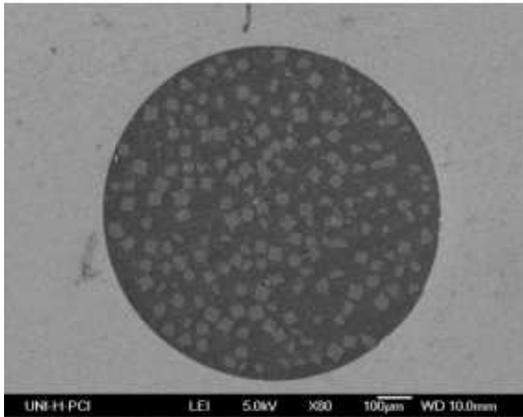


Abbildung 5.10a: Aufsicht auf Membran CaA1, rechts als REM-Bild, links unter einem Lichtmikroskop.

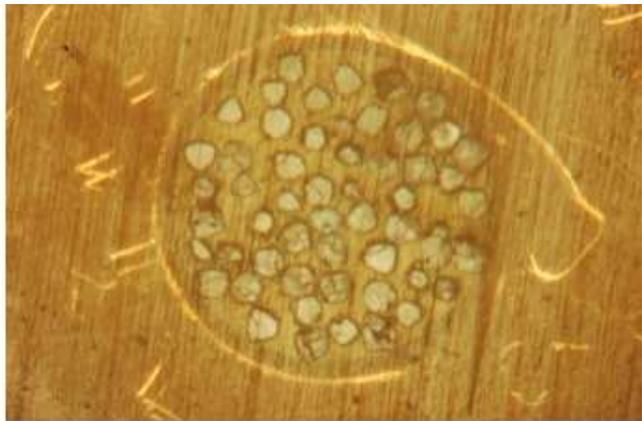
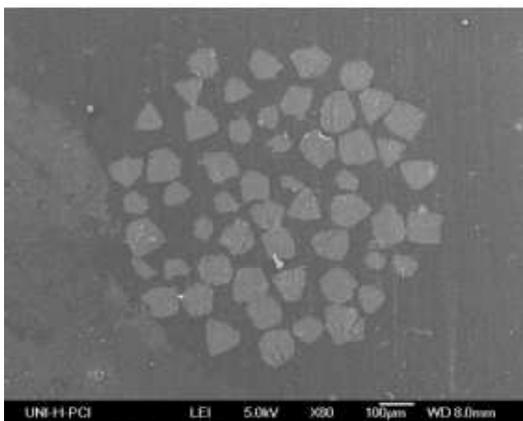


Abbildung 5.10b: Aufsicht auf Membran NaX2, rechts als REM-Bild, links unter einem Lichtmikroskop. Bei dieser Membran ist der Kupfering noch von Epoxidharz bedeckt, daher sieht man den Übergang zum Ring mit dem Elektronenmikroskop nicht. Die Aufnahmen entstanden erst nach den Permeationsexperimenten, man sieht daher einige Kratzspuren, die vom Ein- und Ausbau der Membran stammen.



Abbildung 5.10c: Aufsicht auf Membran NaX1 durch ein Lichtmikroskop.

5 Permeationsapparatur

In diesem Kapitel werden Aufbau und Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Permeationsapparatur beschrieben. Die Permeationsapparatur dient zur Messung der Permeation von Sondenmolekülen durch Membranen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und maximal 150 °C, wobei der Partialdruck der jeweils permeierten Komponente auf der Permeatseite durch reduzierten Druck (Vakuum) kleingehalten wurde.

5.1 Aufbau der Permeationsapparatur

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.1 skizziert. Die Messzelle besteht aus einem Edelstahlblock mit vier Bohrungen. Die Membran kann von oben eingesetzt werden. Ein mit einer großen M20-Schraube mit einem Loch in der Mitte gegen die Membran gedrückter O-Ring dichtet diese außen ab. Das Volumen unterhalb der Membran ist über das Eckventil V3 mit dem Rest der Apparatur verbunden und hat ein Volumen von 32 cm³. Vier Heizpatronen von der Firma Horst und ein in einer Bohrung in dem Stahlblock nahe der Membran sitzendes Thermoelement ermöglichen es, die Messzelle auf über 250 °C zu erhitzen, wobei allerdings der Viton-O-Ring nur bis 198 °C thermisch stabil ist.

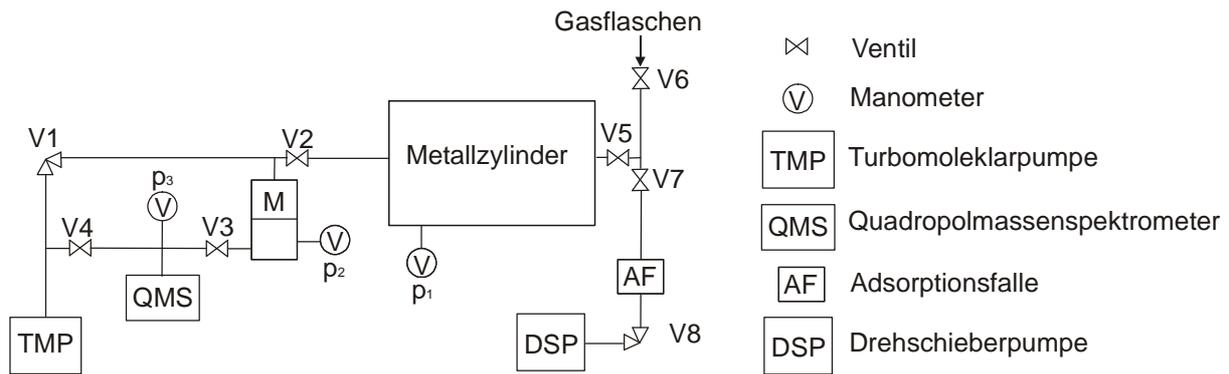


Abbildung 5.1: Skizze der Permeationsapparatur.

Zur Bestimmung des Drucks in dem Volumen unterhalb der Membran dient das Manometer P_2 , ein Pfeiffer CMR 275. Die Funktionsweise des Gerätes beruht darauf, dass eine Membran durch den äußeren Druck gegen eine zweite gedrückt wird, wodurch sich Kapazität dieser Anordnung verändert. Durch eine Messung der Kapazität lässt sich so der Druck bestimmen. Der Messbereich liegt zwischen 10^{-5} und 0,1 mbar. Kapazitive Drucksensoren sind sehr genau und vor allem gasartunabhängig, allerdings empfindlich gegen Temperaturänderungen und Vibrationen. Daher ist das CMR 275 mit einem Thermostaten ausgestattet, der die Temperatur der Membran im Inneren bei 40 °C hält. Beim Betätigen der Ventile V1, 2 und 3 werden allerdings Schwingungen auf das Gerät übertragen.

Die Zusammensetzung des bei geöffnetem Ventil V3 aus der Messzelle strömenden Gases kann mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 200F der Firma Pfeiffer bestimmt werden. Da das QMS nur bei Drücken unterhalb von 10^{-4} mbar betrieben werden kann, ist daneben ein Penningmanometer PKR 251 zur groben Messung des Drucks (Genauigkeit +/- 30%) angebracht. Zur Evakuierung der Apparatur dient eine Turbomolekularpumpe TMU-071 mit einer Membranpumpe als Vorvakuumpumpe, ebenfalls beide von Pfeiffer. Der erreichbare Druck liegt bei etwa 10^{-7} mbar.

Das Gaseinlass-System besteht aus einem Stahlzylinder mit einem Volumen von etwa 26 l, einem 40 mm durchmessenden und 2 m langen Metallschlauch als Verbindung zur Messzelle, einem Manometer, den Gasanschlüssen und einer Drehschieberpumpe. Die Gasanschlüsse bestehen aus je einem Faltenbalgventil als Absperrventil und einem Nadelventil zum Dosieren des Gasstromes. Die

Drehschieberpumpe dient dazu, das Gaseinlass-System getrennt von der Turbomolekularpumpe für Messzelle und Massenspektrometer zu evakuieren. Eine Adsorptionsfalle mit Zeolith-Granulat als Adsorptionsmittel hält eventuell aus der Pumpe herausdiffundierenden Öldampf zurück. Der damit erreichbare Minimaldruck beträgt etwa 10^{-2} mbar. Der Druck in dem Gaseinlass-System kann mit einem kapazitiven Manometer CMR 272 der Firma Pfeiffer mit einem Messbereich von 10^{-2} bis 100 mbar bestimmt werden.

5.2 Funktionsweise

Das Ventil V2 trennt Messzelle und Gaseinlass-System voneinander ab. Nach Einbau einer Membran in die Messzelle wird diese bei geschlossenem Ventil V2 mehrere Stunden evakuiert und dabei in der Regel auf 120 – 150 °C erhitzt. Zur Durchführung der Messung wird das Permeatgas in den Stahlzylinder eingelassen, bis der gewünschte Druck p_1 erreicht ist. Soll ein Gasgemisch gemessen werden, so werden die Gase nacheinander eingelassen, bis der jeweilige Partialdruck erreicht ist. Anschließend werden die Ventile V1 und V3 geschlossen und V2 geöffnet. Das Permeatgas strömt dann in das Volumen oberhalb der Membran und durch diese hindurch. Unterhalb der Membran steigt der Druck p_2 an. Aus diesem Anstieg kann der Fluss durch die Membran berechnet werden, da Volumen und Temperatur der Zelle bekannt sind.

Das Volumen unterhalb der Membran entspricht mit 32 ml nur etwa einem Tausendstel des Volumens von 30 l oberhalb. Somit ändert sich durch die Permeation der Druck p_1 nur geringfügig. Da außerdem der Druck p_2 in der Messzelle die 0,11 mbar während der Messungen schon aufgrund des dort endenden Messbereiches des verwendeten Druckmessgerätes nicht überschreitet, p_1 jedoch bei allen Experimenten mindest 0,3 mbar beträgt, kann von einer quasi konstanten Druckdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Membran ausgegangen werden. Dies zeigt sich auch bei der Permeation von Helium durch einen mesoporösen Siliciumwafer. In diesen wurden 7 nm durchmessende Kanäle geätzt, er ist 55 µm dick. Dieser Si-Wafer wurde an der Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, durch Herrn Dr. rer. nat. Rustem Valiullin und Herrn Dipl.-Physiker Alexey Khokhlov präpariert. Eine Aufsicht des Wafers ist in Abbildung 5.2 zu sehen.

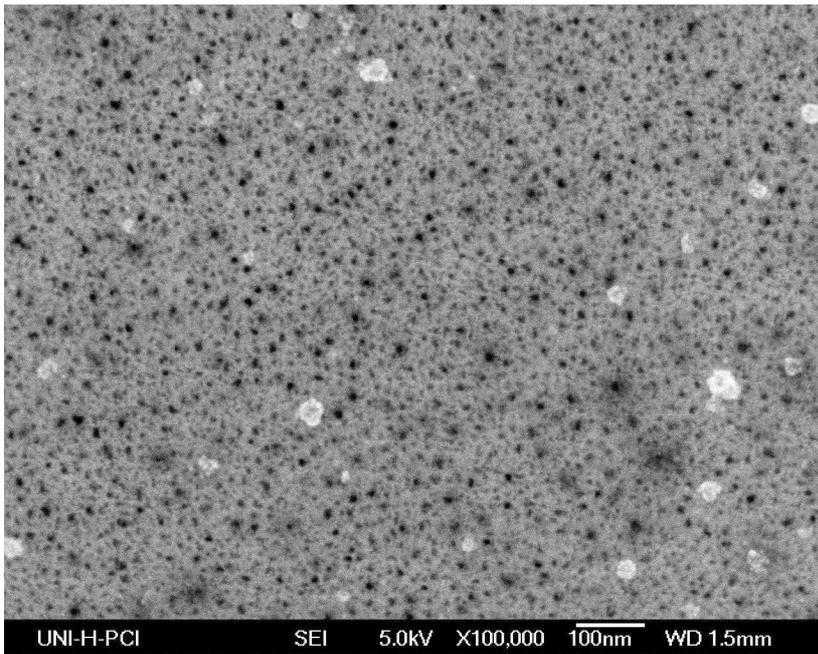


Abbildung 5.2: Aufsicht auf den porösen Si-Wafer. Die dunklen Flecken sind die Porenöffnungen. Es sind auch einige, hell erscheinende Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen.

Abbildung 5.3 zeigt den Druckanstieg in der Messzelle bei verschiedenen Gaseingangsdrücken. Wie man sieht, verläuft dieser linear, es gibt also keine messbaren Effekte aufgrund des mit der Zeit abfallenden Druckgradienten zwischen Dosier- und Permeationsraum.

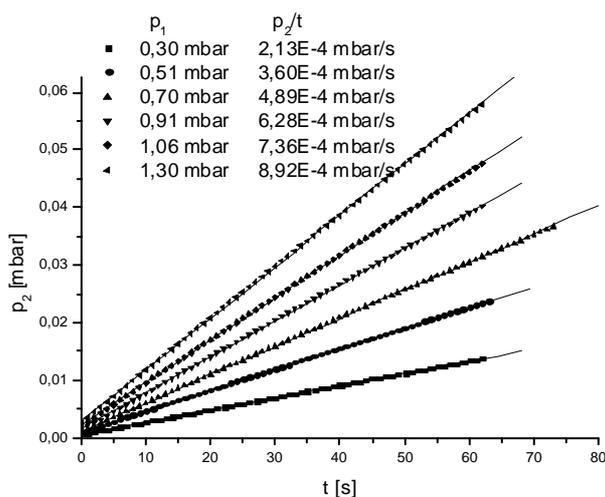


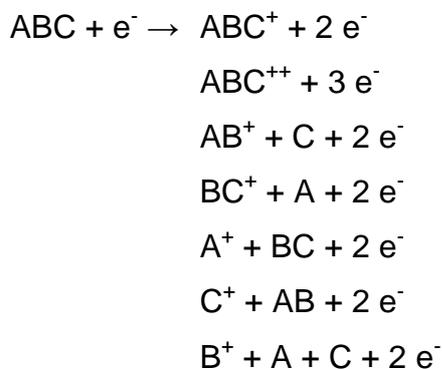
Abbildung 5.3: Permeation von Helium durch einen mesoporösen Siliciumwafer.

Es ist auch möglich, Dämpfe von Flüssigkeiten in den Stahlzylinder einzulassen. Hierzu ist an den Gaseinlass ein Glasgefäß angeflanscht, in welches eine Flüssigkeit gefüllt werden kann. Durch mehrfaches Evakuieren des Gefäßes und anschließendes Verdunsten der Flüssigkeit kann eine Dampfatosphäre mit ausreichend hoher Reinheit erzeugt werden.

5.3 Das Quadrupolmassenspektrometer

Das Quadrupolmassenspektrometer QMS 200F besteht im Wesentlichen aus einer Ionenquelle, in der Gas aus der Umgebung ionisiert wird, einem Stabsystem, welches diese Ionen dann in einem elektrischen Feld ablenkt, und einem Detektor. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 5.4 zu sehen [32].

Kernstück der Ionenquelle ist ein Filament, in dem niederenergetische Elektronen erzeugt werden. Treffen diese auf ein Gasatom beziehungsweise -molekül, kommt es mit einer bestimmten, von der Art des Gases und der Energie des Elektrons abhängigen Wahrscheinlichkeit zu einer Ionisation (Abbildung 5.5). Bei einatomigen Gasen ist eine Mehrfachionisation möglich, bei mehratomigen Gasen können außerdem noch Fragmente auftreten. Zur Veranschaulichung sei hier als Beispiel ein hypothetisches Gasmolekül ABC mit einigen möglichen Reaktionen aufgeführt:



Auftreten und Häufigkeit dieser Bruchstücke sind für ein Molekül charakteristisch. Dies erlaubt die qualitative und mit etwas mehr Aufwand auch quantitative Analyse von Gasen. Im Fall des QMS 200F besteht die Ionenquelle aus zwei Wolframfilamenten. Fällt eines der beiden aus, kann mit dem zweiten weiter gearbeitet werden. Die Elektronenenergie betrug bei allen Arbeiten 68 eV.

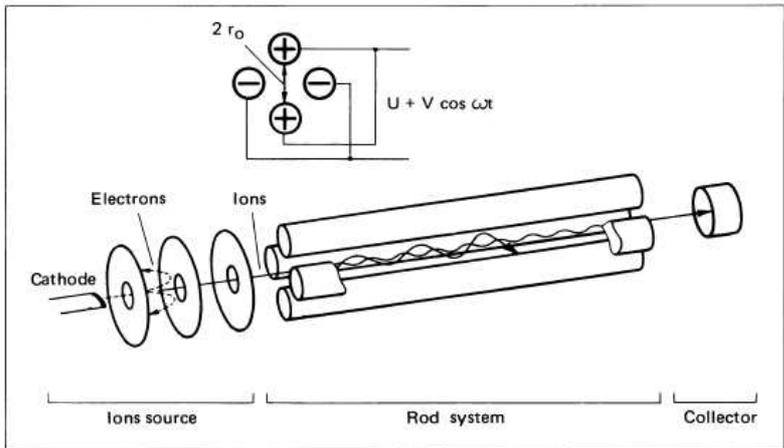


Abbildung 5.4: Skizze des allgemeinen Aufbaus eines Quadrupolmassenspektrometers. In der Ionenquelle wird Gas aus der Umgebung durch niederenergetische Elektronen ionisiert, diese Ionen werden dann durch das vom Stabsystem erzeugte variable elektrische Feld nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt und im Analysator detektiert.

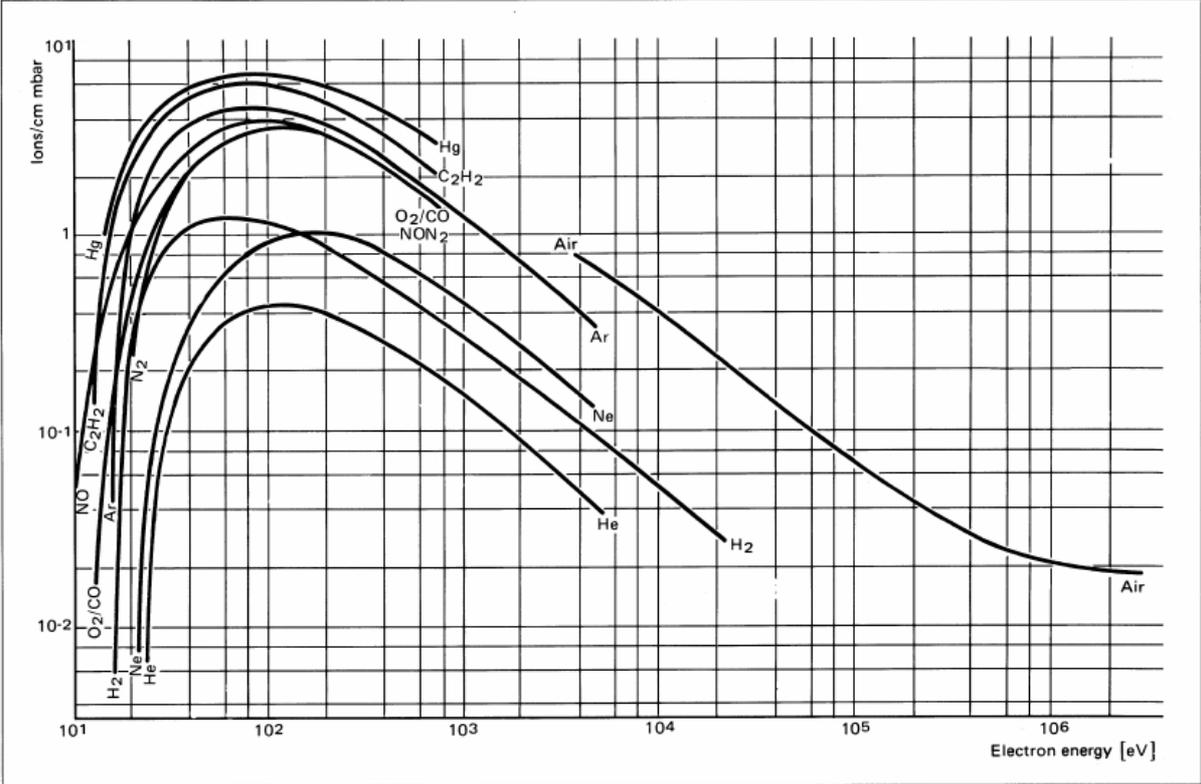


Abbildung 5.5: Häufigkeit der Ionisierung für verschiedene Stoffe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

Die Trennung der Ionen erfolgt in dem Stabsystem. Vier parallel angeordnete Stabelektroden erzeugen ein zeitlich veränderliches, elektrisches Quadrupolfeld, welches mit hoher Frequenz oszilliert. Ionen, die in ein solches Feld mit einer Bewegungsrichtung parallel zu den Elektroden eintreten, fangen an, senkrecht zu

ihrer Bahn zu oszillieren. Nur Ionen, deren Verhältnis von Masse zu Ladung sich in einem bestimmten, von Frequenz und Stärke des Feldes abhängigen Bereich befindet, können auf den Analysator treffen. Alle anderen werden abgelenkt und an einer der Wände des Systems neutralisiert [33]. Da in der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle ein einfach geladenes Ion vorliegt, kann man das Verhältnis e/m auch mit der Masse m des Ions gleichsetzen. Dies ist insbesondere bei der in dieser Arbeit verwendeten niedrigen Energie der in der Ionenquelle erzeugten Elektronen eine gute Näherung.

Bei dem Analysator handelt es sich um einen Farraday Cup. Dies ist ein Auffang-„becher“, an dessen Oberfläche die Ionen neutralisiert werden. Das Ausgangssignal ist ein zur Anzahl der Ionen proportionaler Strom. Es gibt Analysatoren mit einer höheren Empfindlichkeit oder Geschwindigkeit als den Farraday Cup, allerdings ist dieser aufgrund seiner einfachen Bauweise sehr zuverlässig und kostengünstig, und das Ausgangssignal nicht interpretationsbedürftig.

Das Filament der Ionenquelle heizt sich während des Betriebes stark auf. Aus diesem Grund kommt es bei einer zu hohen Dichte der umgebenen Atmosphäre durch Korrosion zu einer Beschädigung. Gleiches gilt für Stabsystem und Analysator, da die freie Weglänge von Ionen mit steigendem Druck abnimmt. Das QMS 200F kann maximal bei einem Druck von einigen 10^{-4} mbar arbeiten, ohne dass das Filament durchbrennt. Bei einem zu hohen Fluss durch die Membran steigt der Druck im Bereich des Gerätes zu hoch an und es können keine Messungen vorgenommen werden.

So, wie es in der Permeationsapparatur eingebaut wurde, kann das Quadrupolspektrometer auf zwei Arten betrieben werden. Im Regelfall wird bei geöffnetem Ventil V3 die Zusammensetzung des Permeats bestimmt. Da die Permeabilitäten mancher Membranen sehr gering sind, können die Partialdrücke jedoch teilweise unterhalb der Empfindlichkeit des QMS liegen. In diesem Fall kann bei geschlossenem V3 Gas in der Messzelle angesammelt und V3 dann nur wenig geöffnet werden, um einen messbaren Gasfluss an dem Spektrometer vorbei zu erhalten.

5.4 Kalibrierung des Quadrupolmassenspektrometers

In jedem Fall ist zur quantitativen Auswertung der aufgenommenen Massenspektren von Gasgemischen, die durch die Membran teilweise getrennt wurden, eine Kalibrierung des Gerätes mit Gasgemischen bekannter Zusammensetzung notwendig. Hierzu wurde der bereits in Kapitel 5.3 erwähnte poröse Silliziumwafer verwendet. Dieser entmischt zwar genau wie die Zeolithmembranen das in dem Metallzylinder befindliche Gasgemisch, allerdings ist das Verhältnis der Flüsse bekannt. Wie in Abbildung 5.3 zu sehen, verhalten sich Gasflüsse durch den Wafer gemäß dem Knudsen-Gesetz. Geht man davon aus, dass dies auch für die einzelnen Komponenten eines Gasgemisches gilt, so müssen sich in einem zweikomponentigen Gemisch die Partialdrücke in dem Permeat im umgekehrten Verhältnis der Molekularmassen zu den Partialdrücken in dem Gaseinlass-System verhalten:

$$\frac{P_{n,2}}{P_{m,2}} = \sqrt{\frac{M_m}{M_n}} \cdot \frac{P_{n,1}}{P_{m,1}} \quad (5.1)$$

Hierbei sind p und M Partialdruck und Molekularmasse der Komponente n beziehungsweise m . Fließt ein Gasgemisch mit der bekannten Zusammensetzung $p_{n,1}/p_{m,1}$ durch den Si-Wafer, so muss das Verhältnis der Partialdrücke in der Messzelle $p_{n,2}/p_{m,2}$ sein, falls noch kein Druckausgleich zwischen beiden Seiten erreicht ist. Im Rahmen der durchgeführten Experimente war letzteres allzeit gegeben.

Zur Kalibrierung des QMS wurden die Massenspektren der im Rahmen dieser Arbeit interessanten Gasgemische mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufgenommen. Von Interesse waren dabei die Systeme Wasser/Isopropanol, Wasser/Ethanol, Kohlenstoffdioxid/Methan und Kohlenstoffdioxid/Stickstoff.

Ein grundlegendes Problem bei allen Arbeiten mit dem QMS war, dass das Gerät zu Beginn der Experimente mehrfach einem zu hohen Druck ausgesetzt war. Seit

diesem Zeitpunkt waren die gemessenen Stromstärken insbesondere von leichteren Ionen sehr niedrig, und die Massenskala der Spektren war teilweise zu niedrigeren Massen hin verschoben. Letzterer Effekt kann von der Steuerungssoftware des Gerätes kompensiert werden, wenn zwischen dem angezeigten Wert der Masse und dem wahren Wert ein lineares Verhältnis in der Form

$$M = a \cdot M' + b$$

besteht. Die Parameter a und b können mit Hilfe von Eichgasen mit bekannten Massepeaks bei einem niedrigen und einem hohen Wert justiert werden. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass das Verhältnis zwischen angezeigtem und wahren Wert der Massen nicht exakt linear war. Daher wurden die Spektren unmodifiziert aufgenommen und die Signale manuell den jeweiligen Massen zugeordnet. Dies geschah, indem zuerst der Untergrund von dem Spektrum abgezogen und danach die Stromstärke über den jeweiligen Massenbereich integriert wurde.

In dieser Art wurde mit allen aufgenommenen Spektren verfahren. Die integrierten Massenspektren sind in Anhang 10.1 – 10.4 gesammelt. Teilt man die integrierte Stromstärke zweier jeweils für eine der Komponenten des Gemisches spezifischen Masse durcheinander, so erhält man eine Eichkurve, mit deren Hilfe die Zusammensetzung eines durch die Zeolithmembranen geflossenen Gasgemisches bestimmt werden kann (Abbildung 5.7).

Die Messungen mit Methan waren problematisch, da das mit Abstand häufigste in der Ionenquelle entstehende Ion CH_4^+ die gleiche Masse aufweist wie das bei der Ionisierung von CO_2 entstehende O^+ . Daher wurde als Indikator für CH_4 das Ion CH_3^+ mit der Molekülmasse 15 ausgewählt. Dessen Signal ist aber so schwach, dass es nur als Flanke des Peaks bei $m/e = 16$ zu sehen ist (siehe die Spektren in Anhang 10.1). Die Genauigkeit der Bestimmung des Verhältnisses der Partialdrücke von CO_2 und CH_4 ist daher unter Umständen fehlerbehaftet. Allerdings weisen die Messpunkte der Eichgeraden eine erstaunlich geringe Streuung auf, was dafür spricht, dass die zur Bestimmung dieses Verhältnisses gewählte Methode funktioniert.

Bei den Gemischen aus Ethanol beziehungsweise Isopropanol und Wasser wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung des Dampfes jener der zuvor mit Hilfe einer Waage angesetzten Lösung entspricht. Dies ist abseits des Azeotrops eine grobe Näherung, was wahrscheinlich der Hauptgrund für die in Abbildung 5.7 zu sehende Kurvenkrümmung ist.

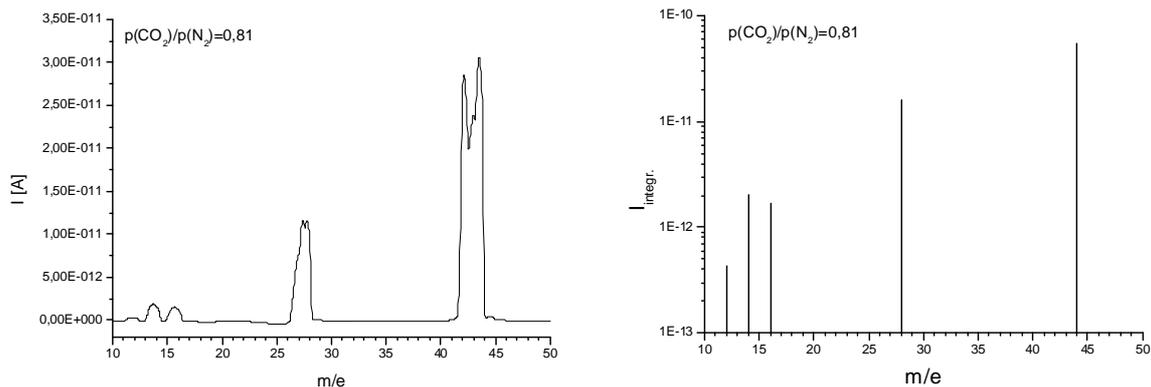


Abbildung 5.6: Massenspektrum eines Kohlenstoffdioxid/Stickstoff-Gemisches bei einem Verhältnis der jeweiligen Partialdrücke von 1,02 im Gaseinlass-System und dementsprechend 0,81 nach Permeation durch den Siliciumwafer. Links ist das analoge Spektrum, wie es von dem Quadrupolmassenspektrometer aufgezeichnet wurde, abgebildet, rechts wurde der Ionenstrom über die Breite der jeweiligen Peaks integriert.

Trägt man das Verhältnis der Stromstärken gegen das Verhältnis der Partialdrücke auf, erhält man für die Kohlenstoffdioxid/Methan- und Kohlenstoffdioxid/Stickstoff-Gemische jeweils eine Eichgerade (Tabelle 5.1). Für die Wasser/Alkohol-Gemische ist dies nicht der Fall, da beide Kurven bei niedrigen Wasser-Konzentrationen stark abfallen. Die Zusammensetzung der Gasgemische lässt sich am besten durch Vergleich der gemessenen Verhältnisse der Stromstärken mit den Grafen ermitteln.

Gasgemisch	Gleichung der Eichgeraden
CO_2/CH_4	$I_{m/e=44}/I_{m/e=15} = 119 \cdot p(\text{CO}_2)/p(\text{CH}_4) - 3,6$
CO_2/N_2	$I_{m/e=44}/I_{m/e=14} = 37 \cdot p(\text{CO}_2)/p(\text{N}_2) - 1,8$

Tabelle 5.1: Gleichungen der Eichgeraden für die Kohlenstoffdioxid/Methan- und Kohlenstoffdioxid/Stickstoff-Gemische.

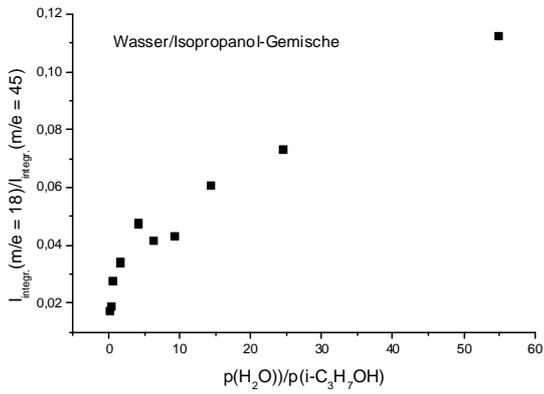
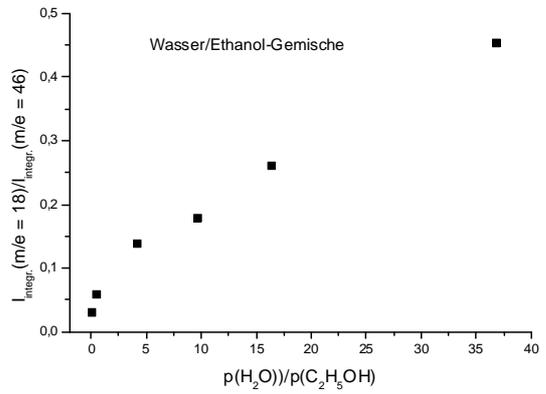
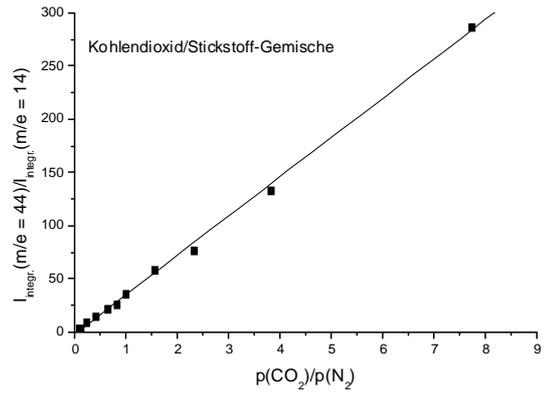
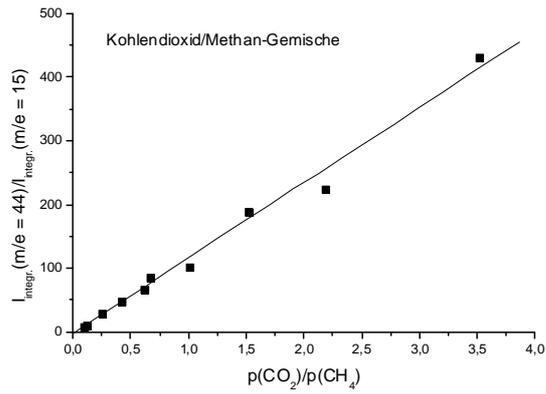


Abbildung 5.7: Eichkurven für die während der Experimente verwendeten Gasgemische. Bei niedrigen Wasser-Konzentrationen sind die Kurven für die beiden Wasser/Alkohol-Kurven nicht linear.

6 Adsorptionsisothermen

In diesem Kapitel werden die Adsorptionsisothermen der Zeolith X-Kristalle behandelt. Bei Zeolithen ist zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten aus der Permeation die Kenntnis der adsorbierten Konzentration des jeweiligen Stoffes notwendig (siehe Kapitel 1). Da die Permeationsexperimente generell bei niedrigen Drücken durchgeführt wurden (Gasdrücke auf der Feedseite der Membran bis zu 10 mbar, stark reduzierter Druck von etwa 10^{-7} bis 10^{-1} mbar auf der Permeatseite), wurden die Adsorptionsmessungen bei niedrigen Drücken durchgeführt. In Hannover fehlen die hierzu notwendigen Apparaturen, daher wurden die Messungen gemeinsam mit Herrn Dr. A. Möller am Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig unter Leitung von Herrn Dr. R. Staudt durchgeführt.

6.1 Messmethode

Die Adsorptionsisothermen wurden gravimetrisch bestimmt. Hierzu wird eine sehr empfindliche Waage in einem evakuierbaren Behälter verwendet. Nachdem die Waage evakuiert ist, kann eine beliebige Gasatmosphäre erzeugt werden. Die Konzentration des durch die Probe adsorbierten Stoffes ergibt sich aus der Erhöhung des Gewichts der Probe. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 6.1 zu sehen.

Tatsächlich wurden für die Messungen zwei verschiedene Waagen verwendet, beides Produkte der Firma Rubotherm. Die eine konnte nur bei Raumtemperatur betrieben werden, dafür war ihre Messgenauigkeit höher. Das andere Gerät war von geringerer Genauigkeit, konnte dafür aber bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Beide Vakuumwaagen waren jedoch nicht für hohe Temperaturen geeignet, eine Aktivierung der Kristalle bei über 100 °C war daher nicht möglich. Um

den Aktivierungsprozess möglichst ähnlich zu jenem in der Permeationsapparatur zu gestalten, wurden die Kristalle zuerst in einem Ofen unter Vakuum mit 1 °C pro Stunde auf 150 °C aufgeheizt und dort dann 10 Stunden lang belassen. Anschließend wurde sie so schnell wie möglich in die Vakuumwaage gelegt, wo sie dann bei 10^{-3} mbar und 75 °C getrocknet wurden, bis das Gewicht der Probe schließlich nach etwa 5 Tagen konstant war.

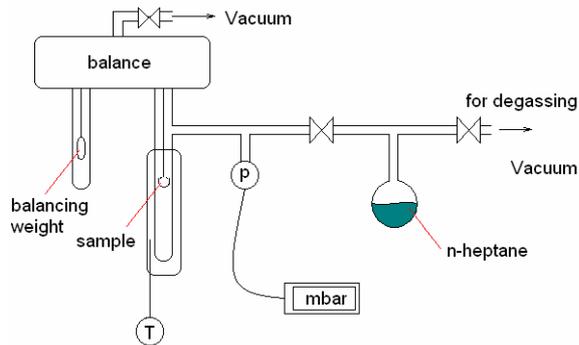


Abbildung 6.1: Aufbau der Waage. Statt *n*-Heptan kann auch eine beliebige andere verdampfbare Flüssigkeit verwendet oder eine Gasflasche angeschlossen werden.

6.2 Ergebnisse

Die Isothermen von Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid bei jeweils ca. 25, 50 und 75 °C sowie von Wasser und Isopropanol bei ca. 25 °C an Zeolith X sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Da die Sättigung bei den beiden Dämpfen schon bei sehr geringen Drücken eintritt, wurden deren Adsorptionsisothermen mit der genaueren, aber nur bei Raumtemperatur arbeitenden Vakuumwaage gemessen. Bei den drei Gasen konnte die zweite Waage verwendet werden. Allerdings erkennt man hier auch ein „Abknicken“ der Isothermen bei niedrigen Drücken, was auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. So beträgt die relative Gewichtsbelastung mit Stickstoff bei 75 °C und 4,09 mbar laut Gerät Null. Die offensichtlich physikalisch unsinnigen Messpunkte wurden zur Bildung der Ausgleichsgeraden ignoriert.

An diese Isothermen können Isothermengleichungen angefügt werden. Bei Stickstoff und Methan ist dies trivial. Die adsorbierte Stoffmenge ist bei beiden Gasen über den gesamten gemessenen Messbereich mit Ausnahme der Ungenauigkeiten bei niedrigen Drücken proportional zum Druck. Die Konzentration von Wasser, Isopropanol und Kohlenstoffdioxid erreicht allerdings schon bei geringen Drücken eine Sättigung. Die Isothermen können daher mit Hilfe des Langmuir-Modells angefügt werden.

Die Adsorption von Wasser und Kohlenstoffdioxid lassen sich hinreichend genau durch eine Zwei-Platz-Langmuir-Isotherme annähern. Diese Art der Beschreibung der Isotherme basiert im Wesentlichen auf dem einfachen Langmuir-Modell. Es wird lediglich davon ausgegangen, dass die Adsorptionsplätze auf der adsorbierenden Oberfläche nicht alle äquivalent sind, sondern dass es zwei verschiedene Arten von möglichen Adsorptionsplätzen gibt. Ist die Besetzung dieser beiden Sorten Adsorptionsplätze unabhängig voneinander, so folgen sie jeweils einer klassischen Langmuir-Isotherme, die einfach beide addiert werden [34]:

$$q = q_{m,1} \frac{K_1' p}{1 + K_1' p} + q_{m,2} \frac{K_2' p}{1 + K_2' p} \quad (6.1)$$

Die K' sind die Langmuir-Konstanten für die beiden Adsorptionsplätze, q_m die maximale an den beiden Plätzen jeweils adsorbierte Konzentration und q die gesamte Konzentration der adsorbierten Phase.

Isopropanol verhält sich anders. Die Adsorptionsisotherme lässt sich weder durch dieses Modell noch das BET-Modell genau annähern. Mit einem Virialansatz ist es möglich, einen Polynom 6. Ordnung anzufitten, aber dies wurde als wissenschaftlich wenig sinnvoll erachtet. Daher wurde die einfache Langmuir-Isotherme (Gleichung 6.1 ohne den zweiten Summanden) zur Beschreibung verwendet. Die Abweichungen der Fitkurve von den Messpunkten sind allerdings groß. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Stoff	T [K]	K [mbar ⁻¹]	K' ₁ [mbar ⁻¹]	K' ₂ [mbar ⁻¹]	q _{m,1}	q _{m,2}
N ₂	298	7,38·10 ⁻⁶	-	-	-	-
	323	4,81·10 ⁻⁶	-	-	-	-
	348	3,77·10 ⁻⁶	-	-	-	-
CH ₄	299	8,57·10 ⁻⁶	-	-	-	-
	323	5,12·10 ⁻⁶	-	-	-	-
	348	3,52·10 ⁻⁶	-	-	-	-
CO ₂	300	-	6,34·10 ⁻³	0,197	0,1771	4,61·10 ⁻²
	324	-	4,11·10 ⁻³	3,42 ¹	0,1813	1,65·10 ⁻²
	349	-	1,87·10 ⁻³	0,67	0,1866	1,63·10 ⁻²
H ₂ O	298	-	14,75	0,10	0,18	0,09
i-C ₃ H ₇ OH	300	-	98,87	-	0,21	-

Tabelle 6.1: Die zu den angefitzten Isothermen gehörigen Werte sind für Stickstoff und Methan die Henry-Konstante K , für Kohlenstoffdioxid und Wasser die beiden Langmuir-Konstanten K' und maximalen Bedeckungen q_m für die beiden energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze und für Isopropanol K' und n_m der einfachen Langmuirschen Adsorptionsisotherme. Maßeinheit für die Bedeckung ist die relative Gewichtsbelastung, welche einheitslos ist.

Ein Vergleich mit Literaturwerten [35,36,37] zeigt, dass die an den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kristallen gemessenen Gewichtsbelastungen vergleichsweise niedrig sind. Die Literaturwerte liegen etwa doppelt so hoch. Für diese Diskrepanz ist vermutlich die niedrige Aktivierungstemperatur verantwortlich. Die Kristalle wurden

¹ K'_2 für CO₂ bei 324 K ist im Vergleich mit 300 und 349 K offensichtlich zu hoch. Dies liegt wahrscheinlich an Messungenauigkeiten der Waage. Die mit K'_2 korrespondierende maximale Beladung $n_{m,2}$ ist deutlich niedriger als $n_{m,1}$, was die Bestimmung von K'_2 erschwert, wenn die Messpunkte nicht dem erwarteten Kurvenverlauf folgen.

nur auf 150 °C erhitzt, um möglichst nahe an den Bedingungen in der Permeationsapparatur zu bleiben. Auch wenn diese Temperatur bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz gehalten wurde, war in den Kristallen vermutlich immer noch ein Rest Wasser adsorbiert, welcher die Adsorption anderer Stoffe behindert hat. Ein direkter Vergleich ist daher schwierig.

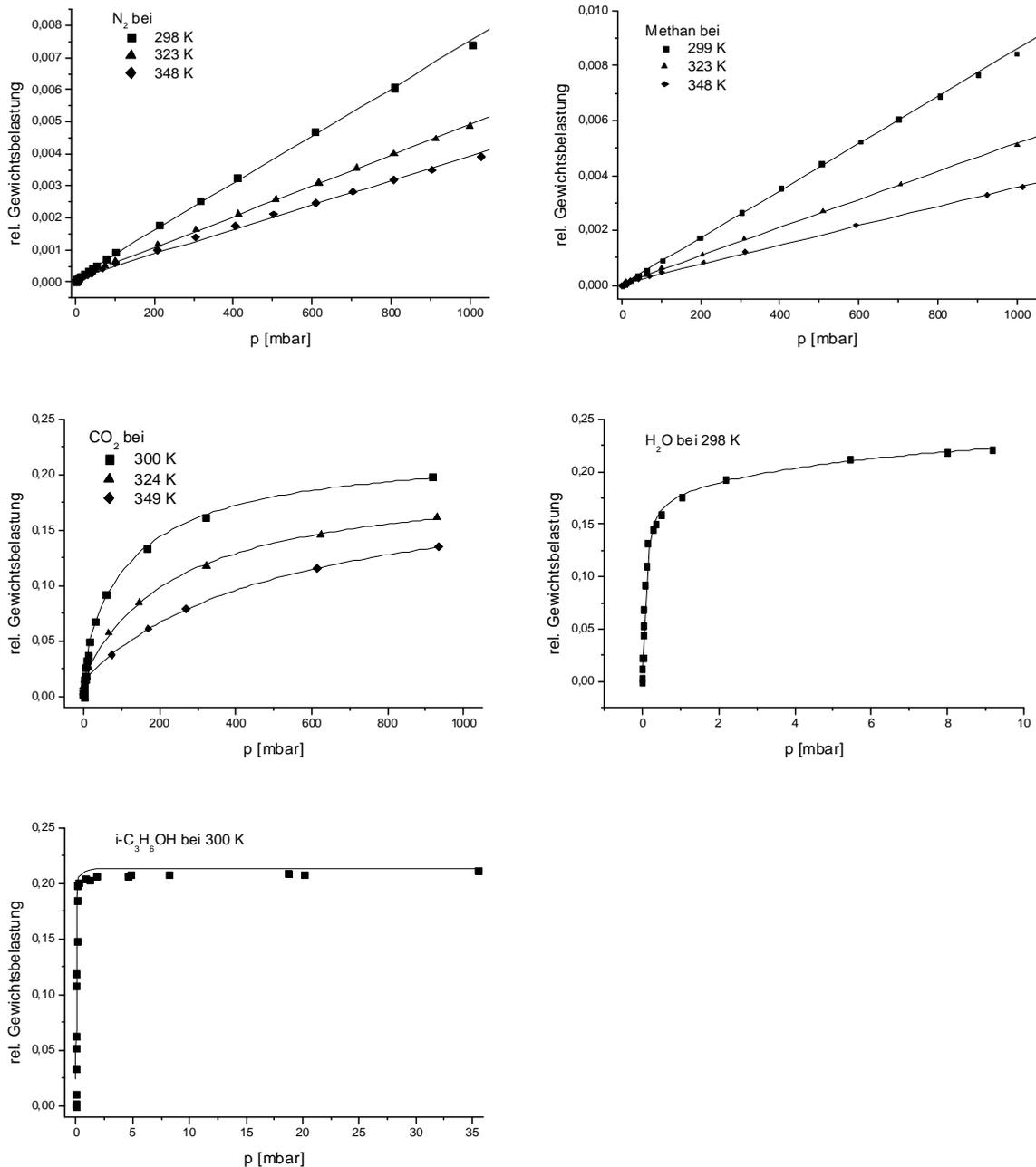


Abbildung 6.2: Adsorptionsisothermen von CH_4 , N_2 , und CO_2 jeweils bei 25, 50 und 75 °C sowie von Isopropanol und Wasser bei Raumtemperatur für Zeolith NaX.

7 Permeationsmessungen

In diesem Kapitel werden die Permeationsmessungen an den Zeolithmembranen behandelt. Das grundlegende Vorgehen bei diesen Experimenten ist wie folgt: Die wie in Kapitel 4.2 beschrieben hergestellten Membranen werden in die Messzelle der Permeationsapparatur eingebaut und diese dann evakuiert. Da beim Belüften der Anlage automatisch Gase aus der Atmosphäre an den Innenwänden adsorbiert werden, die dann während des Evakuierens kontinuierlich desorbieren, dauert es einige Zeit, bis die Apparatur wieder ihren Arbeitsdruck erreicht. Typischerweise wird nach Einbau einer neuen Probe mindestens 12 Stunden gewartet. Um in den Zeolithen adsorbierte Moleküle zu entfernen, wird außerdem die Temperatur der Messzelle erhöht. Diese letzte Maßnahme hat allerdings lange Zeit zu erheblichen Problemen geführt, wie im Folgenden genauer erläutert wird.

7.1 Aktivierung der Membranen

Ein entscheidendes Problem bei den Permeationsexperimenten stellte die Aktivierung der Membranen dar. Diese wurden bei einem Druck zwischen 10^{-7} und 10^{-6} mbar auf bis zu 195 °C erhitzt, um Wasser und eventuell adsorbierte Lösungsmittelmoleküle aus der Membranpräparation zu desorbieren. Allerdings waren diese Membranen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entweder im Rahmen der Messgenauigkeit gasundurchlässig, oder aber der Druckanstieg $\Delta p_2/\Delta t$ war für verschiedene Gase proportional zur inversen Wurzel der Molekülmasse. Letzteres entspricht nach Knudsen dem Fluss durch ein sehr kleines Loch bei niedrigen Drücken (siehe Kapitel 3) und ist bei Zeolith A und Zeolith X nur für nicht-adsorbierende Gase zu erwarten, deren kinetischer Durchmesser kleiner als der Durchmesser der Zeolith-Poren ist. Ein Beispiel ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Dieses Verhalten konnte eigentlich nur bedeuten, dass die Kristalle in der Membran auch

nach dem Erhitzen mit stark adsorbierenden Molekülen beladen waren und diese die regulären Zeolith-Poren blockierten, der beobachtete Fluss also durch kleine Defekte in der Membran zustandekam.

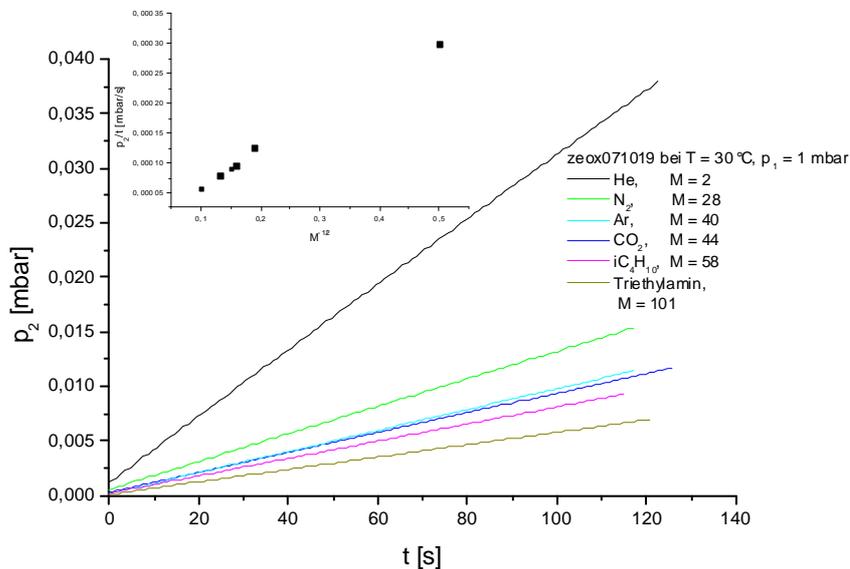


Abbildung 7.1: Ein früher Versuch einer Zeolith X-Membran als Beispiel für offensichtlich durch kleine Defekte, aber nicht durch die Kristalle strömende Gase. Oben links sind die Druckanstiege gegen die inverse Wurzel der Molekülmasse aufgetragen und ergeben eine Gerade, obwohl CO₂ polar und Triethylamin mit 0,74 nm genau so groß ist wie die Poren in Zeolith X.

Die Lösung des Problems wurde eher durch Zufall gefunden: Es wurde versucht, eine eventuell doch vorhandene Permeation durch die Kristalle von jener durch die Defekte zu trennen, indem die Membran in der Messzelle Wasserdampf ausgesetzt wurde. Dies geschah dadurch, dass in dem Gaseinlass-System flüssiges Wasser verdunstete und dieses dann mit einem bestimmten Druck p₁ wie bei einem normalen Permeationsexperiment durch die Membran floss. Entgegen der Erwartung, dass die Permeation von Stickstoff im Anschluss daran sinken würde, erhöhte diese sich drastisch (siehe Abbildung 7.2).

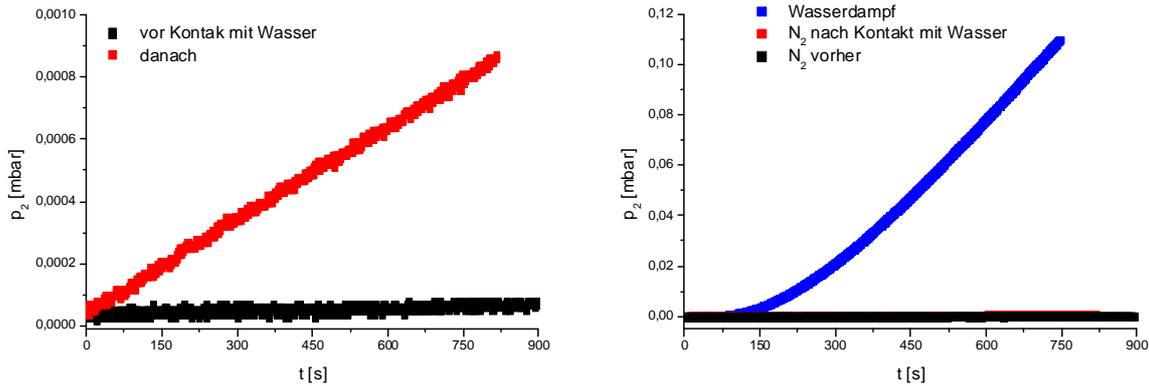


Abbildung 7.2: Links der Fluss von Stickstoff bei einem Eingangsdruck von $p_1 = 2$ mbar, zuerst durch die frisch ausgeheizte Membran NaX1, dann nachdem Wasserdampf durch diese geströmt ist. Rechts zum Vergleich der Fluß von Wasserdampf, der erheblich größer ist als beide Stickstoffflüsse.

Die Ursache für dieses Verhalten ist unbekannt. Eine plausible Erklärung wäre, dass in den Zeolithen während der Membranpräparation Lösungsmittelmoleküle oder Komponenten des Epoxidharzes adsorbiert werden, welche sich auch bei Temperaturen bis 200 °C und stark reduziertem Druck (Vakuum) nicht desorbieren lassen. Sowohl Zeolith A als auch X sind sehr hydrophil, Wasser könnte diesen unbekanntem Stoff von seinen Adsorptionsplätzen verdrängen, so dass sich dieser an der Membranoberfläche konzentriert und von dort dann beim anschließenden Evakuieren auf ca. 10^{-7} mbar desorbiert werden kann. Ein ähnliches Verfahren wird auch zur Regeneration von Adsorbentien in der Industrie eingesetzt: Beim so genannten „displacement gas purge“ wird ein Adsorbentienbett mit einem stark adsorbierenden Gas oder Dampf geflutet, um so Verunreinigungen aus dem Bett zu entfernen [38].

Die erste Membran, bei der dies erfolgreich getestet wurde, war NaX1. Im Anschluss daran wichen auch die Verhältnisse der Gasflüsse zueinander von dem Verhalten gemäß Knudsen ab. Namentlich war die Permeabilität von Kohlenstoffdioxid größer als jene von Stickstoff und Methan, obwohl die Molekülmasse deutlich größer ist (Abbildung 7.3). Außerdem war die Permeabilität von Wasser um Größenordnungen höher als die der Gase (Abbildung 7.2).

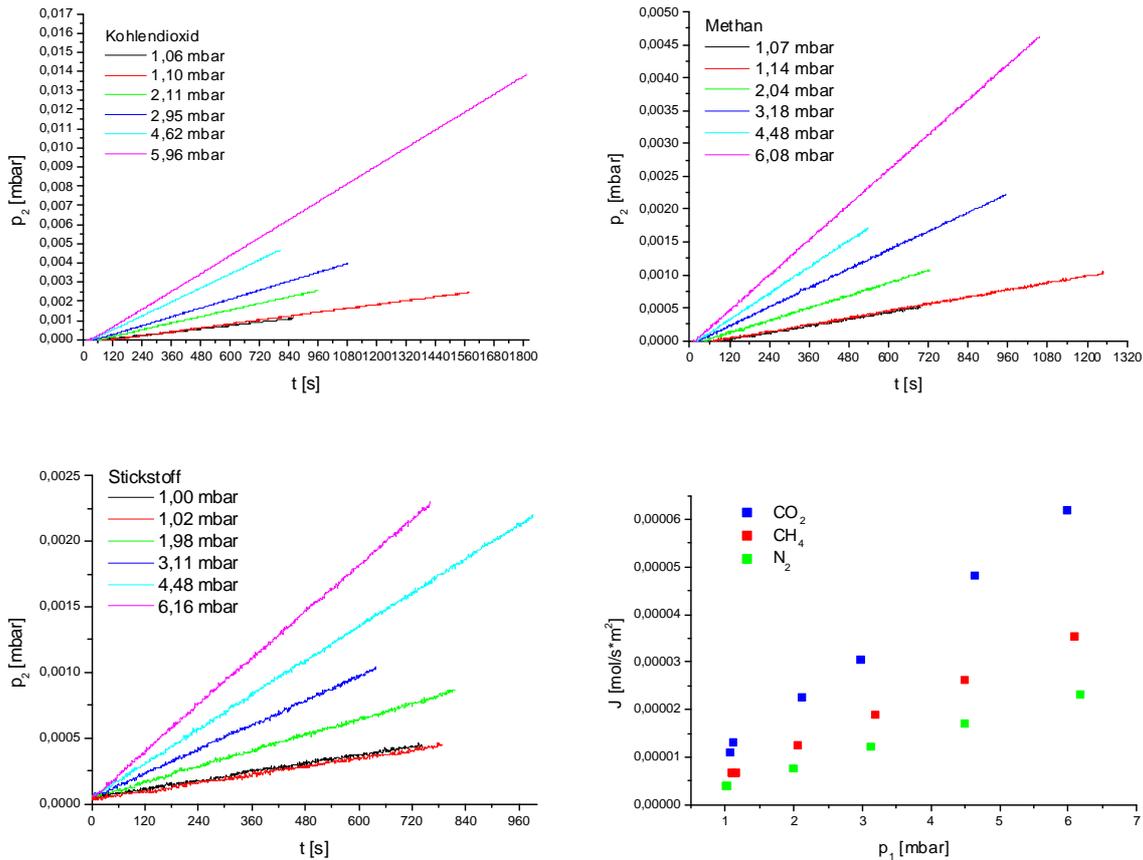


Abbildung 7.3: Die Druckanstiege für Membran NaX1, die durch Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid bei $T = 298\text{ K}$ und den in den Legenden angegebenen Eingangsdrücken p_1 verursacht wurden. Unten rechts sind die Flüsse der jeweiligen Gase gegen den Eingangsdruck aufgetragen. Man sieht sehr deutlich, dass CO_2 eine höhere Permeabilität besitzt.

Im Verlauf der weiteren Experimente hat sich herausgestellt, dass die Messergebnisse mit Membran NaX1 nicht reproduzierbar waren. Die Permeabilitäten schwankten stark. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die relativ kurze Behandlung mit Wasser, es waren vermutlich immer noch Fremdmoleküle in den Zeolith-Kristallen adsorbiert. Bei den späteren Experimenten mit NaX2 waren die Permeabilitäten höher und die Reproduzierbarkeit deutlich besser, was für diese Fehlerursache spricht. Daher müssen die mit Membran NaX1 gemessenen Ergebnisse als nicht korrekt betrachtet werden. Die Messungen der Flüsse von Einzelgasen sind im Anhang der Vollständigkeit halber mit aufgelistet, sie werden im Folgenden jedoch nicht weiter beachtet.

Die Membran NaX2 wurde vor dem Einbau in die Permeationsapparatur 3 Tage bei 45 °C in einer gesättigten NaCl-Lösung konditioniert. Dies sollte zum einen sicherstellen, dass die Zeolith-Kristalle vollständig mit Wasser gesättigt sind, und zum anderen, dass dabei keine Na-Ionen ausgetauscht werden oder, falls dies während der zahlreichen Waschkvorgänge während der Probenpräparation geschehen sein sollte, Ca- wieder durch Na-Ionen zurückgetauscht werden. Die so behandelte Membran NaX2 wurde dann im Hochvakuum bei $p < 10^{-6}$ mbar drei Tage lang bei einer Temperatur von 80 °C aktiviert. Die niedrige Temperatur wurde gewählt, um eine Beschädigung der Membran bei der Aktivierung zu vermeiden. Die Membran CaA1 wurde ebenfalls 4 Tage bei 45 °C konditioniert, allerdings in einer CaCl₂-Lösung. Die Aktivierung erfolgte im Hochvakuum bei 80 °C über 5 Tage.

7.2 Permeation von Einzelgasen durch eine Zeolith X-Membran

Im Anschluss an die Aktivierung von Membran NaX2 wurde der Fluss von Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Eingangsdrücken p_1 zwischen 1 und 6 mbar bei 25, 50 und 80 °C gemessen. Die Druckanstiege und die daraus resultierenden Gasflüsse sind in Abbildung 7.4, dargestellt. Die Angaben für den Eingangsdruck p_1 sind der einfacheren Darstellung halber nicht ganz exakt. Die exakten Werte sind in Anhang 1, Tabelle 10.1a-b aufgelistet.

Um aus den Druckanstiegen den Fluss zu ermitteln, ist eine Näherung notwendig: Es wird davon ausgegangen, dass die Gase sich ideal verhalten und die Temperatur in der gesamten Messzelle jener der Membran beziehungsweise der einige mm davon befindlichen Spitze des Thermoelementes entspricht. Dies ist deshalb eine Näherung, da Teile der Messzelle wie Ventil V2 und die Druckmessröhre außerhalb der thermischen Isolierung liegen. Unter diesen Annahmen gilt:

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (7.1)$$

Aus den Flüssen folgt dann die Permeabilität P (siehe Kapitel 3):

$$J = P \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (7.2)$$

mit d = Dicke der Membran. Da $p_1 \gg p_2$ können wir auch schreiben

$$J = P \frac{p_1}{d} \quad (7.3)$$

Die Permeanz P/d lässt sich aus der Auftragung des Flusses gegen p_1 als Steigung der Ausgleichsgeraden gewinnen. Da d bekannt ist, folgt die Permeabilität P. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. In Tabelle 10.1 a-b im Anhang

sind auch die Flüsse J für die einzelnen Messungen aufgeführt. Dort sind auch die an Membran NaX1 gemessenen Werte aufgelistet, allerdings sind diese, wie bei der Membranaktivierung beschrieben, deutlich niedriger und höchstwahrscheinlich fehlerhaft.

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D kann Gleichung 3.32 herangezogen werden. Bei keiner der Messungen außer mit Wasser war eine nennenswerte zeitliche Verzögerung der Druckerhöhung zu beobachten. Somit vereinfacht sich Gleichung 3.32 zu

$$n = \frac{ADq_1t}{l} \quad (7.4)$$

mit n als der zur Zeit t durch die Membran geflossene Stoffmenge, A der gesamten, für die Permeation offenen Oberfläche, l der Dicke der Membran und q_1 der Konzentration des Adsorbats auf der Oberfläche der Zeolith-Kristalle auf der Hochdruckseite. Unter der Annahme idealen Verhaltens des Permeats (Einschränkung siehe Gleichung 7.1) ergibt sich

$$p_2 = \frac{ADq_1tRT}{Vl} \quad (7.5)$$

mit dem Eingangsdruck p_2 und V dem Volumen der Messzelle unterhalb der Membran.

Die Konzentration des Adsorbates q_1 kann mit Hilfe der gemessenen Adsorptionsisothermen bestimmt werden. Für Stickstoff und Methan ist dies unproblematisch, da die Isothermen dem Henry'schen Gesetz folgen. Die Besetzung der Oberfläche mit Kohlenstoffdioxid hängt nicht linear mit dem Druck zusammen. Mit Hilfe der in Kapitel 6 ermittelten Parameter der Zwei-Platz-Langmuir-Adsorptionsisotherme kann die Besetzung der Zeolithe bei den jeweiligen Drücken p_1 bestimmt werden. Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten D sind für die einzelnen Messungen im Anhang in Tabelle 10.1a-b aufgeführt. Wie bereits erwähnt, sind die Werte für Membran NaX1 viel niedriger als für NaX2 und waren kaum

reproduzierbar, weshalb sie im Folgenden nicht weiter verwendet werden sollen. In Tabelle 7.1 sind die Durchschnittswerte für jede Temperatur angegeben.

Bei den Messungen mit Kohlenstoffdioxid gibt es einen Widerspruch zwischen den Permeationsmessungen und den Adsorptionsisothermen. Theoretisch sollte sich der Fluss durch die Membran aus dem Produkt von Konzentration des Adsorbats und Diffusionskoeffizient ergeben, wobei D eine Konstante ist. Da die Flüsse bei den Permeationsmessungen annähernd proportional zur anliegenden Druckdifferenz waren, wäre zu erwarten, dass dies auch für die Konzentration des adsorbierten Kohlenstoffdioxids gälte. Die drei aufgenommenen Adsorptionsisothermen sind jedoch in diesem Druckbereich bereits gekrümmt, das heißt laut ihnen ist die Konzentration nicht proportional zum Druck. Dementsprechend variieren die Diffusionskoeffizienten bei den verschiedenen Messungen mit Kohlenstoffdioxid und steigen von 1 mbar bis 6 mbar um das Anderthalb- bis Dreifache. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei 323 K. Wie bereits in Kapitel 6 angesprochen, scheint die Adsorptionsisotherme bei dieser Temperatur allerdings mit einem großen, aber unbekanntem Fehler behaftet zu sein.

Mit Hilfe der in Abbildung 7.2 gezeigten Messung des Flusses von Wasserdampf durch Membran NaX2 kann der Diffusionskoeffizient von Wasser bestimmt werden. Die Messkurve geht nach einigen Sekunden in eine Gerade über, aus deren Steigung man die Permeabilität erhält und zusammen mit der Konzentration des adsorbierten Wassers einen Diffusionskoeffizienten (siehe Abbildung 7.5). Aus der zeitlichen Verzögerung kann gemäß Gleichung 3.32 ohne weitere Kenntnis der Konzentration der adsorbierten Phase q_1 ebenfalls D ermittelt werden. Allerdings gibt es zwischen dem Öffnen von Ventil V2 und dem Beginn der Aufzeichnung von Messwerten durch den Computer eine Verzögerung von wenigen Sekunden, weil beides manuell geschehen ist. Da der „Time-Lag“ bei der Messung mit 3,5 s nur wenig größer als diese Verzögerung ist, ist der so ermittelte Wert von D zu niedrig. Da allerdings der aus der Geradensteigung des Druckanstieges ermittelte Wert fast doppelt so hoch ist (siehe Tabelle 7.1), dürfte der wahre, aus der zeitlichen Verzögerung des Flusses folgende Wert von D besser mit diesem übereinstimmen, als es hier den Anschein hat.

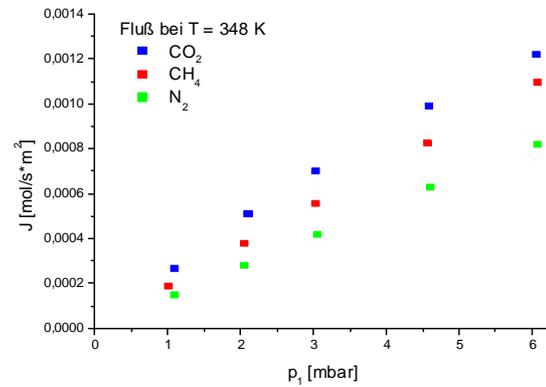
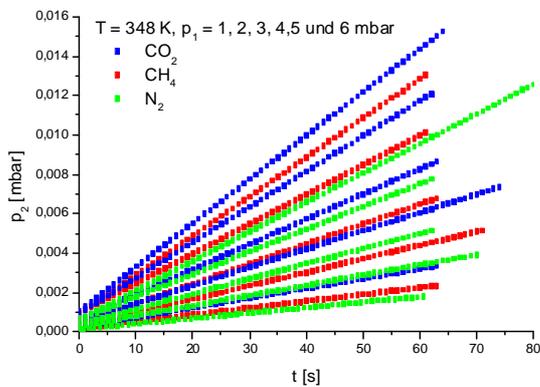
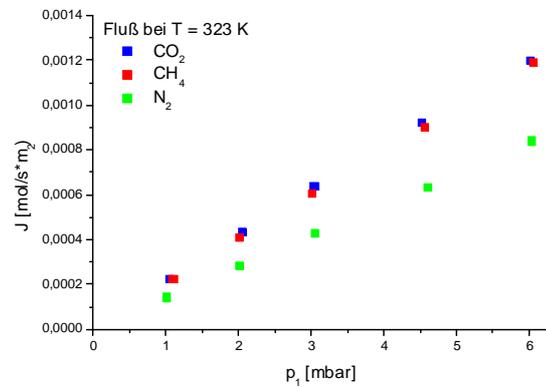
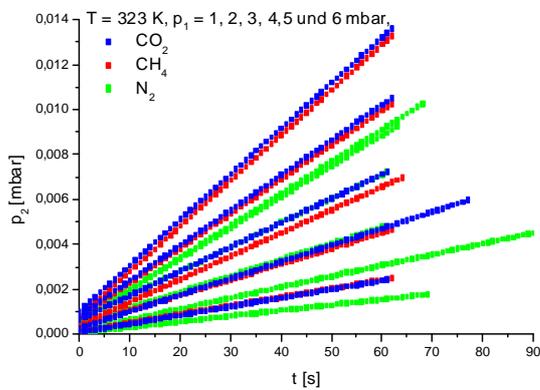
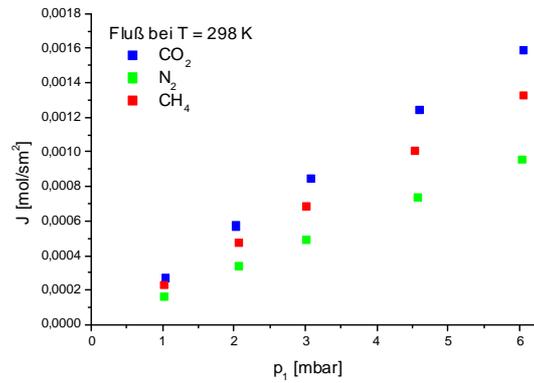
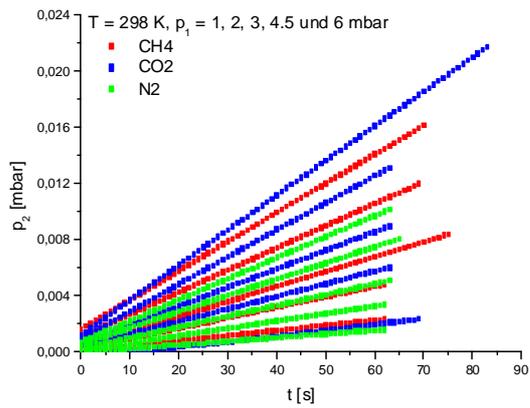


Abbildung 7.4: Fluss von Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoff durch Membran NaX2 bei Eingangsdrücken zwischen 1 und 6 mbar und den Temperaturen 25, 50 und 75 °C. Links sind die gemessenen Druckanstiege, rechts die daraus errechneten Flüsse dargestellt.

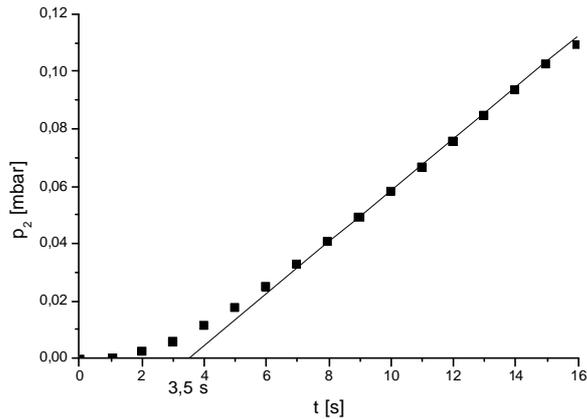


Abbildung 7.5: Permeation von Wasser durch Membran NaX2 bei 25°C. An die Kurve wurde eine Tangente angelegt, aus deren Steigung und Abszissenabschnitt jeweils der Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Der letzte Messpunkt bei 16 s liegt bereits an der oberen Grenze des Messbereiches, der mit 0,11 mbar von dem Vakuummeter vorgegeben ist.

Der Fluss von Isopropanol wurde bei Raumtemperatur und einem Eingangsdruck p_1 von 5,99 mbar gemessen. Das Öl der Drehschieberpumpe, welche für das Evakuieren des Gaseinlass-Systems zuständig ist, weist eine spürbare Löslichkeit für Isopropanol auf. Daher ist Isopropanoldampf trotz der zwischengeschalteten Adsorptionsfalle nur schwer abpumpbar, und die Experimente mit diesem Stoff wurden auf das Nötigste beschränkt. Daher existiert auch nur diese eine Messkurve. Sie ist in Abbildung 7.6 zu sehen. Permeabilität und Diffusionskoeffizient sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Auffällig ist wie schon bei Kohlenstoffdioxid, dass trotz der hohen Adsorption von Isopropanol an Zeolith X (siehe Abbildung 6.2) die Permeabilität des Stoffes durch die Membran um Größenordnungen geringer ist als jene von Wasser.

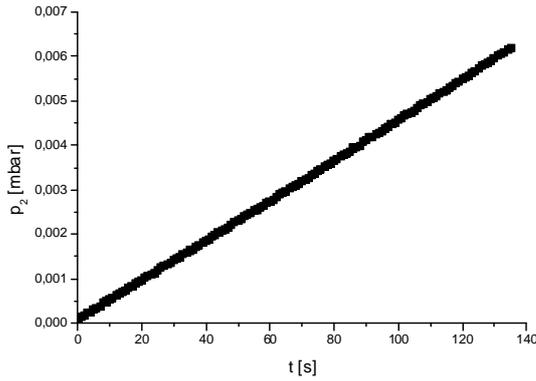


Abbildung 7.6: Permeation von Isopropanol durch Membran NaX2 bei $T = 298\text{ K}$ und $p_1 = 5,99\text{ mbar}$.

Bei den Experimenten mit Kohlenstoffdioxid und Isopropanol sollte theoretisch ebenfalls ein „Time-Lag“ zu beobachten sein. Allerdings steigt der Druck p_2 bis zu 2 Minuten lang zweifelsfrei linear mit der Zeit und ohne jedwede erkennbare Krümmung der Messkurve an. Eine Erklärung dieser Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment konnte nicht gefunden werden.

Gas	T [K]	P [mol/Pa·s·m]	D [m ² /s]
CO ₂	298	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$7,13 \cdot 10^{-11}$
	323	$9,79 \cdot 10^{-11}$	$6,40 \cdot 10^{-11}$
	348	$9,50 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
CH ₄	298	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$
	323	$9,79 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$
	348	$8,93 \cdot 10^{-11}$	$3,19 \cdot 10^{-8}$
N ₂	298	$7,94 \cdot 10^{-11}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$
	323	$6,89 \cdot 10^{-11}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$
	348	$6,70 \cdot 10^{-11}$	$3,72 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O (Geradensteigung)	298	$4,82 \cdot 10^{-9}$	$1,89 \cdot 10^{-10}$
H ₂ O (Achsenabschnitt)			$1,0 \cdot 10^{-10}$
2-Propanol	298	$2,42 \cdot 10^{-11}$	$3,16 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 7.1: Permeabilität P und Diffusionskoeffizient D für Membran NaX2.

7.3 Permeation von Gasgemischen durch eine Zeolith X-Membran

Im Anschluss an die Versuche mit einzelnen Gasen wurden die Permeation von binären Gasgemischen und die Zusammensetzung des Permeats untersucht. Gemische von gleichen Teilen Kohlenstoffdioxid und Methan sowie Kohlenstoffdioxid und Stickstoff wurden erzeugt, indem in das evakuierte Gaseinlass-System zuerst das eine Gas bis zu dem gewünschten Partialdruck und anschließend das zweite Gas eingelassen wurden. Ein Gasgemisch aus 90 Gew.-% Isopropanol- und 10 Gew.-% Wasserdampf wurde erzeugt, indem etwa 50 ml einer entsprechenden Lösung in einem Messkolben auf einer Waage angesetzt und in dem zum Gaseinlass-System gehörenden Glaszylinder unter Vakuum verdampft wurden. Da die Zusammensetzung der Lösung in etwa dem Azeotrop von 88 Gew.-% Isopropanol und 12 Gew.-% Wasser entsprach, kann angenommen werden, dass die Zusammensetzung des Dampfes jener der Flüssigkeit entsprach. Dies bedeutet ein Verhältnis von Wasser zu Isopropanol von 5,56 zu 15, also etwa 1 zu 3. Außerdem wurden die Gasgemische mit Kohlenstoffdioxid/Methan und Kohlenstoffdioxid/Stickstoff mit Wasserdampf befeuchtet, um den Effekt eines geringen Anteils Wasser auf die Selektivität der Membran zu untersuchen.

Es gibt Untersuchungen, nach denen die Selektivität von Membranen aus hydrophilen Zeolithen, wie X und A, bezüglich Kohlenstoffdioxid gegenüber unpolaren Gasen wie Methan und Stickstoff steigen soll, wenn die Poren der Kristalle teilweise Wasser enthalten [39,40,41]. Der Grund hierfür liegt laut diesen Untersuchungen in der stark bevorzugten Adsorption von Wasser, durch welche die Adsorption von unpolaren Molekülen gegenüber jener von CO₂ verringert wird. CO₂ soll sich im Porenwasser lösen und durch Diffusion im Porenwasser auf die Permeatseite gelangen, wo es desorbiert.

Die Zusammensetzung der Gasgemische nach dem Fluss durch die Membran NaX2 wurde mit dem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt. Der Eingangsdruck betrug in allen Fällen ungefähr $p_1 = 6$ mbar. Die in der Messzelle durch die Gasgemische

verursachten Druckanstiege und die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 7.7 zu sehen. Das Verhältnis der beteiligten Stoffe zueinander lässt sich aus dem Verhältnis zweier jeweils nur von einem der Stoffe herrührender Massepeaks und dem Vergleich mit den Eichspektren (siehe Kapitel 5.4) ermitteln. Die Werte sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Die Permeabilität, der aus der Zusammensetzung des Permeatgases resultierende Gemischtrennfaktor und der sich aus dem Verhältnis der Permeabilitäten der Einzelgase ergebende ideale Trennfaktor sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Der Gemischtrennfaktor $\alpha(i/j)$ der Komponente i aus dem binären Gemisch mit der Komponente j ist hierbei definiert als

$$\alpha(i/j) = \frac{p_{i,p} / p_{j,p}}{p_{i,f} / p_{j,f}} \quad (7.6)$$

mit dem Partialdruck p_p auf der Permeatseite der Membran und dem Partialdruck p_f auf der Feedseite. Der ideale Trennfaktor α_{ideal} ergibt sich aus dem Verhältnis der Permeabilitäten der beiden Gase.

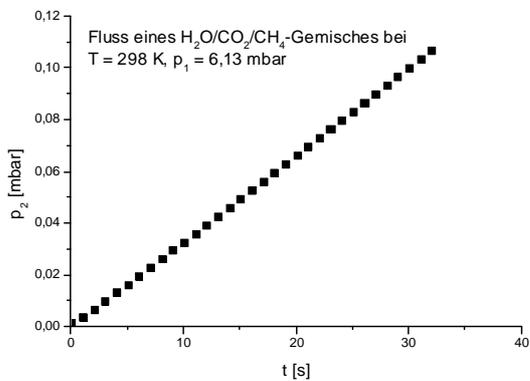
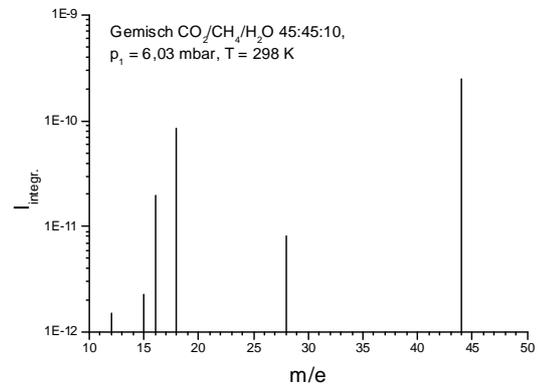
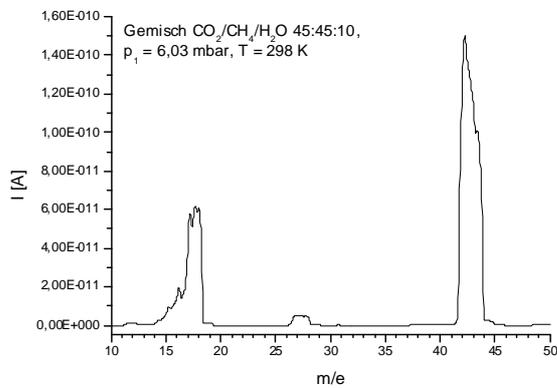
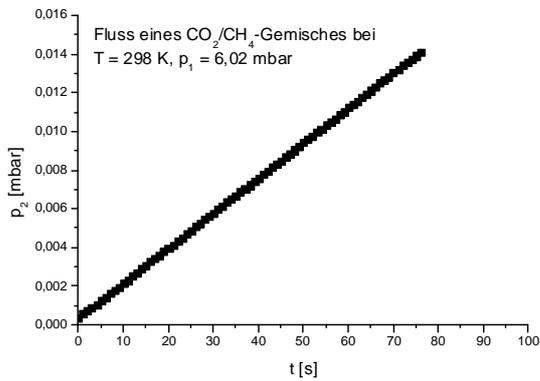
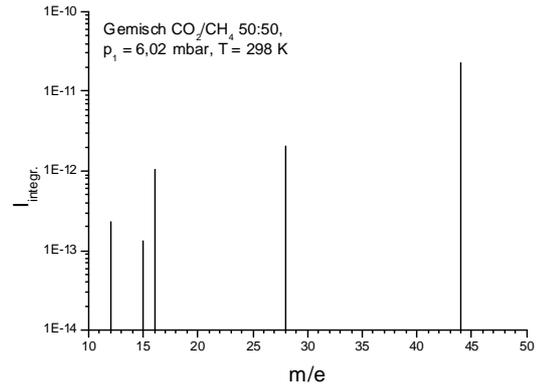
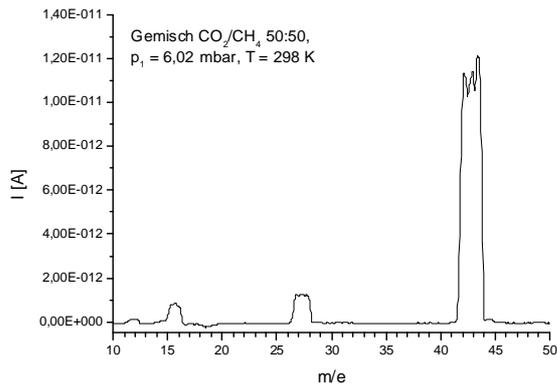


Abbildung 7.7a: Die Massenspektren eines Gemisches von ursprünglich gleichen Teilen CO_2 und CH_4 sowie eines solchen mit noch 10% Wasserdampf nach der Permeation durch Membran NaX2 sowie der Druckanstieg in der Messzelle.

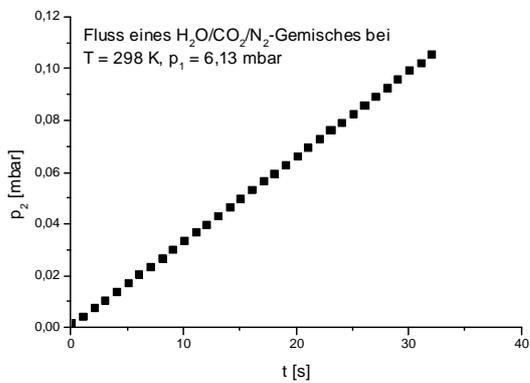
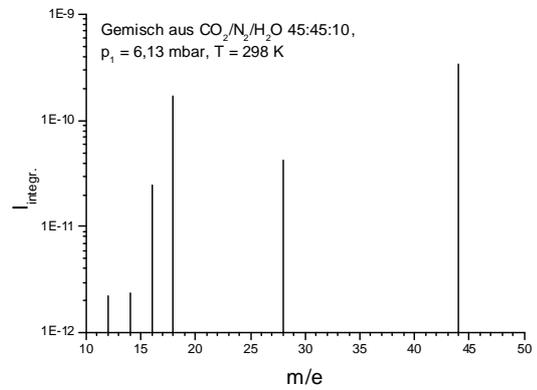
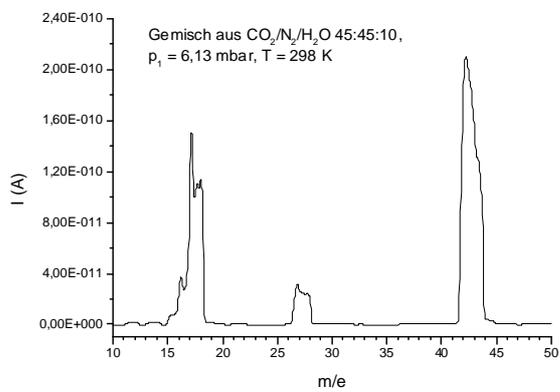
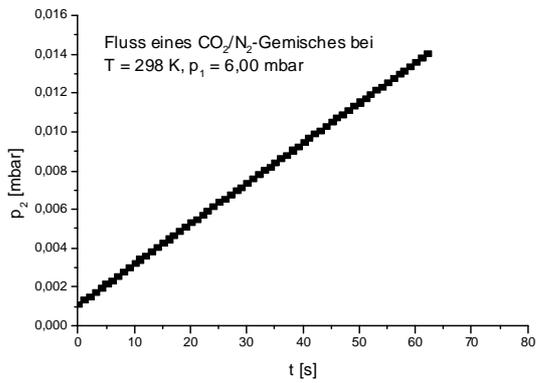
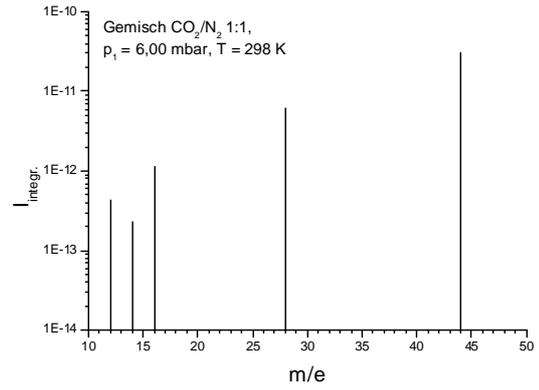
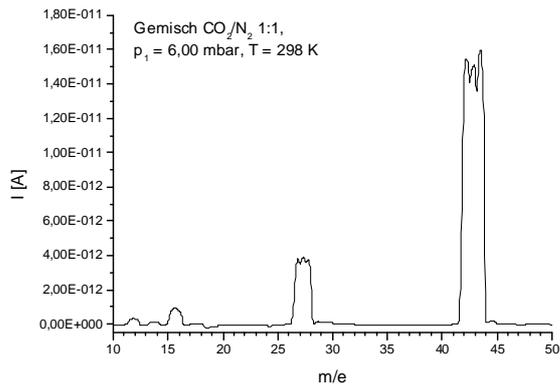


Abbildung 7.7b: Massenspektren eines Gemisches von ursprünglich gleichen Teilen Kohlenstoffdioxid und Stickstoff sowie eines solchen mit noch 10% Wasserdampf nach der Permeation durch Membran NaX2 sowie der Druckanstieg in der Messzelle.

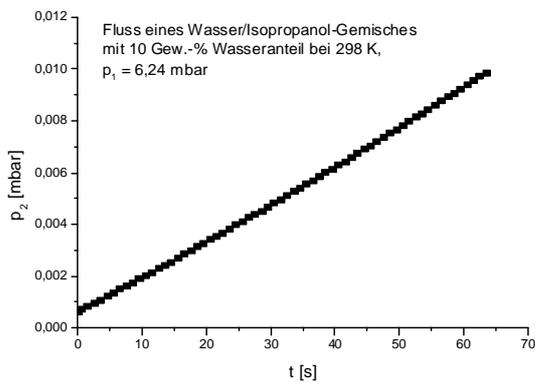
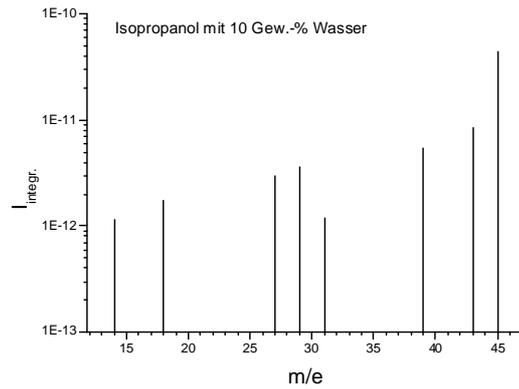
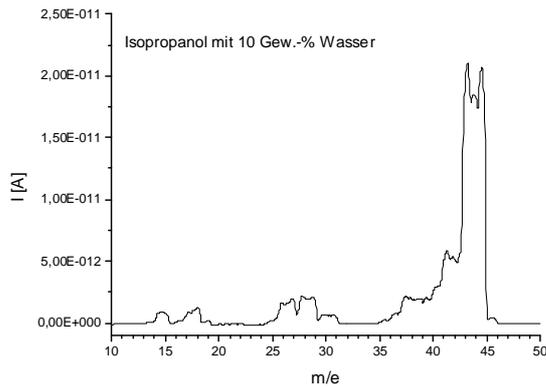


Abbildung 7.7e: Massenspektrum und Fluss des Dampfes einer flüssigen Lösung von Isopropanol mit 10 Gew.-% Wasser. Dies entspricht einem Verhältnis der Molenbrüche und damit auch der Partialdrücke von Wasser zu Isopropanol von 0,37.

Gasgemisch Verhältnis der Partialdrücke	Verhältnis der Massepeaks (M44 bei CO ₂ , M15 bei CH ₄ , M14 bei N ₂ , M18 bei H ₂ O, M45 bei i-C ₃ H ₇ OH)	Verhältnis der Partialdrücke (CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂ , H ₂ O/i-C ₃ H ₇ OH)
CO ₂ :CH ₄ 50:50	173	1,5
CO ₂ :N ₂ 50:50	135	3,7
CO ₂ :CH ₄ :H ₂ O 45:45:10	107	0,9
CO ₂ :N ₂ : H ₂ O 45:45:10	144	3,9
H ₂ O:i-C ₃ H ₇ OH 55:150	0,05	10

Tabelle 7.2: Verhältnis der für je einen Stoff spezifischen Massepeaks und das sich daraus ergebendes Verhältnis der Partialdrücke dieser Stoffe.

Gasgemisch	P [mol/Pa·s·m]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4), (\text{CO}_2/\text{N}_2),$ ($\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$)	$\alpha_{\text{ideal}}(\text{CO}_2/\text{CH}_4), (\text{CO}_2/\text{N}_2),$ ($\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$)
CO_2/CH_4	$1,18 \cdot 10^{-10}$	1,5	1,2
$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$	0,9	1,2
CO_2/N_2	$1,11 \cdot 10^{-10}$	3,7	1,6
$\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	3,9	1,6
$\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$8,08 \cdot 10^{-11}$	27	199

Tabelle 7.3: Permeabilität P , Trennfaktor $\alpha(i/j)$ und idealer Trennfaktor α_{ideal} der Gasgemische bei 298 K.

Die Permeabilitäten der Gasgemische CO_2/CH_4 und CO_2/N_2 liegen erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie die Permeabilitäten der Einzelgase, während die Permeabilitäten der Wasser enthaltenden Gasgemische deutlich größer sind als die der jeweiligen Einzelgase, aber kleiner als die Permeabilität von Wasser. Der Gemischtrennfaktor $\alpha(i/j)$ ist bei den befeuchteten Gasgemischen mit Kohlenstoffdioxid geringfügig höher als jener für trockene Gasgemische. In Anbetracht der geringen Genauigkeit der Messungen reicht dieser Unterschied aber nicht aus, um die früheren Untersuchungen [39,40,41] zu bestätigen. Es muss allerdings erwähnt werden, dass diese Untersuchungen auch bei deutlich höheren Partialdrücken sowohl des Wassers als auch der eigentlich zu trennenden Gase stattfanden.

Vergleicht man den Gemischtrennfaktor $\alpha(i/j)$ mit dem idealen Trennfaktor α_{ideal} , so fällt auf, dass dieser bei den Gasgemischen aus CO_2 und N_2 deutlich größer ist als α_{ideal} . Der Effekt, dass die Selektivität von Zeolithen bei Gasgemischen höher ist als die Permeation der einzelnen Gase vermuten lassen würde, ist bekannt. Er ist auf die bevorzugte Adsorption von Kohlenstoffdioxid in Zeolith X zurückzuführen [39,42,43]. Diese führt zu einer im Vergleich geringeren Adsorption von Stickstoff und somit auch zu einem geringeren Fluss. Bei höheren Drücken als jenen in dieser Arbeit ist das Verhalten noch ausgeprägter, da der Bedeckungsgrad dann höher ist und weniger Adsorptionsplätze frei von Kohlenstoffdioxid sind. Bei den CO_2/CH_4 -Gemischen ist dieser Effekt nicht zu beobachten, der Trennfaktor für das trockene und nasse Gasgemisch weicht jeweils nur geringfügig von dem idealen Trennfaktor ab. Eigentlich wäre ein ähnliches Verhalten wie bei den CO_2/N_2 -Gemischen zu erwarten gewesen, da Methan ebenso wie Stickstoff deutlich schwächer adsorbiert

wird als Kohlenstoffdioxid (vergleiche Kapitel 6). Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Gasgemische konnte nicht gefunden werden.

Der Gemischtrennfaktor für Wasser und Isopropanol ist um einen Faktor 20 geringer als der ideale Trennfaktor. Dies entspricht nicht den Erwartungen, dass der Gemischtrennfaktor höher sei als der ideale Trennfaktor. Dies ist zum Teil vermutlich auf die Annahme zurückzuführen, dass die Zusammensetzung des Dampfes über einer Lösung aus Wasser und Isopropanol identisch mit jener der Lösung ist. Dies ist nahe der azeotropen Zusammensetzung eine gute Näherung. Während der Kalibrierung wurden jedoch zur Erzeugung von Gasgemischen mit hohem Wasseranteil auch Lösungen fernab der azeotropen Zusammensetzung verwendet. Da der Dampf über diesen Lösungen höchstwahrscheinlich mehr Propanol enthielt als die jeweilige Flüssigkeit, ist das durch einen Vergleich mit der Eichkurve ermittelte Verhältnis von Wasser zu Isopropanol für hohe Wasseranteile zu niedrig. Die Eichlösungen wurden quasi bei Raumtemperatur vakuumdestilliert und mit dem Destillat dann die Eichmessungen durchgeführt. Der exakte Fehler lässt sich aber aufgrund des groben Verfahrens zur Erzeugung der Dampfatmosfera, welches eigentlich vor allem für die Erzeugung von Dämpfen von reinen Stoffen gedacht war, nicht quantifizieren. Trotz des aufgrund dieses Fehlers zu niedrigen Gemischtrennfaktors ist jedoch klar, dass die Membran Wasser von Isopropanol trennt.

7.4 Permeation von Einzelgasen durch eine Zeolith A-Membran

Nach der in Kapitel 7.1 beschriebenen Aktivierung wies auch Membran CaA1 Permeabilitäten auf, die durch eine Knudsenströmung durch kleine Defekte in der Membran nicht zu erklären sind (siehe Abbildung 7.8). Wasser tritt deutlich schneller durch die Membran als Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff, und der Fluss von Kohlenstoffdioxid ist trotz dessen höheren Molekulargewichtes größer als jener des Stickstoffs. Außerdem ist der Fluss von Triethylamin durch die Membran sehr gering, was zu erwarten ist, da der kinetische Durchmesser des Moleküls mit $7,4 \text{ \AA}$ größer ist als der Porendurchmesser von Zeolith CaA mit $4,7 \text{ \AA}$. Dass allerdings eben doch ein Fluss von Triethylamin messbar ist, weist auf eine geringe Konzentration an Defekten in der Membran hin, was angesichts der geringen Dicke von 25 \mu m nicht verwunderlich ist.

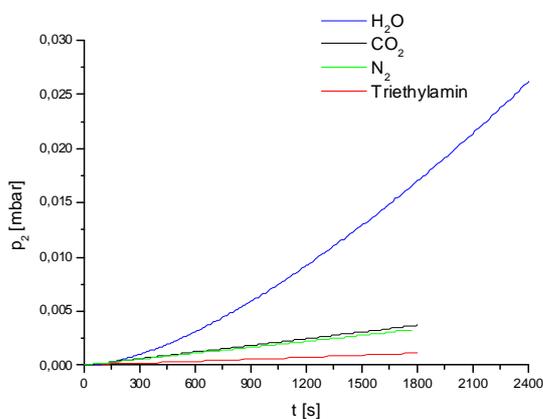


Abbildung 7.8: Permeation von Wasser, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Triethylamin bei 303 K und einem Eingangsdruck p_2 von 3 mbar.

Die Flüsse einzelner Gase durch Membran CaA1 wurden auf die gleiche Weise gemessen wie zuvor jene durch die Zeolith X-Membranen. Da die Flüsse allerdings geringer waren, dauerten die einzelnen Messungen entsprechend länger. Es wurden Messungen mit Kohlenstoffdioxid, Methan, Stickstoff, Ethanol und Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 und Tabelle 7.4 dargestellt. Im

Anhang in Tabelle 10.1c findet sich eine Auflistung der Eingangsdrücke p_1 und Flüsse J der einzelnen Messungen. Das gasförmige Ethanol wurde durch die Verdampfung flüssigen Ethanols von hoher Reinheit erzeugt.

Im Anschluss an diese Messungen ist die Membran irreparabel beschädigt worden, was weitere Experimente verhindert hat. Die regelmäßig durchgeführten Kontrollmessungen mit Stickstoff zeigten plötzlich einen deutlich geringeren Fluss, nachdem die Membran nach den in Kapitel 7.5 behandelten Experimenten mit Ethanol-Wasser-Gemischen bei 80 °C über Nacht reaktiviert werden sollte. Der Versuch, Permeationsmessungen mit *n*- und Isobutan durchzuführen, ergab identische Flüsse für die beiden Gase (Abbildung 7.10). Aufgrund des größeren kinetischen Durchmessers des Isobutan-Moleküls entspricht dies nicht den Erwartungen. Anschließend Versuche, die Membran durch wiederholte Permeation von Wasserdampf und anschließendes Erhitzen auf 150 °C im Hochvakuum zu reaktivieren scheiterten ebenfalls. Die nach diesen Reaktivierungsversuchen durchgeführten Permeationsmessungen mit Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoff zeigten zwar gestiegene Flüsse, diese verhielten sich jedoch proportional zur inversen Wurzel der Molekülmassen. Die Gase flossen also anscheinend durch sich vergrößernde Defekte in der Membran und nicht durch die Zeolith-Kristalle (Abbildung 7.11).

Gas	P [mol/Pa·s·m]
CO ₂	$1,5 \cdot 10^{-12}$
CH ₄	$1,8 \cdot 10^{-12}$
N ₂	$1,4 \cdot 10^{-12}$
C ₂ H ₅ OH	$2,6 \cdot 10^{-12}$
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 7.4: Permeabilitäten einzelner Gase durch Membran CaA1 bei 303 K.

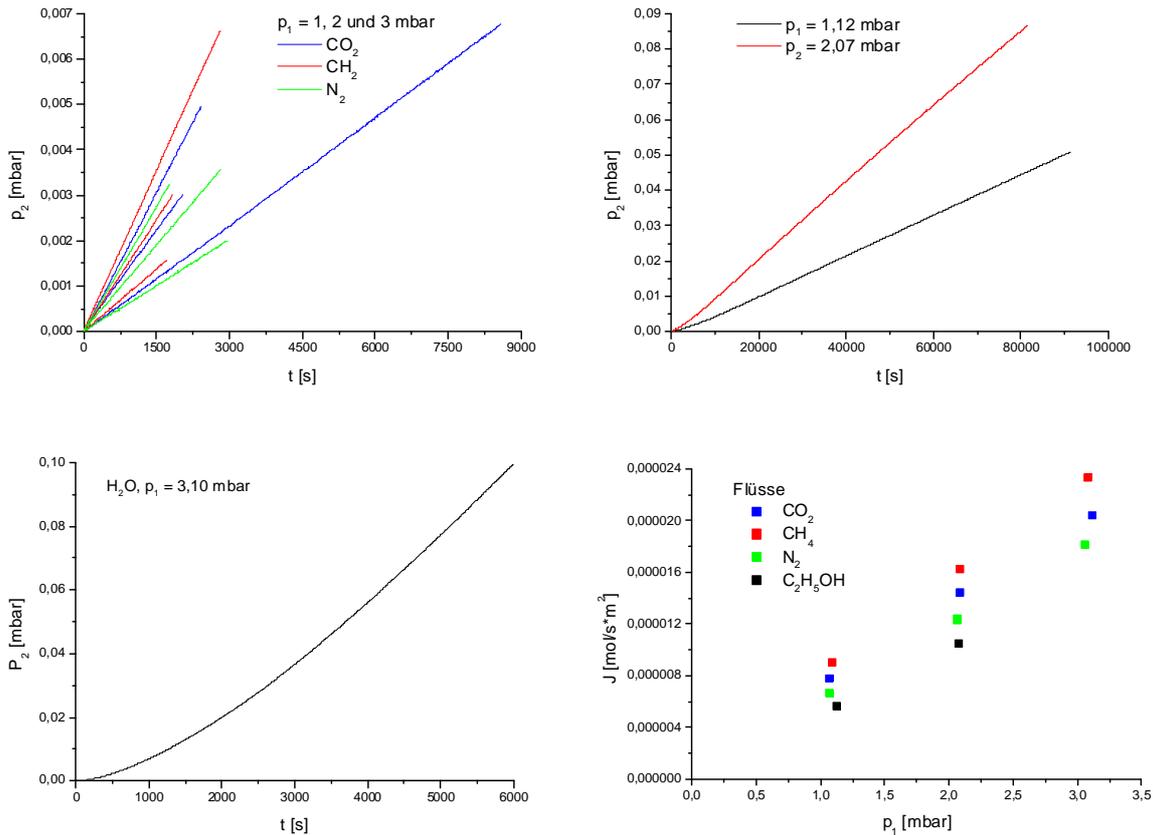


Abbildung 7.9: Permeation von Kohlenstoffdioxid, Methan, Stickstoff, Ethanol und Wasser durch Membran CaA1 bei 303 K. Der Fluss von Wasser ist in der Auftragung der Flüsse gegen den Eingangsdruck p_1 nicht dargestellt, da er sehr viel größer ist als die anderen und die visuelle Darstellung des interessanteren Vergleichs der Flüsse der anderen Gase nicht mehr möglich wäre.

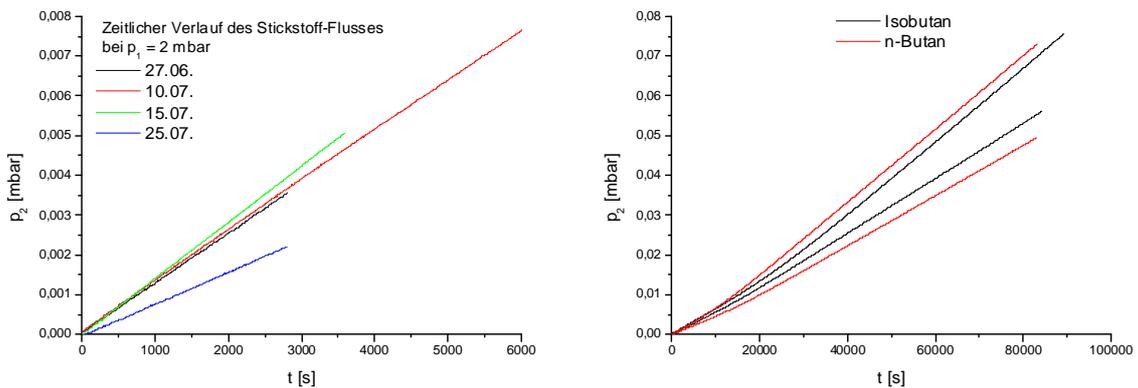


Abbildung 7.10: Links der zeitliche Verlauf der Kontrollmessungen mit Stickstoff und der plötzliche Einbruch des Flusses, rechts der anschließende Versuch, die Permeation von n- und Isobutan bei 303 K und Eingangsdrücken p_1 von 2 und 3 mbar zu bestimmen. Im linearen Bereich des Druckanstieges verlaufen die Messkurven bei gleichem Druck praktisch parallel zueinander.

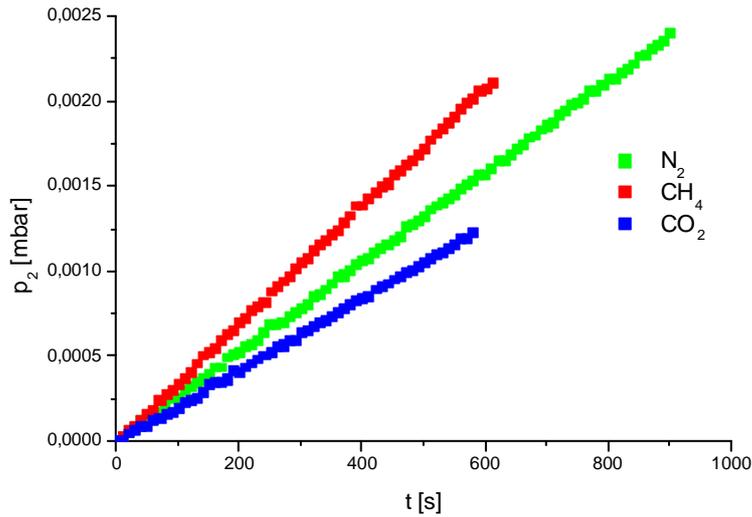


Abbildung 7.11: Fluss von Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoff durch Membran CaA1 bei 303 K nach versuchter Reaktivierung der Membran durch wiederholtes Behandeln mit Wasserdampf und anschließendes Erhitzen auf 150 °C.

Weitere Messungen waren an dieser Membran nicht sinnvoll. Allerdings zeigen die Ergebnisse noch einmal eindeutig, dass die Membranen NaX1, NaX2 und CaA1 zu Beginn der Experimente eine Permeation durch die eingebetteten Zeolith-Kristalle aufwiesen.

7.5 Permeation von Gasgemischen durch eine Zeolith A-Membran

Wie zuvor schon mit der Membran NaX2 wurden auch mit der Membran CaA1 Permeationsexperimente mit äquimolaren Gasgemischen aus Kohlenstoffdioxid und Methan, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff sowie Ethanol mit 10 Gew.-% Wasseranteil durchgeführt. 10 Gew.-% Wasseranteil entsprechen einem Verhältnis der Partialdrücke von Wasser zu Ethanol von 5,6 zu 19, also etwa 1 zu 3,5. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 303 K. Da die Flüsse durch die Membran CaA1 deutlich geringer waren als bei NaX2, erforderte die Messung der Massenspektren eine andere Vorgehensweise. Bei geöffnetem Ventil V3 (siehe Abbildung 5.1) zwischen Massenspektrometer und Messzelle waren die Partialdrücke im Bereich des Massenspektrometers zu gering, um Methan und Stickstoff mit ausreichender Genauigkeit zu detektieren.

Um den geringen Fluss durch die Membran zu umgehen, wurde über mehrere Stunden Permeatgas in der Messzelle angesammelt, bis der Druck p_2 in dieser etwa 0,1 mbar betrug. Anschließend wurde das Ventil V3 vorsichtig geöffnet, so dass das Permeatgas an dem Massenspektrometer vorbei ausströmen konnte. Je zwei so aufgenommene Massenspektren für jedes der Gasgemische sind in Abbildung 7.12 zu sehen. Diese Spektren wurden jeweils während desselben Experimentes aufgenommen und unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Öffnung des Ventils V3 zwischen Massenspektrometer und Messzelle. Wie man sieht, schwanken die Verhältnisse der Stromstärken der für die jeweils beteiligten Gase spezifischen Massen erheblich zueinander. Durch einen Vergleich mit den Eichkurven (siehe Kapitel 5) erhält man die in Tabelle 7.5 aufgeführten Trennfaktoren.

Gasgemisch Verhältnis der Partialdrücke	Verhältnis der Partialdrücke (CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂ , H ₂ O/C ₂ H ₅ OH)	α (CO ₂ /CH ₄ bzw. CO ₂ /N ₂ bzw. H ₂ O/C ₂ H ₅ OH)
CO ₂ :CH ₄ 50:50	0,3	0,3
	0,1	0,1
CO ₂ :N ₂ 50:50	0,8	0,8
	0,4	0,4
H ₂ O:C ₂ H ₅ OH 10:35	2,5	9
	56	196

Tabelle 7.5: Zusammensetzung der Permeate und daraus sich ergebende Gemischtrennfaktoren nach vermutlich erneuter Trennung durch das Ventil zwischen Massenspektrometer und Messzelle. Die Zusammensetzung wurde bei jedem Permeationsexperiment mehrfach bestimmt, je zwei zu derselben Messung gehörende Ergebnisse sind hier aufgeführt.

Gemäß den aufgenommenen Massenspektren fließen Methan und Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid bevorzugt durch die Membran. Dies stellt einen Widerspruch zu den Messungen mit einzelnen Gasen dar. Eine Ausnahme bildet hier das Wasser, welches tatsächlich erwartungsgemäß bevorzugt durch die Membran diffundiert. Aber auch hier treten große Schwankungen des Trennfaktors auf.

Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in dem Messverfahren zu suchen. Das Ventil V3 ist ein Eckventil mit Kupferdichtung. Der Ventilteller besteht aus einer glatt polierten Kupferplatte, welche beim Schließen des Ventils gegen eine Schnittkante gedrückt wird. Der Schließmechanismus ist so eingestellt, dass man ihn erst normal wie ein typisches Ventil zuschraubt, bis die Platte die Schnittkante berührt. Daraufhin folgen einige Umdrehungen des Schraubmechanismus ohne nennenswerten Widerstand, sozusagen im „Leerlauf“, bis die Kupferscheide schließlich unter großem Druck in die Schnittkante hineingepresst wird. Die Spektren wurden in dem Bereich des „Leerlaufes“ aufgenommen, in denen das Ventil eigentlich noch geschlossen ist und sich lediglich ein sehr schmaler Spalt zwischen Schnittkante und Ventilteller bildet. Hierbei kommt es vermutlich in Abhängigkeit von der Breite dieses Spaltes zu einer Trennung des Gasgemisches in der Messzelle, bei der leichte Moleküle bevorzugt werden. Da der genaue Mechanismus nicht bekannt ist, erlauben die aufgenommenen Spektren keinen Schluss auf die tatsächliche Zusammensetzung des Permeatgases in der Messzelle. Es ist lediglich offensichtlich, dass die Membran Wasser tatsächlich von Ethanol trennt, der große Trennfaktor ist sonst kaum zu erklären. Genau quantifizieren lässt sich dies aber nicht.

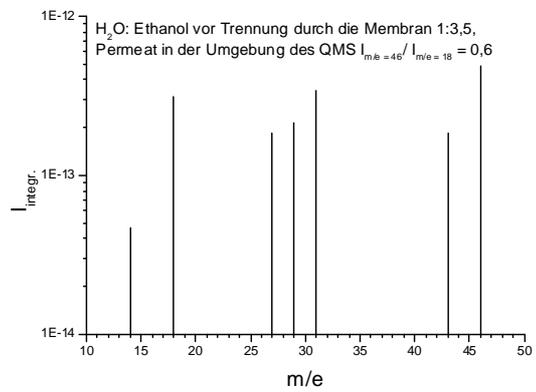
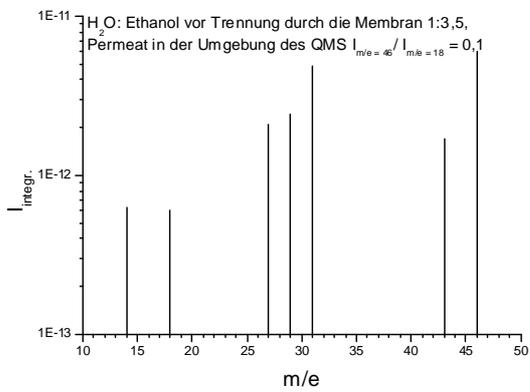
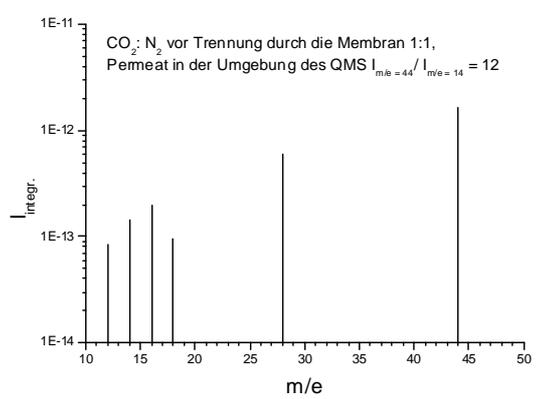
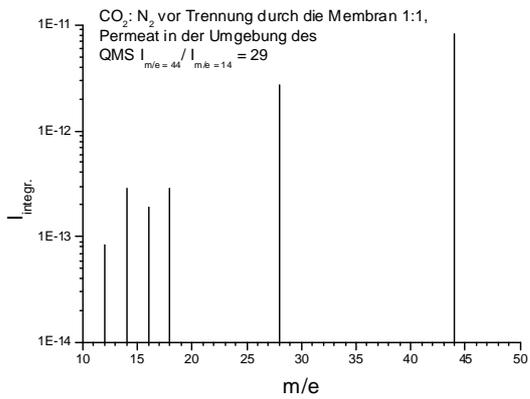
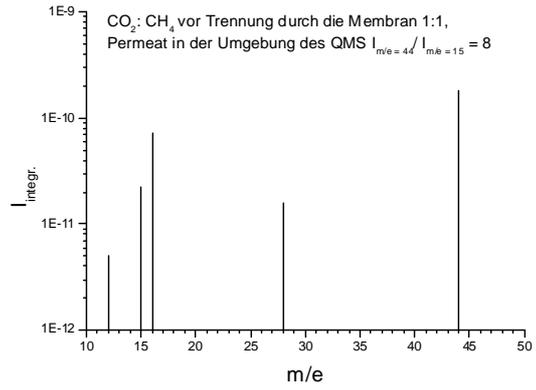
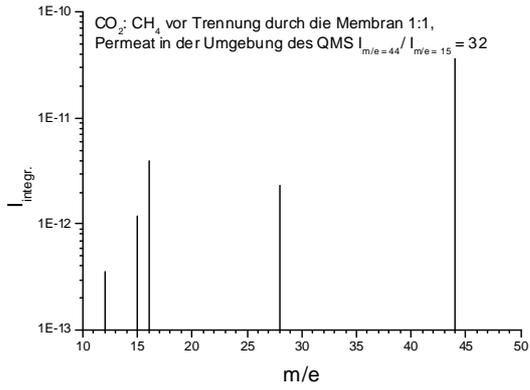


Abbildung 7.12: Je zwei Massenspektren der drei gemessenen Gasmischungen bei unterschiedlichen Öffnungsweiten des Ventils zwischen Spektrometer und Messzelle. Die Temperatur betrug in allen Fällen 303 K.

7.6 Vergleich mit früheren Experimenten

Aus der Literatur sind die Ergebnisse früherer Experimente bekannt, mit denen die Ergebnisse dieser Arbeit verglichen und eventuelle Abweichungen zwischen den Arbeiten diskutiert werden sollen. In Tabelle 7.6 bis 7.10 werden die Diffusionskoeffizienten und Permeabilitäten von Kohlenstoffdioxid, Methan, Stickstoff und Wasser sowie die entsprechenden Selektivitäten für Membran NaX2 mit den vorhandenen Literaturwerten verglichen. In Tabelle 7.10 werden die Gemischtrennfaktoren für binäre Gasgemische aufgeführt. Wie in den Tabellen zu erkennen ist, wurden nur wenige Experimente mit Zeolith X-Membranen durchgeführt. Die meisten der weltweit synthetisierten Faujasit-Membranen sind Zeolith Y-Membranen, welche einen deutlich geringeren Aluminium-Anteil aufweisen als Zeolith X (siehe Kapitel 2). Die Ergebnisse, die bei mehreren dieser Arbeiten mit der Trennung binärer CO₂/N₂-Gemische erzielt wurden, sind in Tabelle 7.11 aufgeführt. Für Isopropanol sind leider keine Daten verfügbar.

In fast allen Veröffentlichungen über Permeationsexperimente an Membranen ist statt der Permeabilität nur die Permeanz P^* angegeben. Die Permeanz P^* ist der Fluss geteilt durch den Differenzdruck zwischen Feed- und Permeatseite einer Membran. Er entspricht der Permeabilität geteilt durch die Dicke der Membran. Aufgrund der Abhängigkeit von der Membrandicke eignet sich die Permeanz jedoch nicht besonders gut als Materialkonstante. Da es jedoch schwierig sein kann, die Dicke einer Membran ohne Zerstörung derselben zu bestimmen, ist die Permeanz ein beliebter Wert zum Vergleich verschiedener Membranen. Mit Hilfe der in den Artikeln angegebenen Membrandicken wurden aus den Permeanzen die Permeabilitäten berechnet. Allerdings sind die Membrandicken in der Regel lediglich Schätzwerte, die aus elektronenmikroskopisch aufgenommenen Bildern des Membran-Querschnittes ermittelt wurden. Die Angaben zur Permeabilität sind entsprechend ungenau.

Bei einem Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Permeabilitäten mit den Ergebnissen anderer Gruppen fällt vor allem auf, dass die Literaturwerte deutlich

niedriger sind, wobei diese allerdings stark schwanken. Die wenigen für Zeolith X-Membranen bekannten Trennfaktoren unterscheiden sich ebenfalls erheblich voneinander. So haben Weh et al. für die Gemische CO_2/CH_4 und CO_2/N_2 bei sehr geringen Permeabilitäten Trennfaktoren gemessen, welche in guter Näherung dem Verhältnis der Wurzel der Molekülmassen der beteiligten Stoffe entsprechen [6]. Dieser Wert wäre für eine Trennung durch nicht-adsorbierende Mikroporen zu erwarten. Kasukabe et al. hingegen haben mit zwei verschiedenen Membranen bei einer etwa zehnmal so hohen Permeabilität einen Trennfaktor von 45 und 36 für das Gemisch CO_2/N_2 beobachtet [45]. Bei den Messungen in Hannover wurde mit 3,7 eine deutlich geringere Selektivität beobachtet, allerdings ist auch hier klar, dass die Membran – wie aufgrund des Adsorptionsverhaltens erwartet – selektiv bezüglich CO_2 ist.

Die Experimente von Sato et al. [54] zur Trennung von Ethanol und Isopropanol von Wasser zeigen eine geringere Permeabilität des Wassers bei gleichzeitig erhöhter Selektivität als in dieser Arbeit beobachtet. Hier gibt es eine Parallelität zu den Arbeiten von Kasukabe et al. [45].

Da eine ungleich höhere Zahl von Experimenten mit Zeolith Y-Membranen durchgeführt wurde, sind einige der an diesen Membranen beobachteten Permeanzen und Selektivitäten von Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Gemischen dieser beiden Gase in Tabelle 7.10 aufgeführt. Auch hier schwanken die Ergebnisse, allerdings sind die Membranen immer selektiv mit Bezug auf CO_2 .

Quelle	T [K]	Methode	d [μm]	D [m ² /s]	P [mol/Pa·s·m]	P* [mol/Pa·s·m ²]
diese Arbeit	298	siehe Kapitel 7.2	50	$7,1 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
	323			$6,4 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	348			$1,0 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Plant [44]	300	QENS an großen Einkristallen	keine Membran	$6 \cdot 10^{-10}$	-	-
Weh [6]	295	Permeationsmessung an geträgerter Membran	3,5	-	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
Kasukabe [45] ¹	308	Permeationsmessung an geträgerter Membran	0,4-3,8	-	$\sim 1,4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Yin [46]	289	Permeationsmessung an geträgerter Membran	70	-	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Guan [47] ¹	308	Permeationsmessung an geträgerter Membran	16	-	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 7.6: Transportdiffusionskoeffizienten D , Permeabilitäten P und Permeanzen P^* von Kohlenstoffdioxid in Zeolith X aus dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturangaben. In den Artikeln von Weh, Kasukabe, Yin und Guan sind keine Permeabilitäten angegeben, P wurde mit Hilfe der angegebenen Dicken d aus P^* berechnet.

¹ Kasukabe und Guan gehören beziehungsweise gehörten zu derselben Arbeitsgruppe.

Quelle	T [K]	Methode	d [μm]	D [m ² /s]	P [mol/Pa·s·m]	P* [mol/Pa·s·m ²]
diese Arbeit	298	siehe Kapitel 7.2	50	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	323			$2,4 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	348			$3,2 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Weh [6]	295	Permeationsmessung an geträgerter Membran	3,5	-	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Yin [46]	289	Permeationsmessung an geträgerter Membran	70	keine Messwerte angegeben, aber P* ist laut Text höher als jene von N ₂ und CO ₂ , also $>1,8 \cdot 10^{-7}$		
Nicolakis [48]	298	Permeationsmessung an geträgerter Membran	30	-	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Kärger [49]	293	NMR	keine Membran	$D_S = 2 \cdot 10^{-8}$	-	-

Tabelle 7.7: Diffusionskoeffizienten D, Permeabilitäten P und Permeanzen P von Methan in Zeolith X aus dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturangaben. In den Artikeln von Weh, Yin und Nicolakis sind keine Permeabilitäten angegeben, P wurde mit Hilfe der angegebenen Dicken d aus P* berechnet. In „Diffusion in Zeolites“ von Kärger und Ruthven ist ein Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten D_S von Methan angegeben. Bei den geringen Drücken, bei welchen in dieser Arbeit gearbeitet wurde, sollte dieser ungefähr dem Transportdiffusionskoeffizienten D entsprechen.*

Quelle	T [K]	Methode	d [μm]	D [m^2/s]	P [$\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$]	P* [$\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2$]
diese Arbeit	298	siehe Kapitel 7.2	50	$2,3\cdot 10^{-8}$	$7,9\cdot 10^{-11}$	$1,6\cdot 10^{-6}$
	323			$3,1\cdot 10^{-8}$	$6,9\cdot 10^{-11}$	$1,4\cdot 10^{-6}$
	348			$3,7\cdot 10^{-8}$	$6,7\cdot 10^{-11}$	$1,3\cdot 10^{-6}$
Bär [50]	298	PFG-NMR	keine Membran	$D_S = 2\cdot 10^{-9}$	-	-
Weh [6]	295	Permeationsmessung an geträgerter Membran	3,5	-	$1,9\cdot 10^{-13}$	$5,3\cdot 10^{-8}$
Yin [46]	289	Permeationsmessung an geträgerter Membran	70	-	$1,5\cdot 10^{-11}$	$2,1\cdot 10^{-7}$
Guan [47]	308	Permeationsmessung an geträgerter Membran	16	-	$1,1\cdot 10^{-12}$	$7\cdot 10^{-8}$

Tabelle 7.8: Diffusionskoeffizienten D, Permeabilitäten P und Permeanzen P von Stickstoff in Zeolith X aus dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturangaben. In den Artikeln von Weh, Yin und Guan sind keine Permeabilitäten angegeben, P wurde mit Hilfe der angegebenen Dicken d aus P* berechnet. In [50] ist ein Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten D_S von Stickstoff angegeben. Bei den geringen Drücken, bei welchen in dieser Arbeit gearbeitet wurde, sollte dieser ungefähr dem Transportdiffusionskoeffizienten D entsprechen.*

Quelle	T [K]	Methode	d [μm]	D [m^2/s]	P [$\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$]	P* [$\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2$]
diese Arbeit	298	siehe Kapitel 7.2, Permeation	50	$1,9\cdot 10^{-10}$	$4,8\cdot 10^{-9}$	$9,6\cdot 10^{-5}$
		Time-Lag		$1,0\cdot 10^{-10}$	-	-
Sato [51]	348	Permeationsmessung an geträgerter Membran	10	-	$4,6\cdot 10^{-11}$	$4,6\cdot 10^{-6}$
	403				$5,5\cdot 10^{-12}$	$5,5\cdot 10^{-7}$
Parravan [52]	303	NMR	keine Membran	$1,34\cdot 10^{-9}$	-	-
Bourdin [53]	297	thermal frequency response	keine Membran	$7,0\cdot 10^{-10}$	-	-
		PFG-NMR		$1\cdot 10^{-10}$		

Tabelle 7.9: Transportdiffusionskoeffizienten D , Permeabilitäten P und Permeanzen P^* von Wasser in Zeolith X aus dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturangaben. Sato et. al. haben bei höheren Temperaturen und ausschließlich mit Wasser/Ethanol-Gemischen experimentiert, was einen Vergleich schwierig macht. Die Membran war jedoch stark Wasser-selektiv ($\alpha = 300$ bei 348 K), so dass die Permeanz von Wasser mit jener von reinem Wasser vergleichbar sein sollte. Die Permeabilität wurde mit Hilfe der in dem Artikel angegebenen Membrandicke d aus der Permeanz errechnet.

Quelle	T [K]	d [μm]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{H}_2\text{O}/i\text{-Propanol})$
diese Arbeit	298	50	3,7	1,5	27
Weh [6]	295	3,5	0,88	0,65	-
Sato [54]	373	unbekannt	-	-	75-109
	403		-	-	34-52
Kasukabe [45] ¹	308	0,4-3,8	45	-	-
Guan [47] ¹	308	16	36	-	-

Tabelle 7.10: An Zeolith X-Membranen gemessene Gemischtrennfaktoren für die auch in dieser Arbeit verwendeten Gasgemische: Äquimolare Mischungen aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff sowie Kohlenstoffdioxid und Methan, außerdem noch Isopropanol mit einem geringen Anteil Wasser (bei Sato et al. 2 Gew.-% statt 10 wie in dieser Arbeit).

¹ Kasukabe und Guan gehören beziehungsweise gehörten zu derselben Arbeitsgruppe.

Quelle	d [μm]	T [K]	P* [10 ⁻⁷ mol/ Pa·s·m ²]		α (CO ₂ /N ₂)
			CO ₂	N ₂	
Kusakabe [55]	10	303	1,6	0,09	18
		353	3,0	0,25	12
Kusakabe [45]	10	308	15	0,76	19,6
Kusakabe [56]	10	313	13	0,44	30 ¹
Clet [5]	0,7	303	3,4	0,87	4
Hasegawa [57,58]	3	308	8,6	0,45	19
Seike [59]	60	298	5,4	0,27	20
Cheng [60]	4	298	1,5	0,028	54
		373	2,0	0,08	50
Gu [39]	50	323	0,78	0,049	16
		353	0,6	0,15	4
Guillou [61]	10	323	3,48	0,28	12
		343	3,58	0,46	7

Tabelle 7.11: Mit binären CO₂/N₂-Gemischen durchgeführte Experimente an Zeolith Y-Membranen.

¹ Kusakabe et al. haben außerdem Diffusionskoeffizienten D_T angegeben: $D_T(\text{CO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_T(\text{N}_2) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.
Plant et al. haben den Diffusionskoeffizienten D_T von Kohlenstoff in Zeolith Y ebenfalls bestimmt mit $D(\text{CO}_2) = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Die in dieser Arbeit gemessenen, höheren Permeabilitäten lassen sich vermutlich auf drei unterschiedliche Ursachen zurückführen. Zum einen wurden die Experimente in Hannover bei sehr geringen Drücken durchgeführt. Bei der entsprechend geringen Konzentration der adsorbierten Phase auf der Zeolith-Oberfläche diffundieren adsorbierte Moleküle tendenziell schneller (siehe Kapitel 3). Zwar ist der Fluss durch die Membran ein Produkt von Adsorption und Diffusion, jedoch hängt die Konzentration der adsorbierten Phase wieder vom Druck ab, auf den die Permeabilität normiert ist. Somit erhöht sich bei sehr niedrigen Drücken zwangsläufig die Permeabilität.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass in der Membran kleine Risse in dem Dichtmaterial oder nicht-zeolithische Mesoporen in den Kristallen vorhanden sind. Diese würden einerseits die Permeabilität erhöhen und gleichzeitig die Selektivität senken. Da die Defektfreiheit der Zeolith X-Membranen in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnte, ist dies unter Umständen ein weiterer Grund für die Unterschiede zu den Ergebnissen anderer Gruppen. Allerdings kann der Effekt auch nicht zu groß sein, da ansonsten keine derartige Selektivität bezüglich Wasser zu beobachten gewesen wäre.

Schließlich ist zu beachten, dass die verschiedenen Experimente zum Teil in unterschiedlichen Temperaturbereichen stattfanden. Insbesondere die Messungen von Sato et al. [54] zur Entwässerung von Alkoholen fanden bei deutlich höheren Temperaturen statt, was einen Vergleich mit Messungen bei Raumtemperatur schwierig gestaltet. So sinkt die Selektivität der Membran von Sato et al. wie in Tabelle 7.10 angegeben, zwischen 100 °C und 130 °C um den Faktor zwei. Eine weitere Senkung der Temperatur könnte also starke Auswirkungen auf den Trennfaktor haben.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten sind durchweg kleiner als Vergleichsdaten aus der Literatur. Dies entspricht allerdings den Erwartungen, da in der Literatur nur Angaben des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s und des Transportdiffusionskoeffizienten D für eine annähernde Nullbesetzung der Adsorptionsplätze zu finden waren. Trotz der Durchführung der Experimente bei wenigen mbar Druck ist die Besetzung der Adsorptionsplätze in den Zeolithen

endlich (z.B. bei Zeolith X bei 3 mbar und 25 °C et wa 5 CO₂-Moleküle pro „Käfig“ der Kristallstruktur).

Die an der Membran CaA beobachteten Permeabilitäten werden in Tabelle 7.12 mit Literaturdaten verglichen. Der Großteil dieser Daten wurde an Zeolith A-Membranen mit Zeolith A-Kristallen mit Natrium als in die Kristallstruktur integriertem Kation gemessen. Lediglich in der Arbeit von Guan et al. [62] wurde auch mit Membranen experimentiert, bei denen das Natrium – wie in dieser Arbeit – gegen Calcium ausgetauscht wurde. Dementsprechend sind die meisten der gemessenen Permeabilitäten auch deutlich geringer als in dieser Arbeit, da Zeolith A in der Na-Form über kleinere Porenöffnungen verfügt (4 statt 5 Å, siehe Kapitel 2). Hier kommt außerdem noch der Effekt des in dieser Arbeit geringeren Druckes hinzu. Das führt, wie schon bei Zeolith X, zu höheren Permeabilitäten.

Ein Vergleich wird zudem dadurch erschwert, dass die Zeolith A-Schicht in mehreren Fällen keine durchgehende Schicht auf dem Träger bildete. Die Kristalle waren nicht vollständig zusammengewachsen. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass die Permeabilität von Kohlenstoffdioxid, so sie gemessen wurde, bei fast allen Membranen geringer als oder höchstens gleich groß wie jene von Stickstoff ist. Dies ist auch bei den Messungen von Guan et al. [62] der Fall. All dies macht einen direkten Vergleich der Permeabilitäten miteinander fast bedeutungslos. Auch bei einem Vergleich der verschiedenen Experimente anderer Arbeitsgruppen untereinander gehen die Permeabilitäten weit auseinander.

Gleichzeitig wurde immer wieder beobachtet, dass die Membranen trotz dieser Defekte immer noch sehr hohe Selektivitäten für Wasser aus Gemischen mit Alkoholen aufwiesen. Dieser Effekt konnte aufgrund der Probleme mit dem Massenspektrometer in dieser Arbeit nur qualitativ beobachtet werden (siehe Kapitel 7.5).

Quelle	d [μm]	T [K]	P [mol/Pa·s·m]					Bemerkungen
			CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	
diese Arbeit	25	303	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	-
Guan [62]	3	308	$9 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-14}$	-	-	Zeolith CaA
			$3 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-15}$	-	-	Zeolith NaA
Li [63]	5	293	-	-	$1,5 \cdot 10^{-13}$	-	-	Zeolith NaA
Okamoto [64]	30	308	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$9,1 \cdot 10^{-10}$	keine Angaben zum Fluss, aber $\alpha > 10.000$	Zeolith NaA
Huang [65]	7	298	-	-	$1,6 \cdot 10^{-12}$	--	-	Zeolith NaA
Aoki [66]	2	308	$2 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-13}$	-	Zeolith NaA

Tabelle 7.12: Vergleich der an der Membran CaA gemessenen Permeabilitäten mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen

8 Beschädigung der Zeolith X-Membranen während der Regeneration

Während der Experimente wurden Beschädigungen der Membranen beobachtet. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Aufklärung der Ursachen dieser Beschädigungen.

8.1 Veränderung der Permeabilitäten und Selektivitäten während der Permeationsexperimente

Während der Permeationsexperimente wurde die Membran NaX1 in regelmäßigen Abständen Wasserdampf ausgesetzt und anschließend bei Drücken unterhalb von 10^{-6} mbar einen Tag lang auf 150 °C erhitzt, um sie zu regenerieren. Dabei ist aufgefallen, dass die Permeabilitäten nach jeder Regeneration zunahm, die Selektivität bezüglich Kohlendioxid gegenüber Methan und Stickstoff jedoch abnahm. Bei Membran NaX2 wurde daher bis zum Abschluss der in Kapitel 7 gezeigten Messungen auf diese Regenerationen verzichtet. Die Entwicklung wurde dann systematisch durch wiederholtes Regenerieren und stichprobenartige Messung der Flüsse von Kohlendioxid, Methan und Stickstoff bei einem Eingangsdruck p_1 von etwa 6 mbar beobachtet. Das Ergebnis wird in Abbildung 8.1 gezeigt. Wie man sieht, hat die Permeabilität am Ende zwar zugenommen, das Verhältnis der Flüsse der Gase zueinander hat sich aber deutlich dem für eine Knudsenströmung durch kleine Löcher zu erwartenden Wert angenähert (Proportionalität zur inversen Wurzel der Molekülmassen). Im Anschluss wurden noch die Massenspektren von äquimolaren Gasgemischen aus Kohlendioxid und Methan beziehungsweise Stickstoff aufgenommen. Diese sind in Abbildung 8.2 und Tabelle 8.1 zu sehen. Vergleicht man die resultierenden Trennfaktoren mit jenen in Kapitel 7.3, so hat auch hier die

Selektivität bezüglich Kohlenstoffdioxid abgenommen. Anders verhält es sich mit einem 1:3 Gemisch von Wasser- und Isopropanoldampf (siehe Abbildung 8.3 und Tabelle 8.1). Hier haben im Vergleich mit der Messung in Kapitel 7.3 sowohl Permeabilität als auch Selektivität bezüglich Wasser zugenommen.

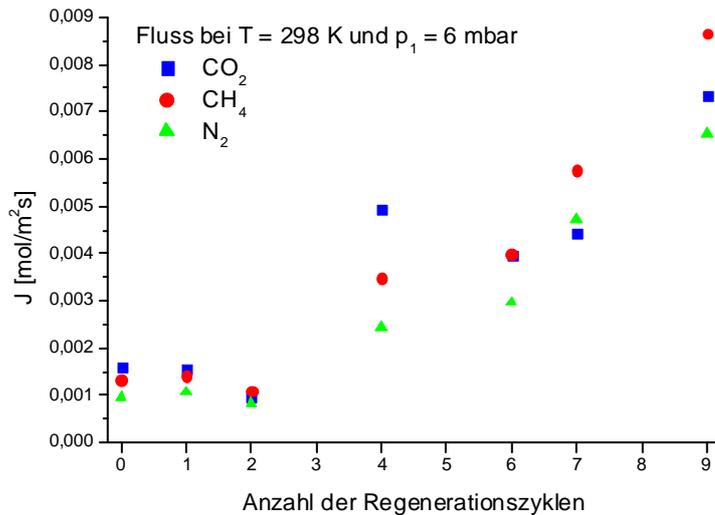


Abbildung 8.1: Auswirkung der Regenerierungsversuche auf die Flüsse durch Membran NaX2. Die ersten beiden hatten keinen großen Effekt, danach sind die Flüsse jedoch beständig gestiegen, und bis auf einen vermutlichen Messfehler nach dem 4. Zyklus war die Selektivität bezüglich CO₂ deutlich geringer als zu Beginn der Experimente.

Gasgemisch Verhältnis der Partialdrücke	P _{Beginn} [mol/Pa·s·m]	P _{Ende} [mol/Pa·s·m]	α _{Beginn} bzgl. CO ₂ oder H ₂ O	α _{Ende} bzgl. CO ₂ oder H ₂ O
CO ₂ :CH ₄ 50:50	1,18·10 ⁻¹⁰	5,47743E-10	1,5	0,7
H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ 10:45:45	1,77·10 ⁻⁹	1,18194E-9	0,9	0,4
CO ₂ :N ₂ 50:50	1,11·10 ⁻¹⁰	4,10339E-10	3,7	2,5
H ₂ O:CO ₂ :N ₂ 10:45:45	1,71·10 ⁻⁹	9,83595E-10	3,9	1,8
H ₂ O:i-C ₃ H ₇ OH 55:150	8,08·10 ⁻¹¹	6,30976E-10	8	19

Tabelle 8.1: Vergleich der Permeabilitäten und Trennfaktoren zu Beginn der Experimente und nach mehrfachem Befeuchten und Trocknen der Membran. Die Bestimmung von α verlief analog zu Kapitel 7.3.

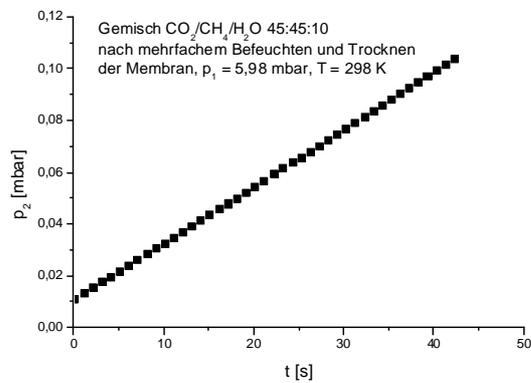
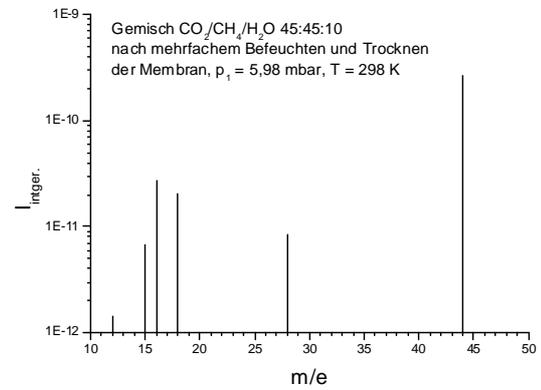
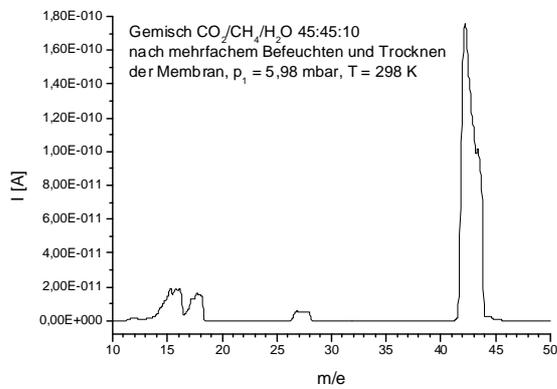
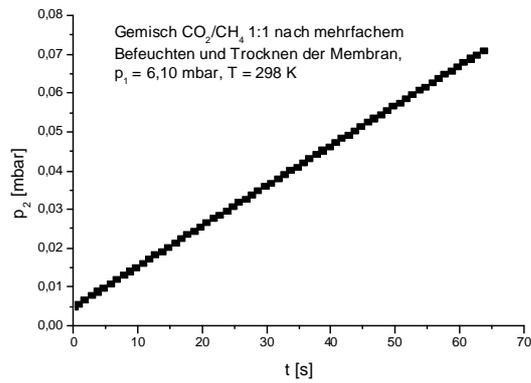
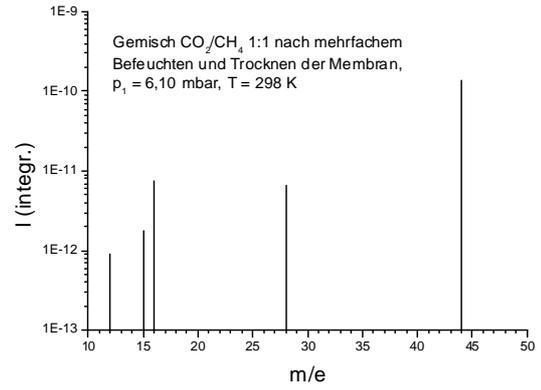
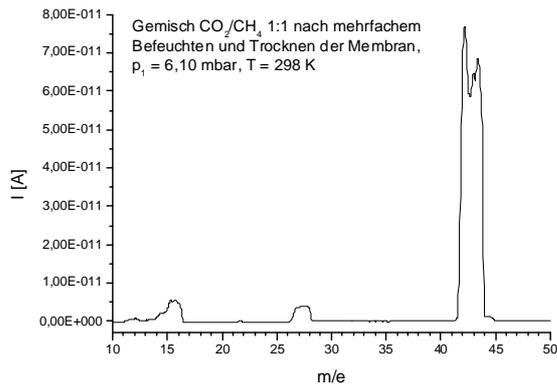


Abbildung 8.2a: Massenspektrum und Druckanstieg in der Messzelle für ein 1:1 Gemisch $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ und einem Gemisch mit 10% Wasseranteil.

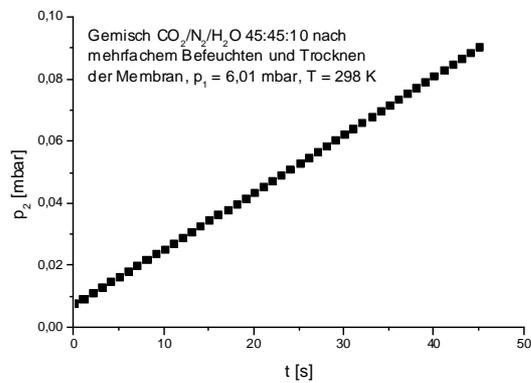
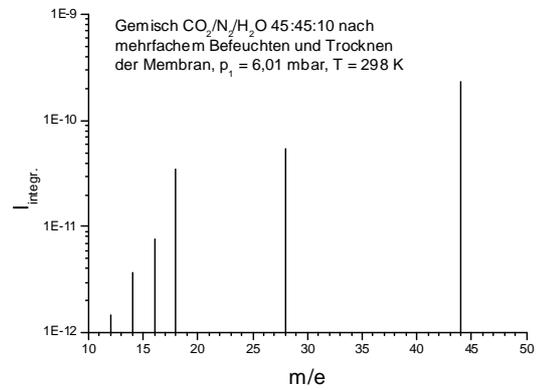
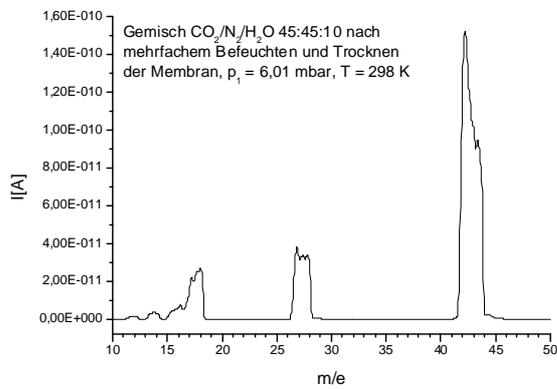
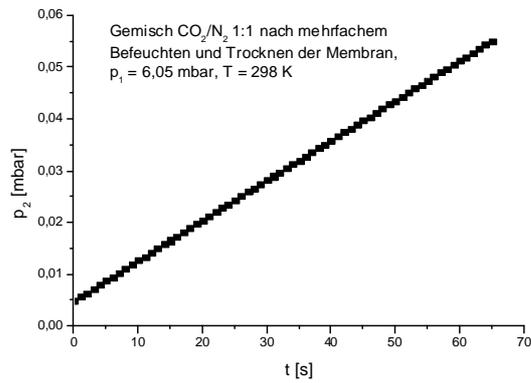
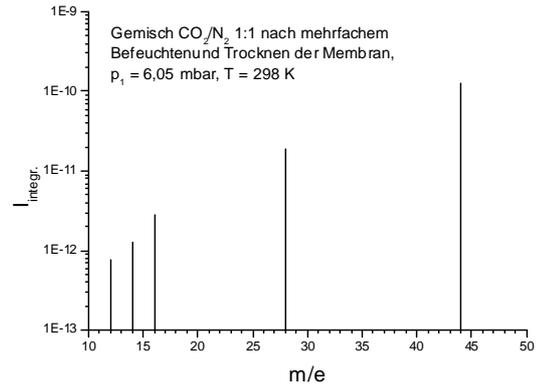
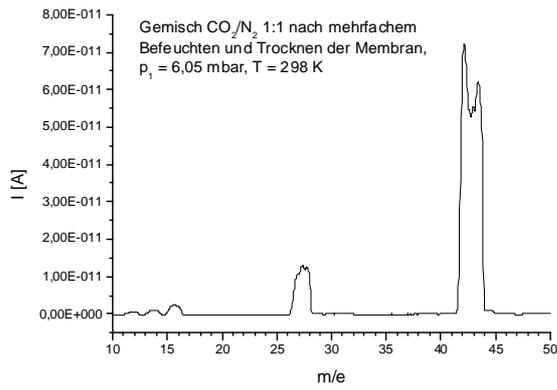


Abbildung 8.2b: Massenspektrum und Druckanstieg in der Messzelle für ein 1:1 Gemisch $\text{CO}_2:\text{N}_2$ und einem Gemisch mit 10% Wasseranteil.

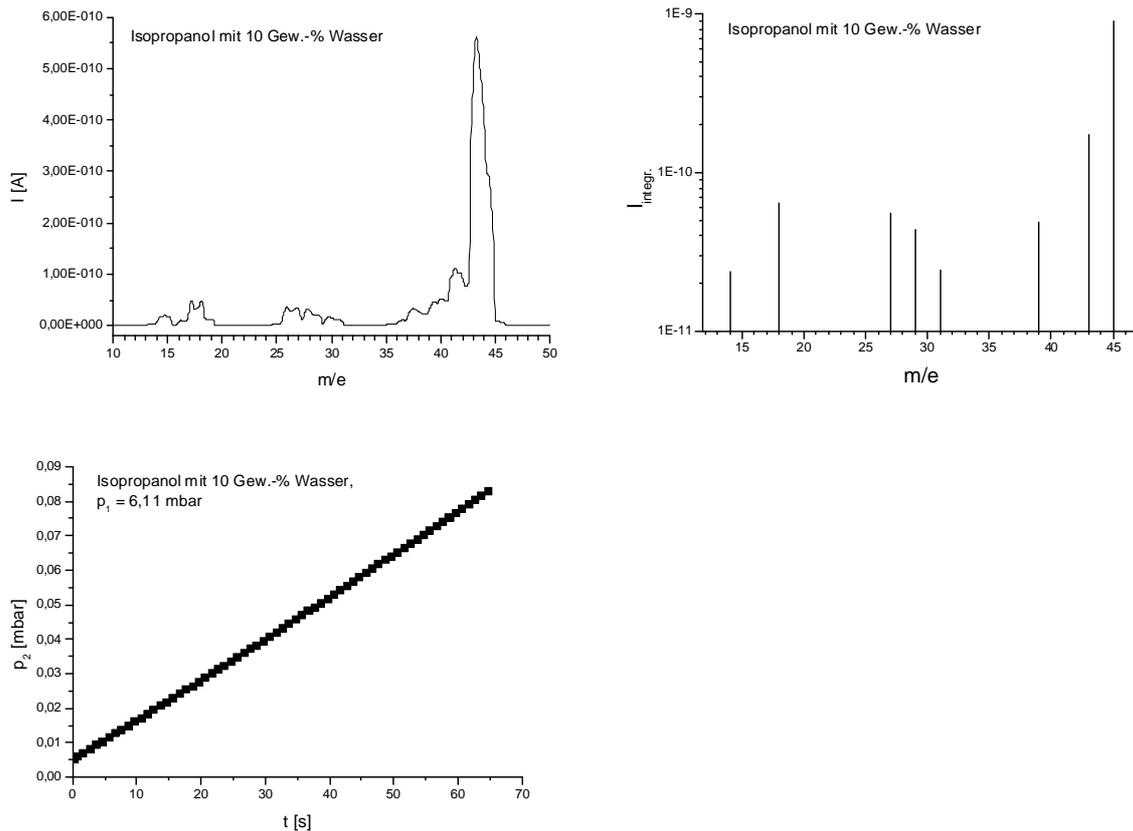


Abbildung 8.3: Massenspektrum und Druckanstieg in der Messzelle für ein 1:3 Gemisch Wasser:Isopropanol.

Die Beobachtungen deuten auf Beschädigungen der Membran bei der Regeneration hin. Es entstehen kleine Defekte zwischen eingebetteten Kristallen und Epoxidharz, durch welche eine Knudsenströmung auftritt. Je mehr diese Defekte dominieren, desto ähnlicher wird das Trennverhalten der Membran einem nicht mit den Gasen wechselwirkenden Medium, in dem durch kleine Spalten und Löcher eine Knudsenströmung auftritt. Ein ähnlicher zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten und Selektivitäten wurde für schwach an der Zeolith-Oberfläche adsorbierte Gase auch von anderen Gruppen beobachtet [67,68,69].

Das Verhalten des Wasser/Isopropanol-Gemisches scheint dem auf den ersten Blick zu widersprechen. Allerdings ist es möglich, dass solche kleinen Defekte durch Porenkondensation der Dämpfe blockiert werden [70], so dass der selektive Fluss durch die Kristalle dominant bleibt. Gase wie CO_2 , N_2 und CH_4 kondensieren bei Raumtemperatur auch nicht in Mesoporen, weshalb dieser Effekt, der kleine Defekte überdeckt, hier nicht auftritt. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen anderer

Gruppen, nach denen hydrophile Zeolith X- und Zeolith A-Membranen für die Trennung von kondensierbaren Dämpfen, vor allem von Alkohol/Wasser-Gemischen, sehr lange Zeit ohne merkliche Beschädigungen eingesetzt werden konnten [3,54,71,72].

8.2 Auswirkungen adsorbierten Wassers auf die thermische Ausdehnung von Zeolith A und X

Um die Ursache für diese kurze Lebensdauer von Zeolith X- und auch Zeolith A-Membranen zu finden, wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Manfred Noak vom Leibniz Institut für Katalyse an der Universität Rostock das Verhalten dieser Zeolith-Typen bei Erhitzung und Abkühlung in Gegenwart von Wasserdampf untersucht. Da aus der Literatur bekannt ist, dass bei es bei der Trocknung pulverförmiger Proben von Zeolith A [73], Zeolith X [74] und MFI [75] zu extrem großen, unregelmäßigen Veränderungen der Einheitszellen kommen kann, wurden feuchte Zeolith A-, Zeolith X- und MFI-Pulver in einem in-situ-Röntgendiffraktometer langsam erhitzt und in regelmäßigen Abständen Diffraktogramme des Pulvers aufgenommen.

Hierfür wurden die Zeolith-Proben direkt aus der Synthese ohne vorherige Trocknung in eine Bühler-XRD-Kammer gegeben, welche das Aufheizen im Diffraktometer ermöglicht. Die Kristallpulver wurden unter einem N₂-Strom um 2 °C pro Minute erhitzt. Alle 50 °C wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Die Aufnahme der Diffraktogramme war sehr zeitaufwändig, da zu diesem Zweck der zu untersuchende Winkel langsam mit einem Szintillationszähler abgefahren werden musste. Die Experimente wurden daher auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt: Einmal wurde bei jeder Messung der volle Winkelbereich von 10° bis 50° abgedeckt, zum anderen wurde ein für den jeweiligen Zeolith spezifischer Bereich von nur 10° ausgewählt. Bei den langen Messungen über den gesamten Winkelbereich dauerte die Aufnahme eines Diffraktogrammes 133 Minuten, bei den kurzen Messungen über den reduzierten Winkelbereich nur 33 Minuten.

Aus den Diffraktogrammen konnte mit Hilfe des Programms WinxPow und der Datenbank der Pulverdiffraktogramme des International Center of Diffraction Data die Größe der Einheitszellen errechnet werden. Diese Größe wurde dann mit einer von dem Programm Powder Cell durchgeführten Rietveld-Verfeinerung präzisiert, um die Gitterkonstante zu erhalten. Aus der Änderung der Gitterkonstanten l mit der Temperatur T ergibt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient α zu

$$\alpha = \Delta l / l_0 \Delta T \quad (8.1)$$

Um einen Vergleich mit wasserfreien Kristallen zu ermöglichen, wurden die Pulver nach dem Erhitzen auf 420 °C mit der gleichen Rate abgekühlt und dabei ebenfalls alle 50 °C ein Diffraktogramm des jetzt getrockneten Pulvers aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.4 zu sehen.

Die Desorption des adsorbierten Wassers wirkte sich bei Zeolith A und X stark auf die Größe der Einheitszellen der Kristalle aus. Überraschend ist, dass Zeolith A im feuchten Ausgangszustand infolge der Wasserdesorption bis etwa 100 °C stark schrumpft und sich dann bis 150 °C stark ausdehnt. Zeolith X hingegen dehnt sich bis ungefähr 180 °C nur stark aus. Im trockenen Zustand ist die rein thermische Ausdehnung bei beiden Zeolithen um Größenordnungen geringer. Die überraschend große Änderungen der Gitterkonstanten beziehungsweise des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur ist daher kein thermischer Effekt. Er muss auf die Desorption des Wassers zurückzuführen sein.

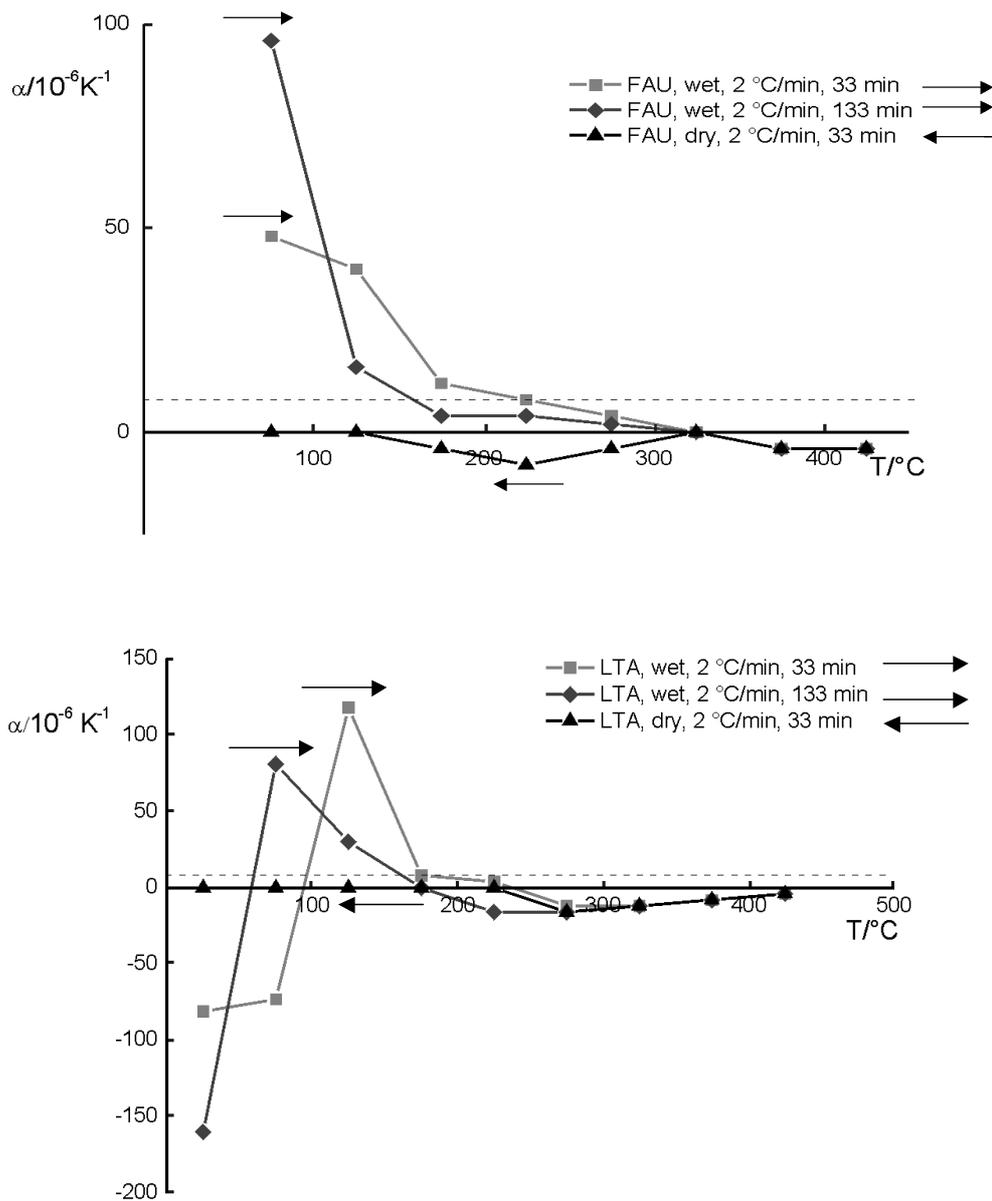


Abbildung 8.4: Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α bei der Erwärmung feuchter Zeolith X (oben) und Zeolith A (unten). Nach Erwärmung auf 420 °C wurden die jetzt wasserfreien Kristallite mit der gleichen Rate wieder abgekühlt und ebenfalls Diffraktogramme aufgenommen. Diese Abbildung wurde bereits veröffentlicht, J. Caro, D. Albrecht, M. Noack, *Separation and Purification Technology* 66 (2009), 143-147.

Übertragen auf die in Material mit deutlich geringerer Permeabilität eingebetteten Zeolith-Einkristalle, welche in dieser Arbeit als Membran verwendet wurden, ergeben sich aus diesem Ergebnis klare Konsequenzen: Die Arbeitsschritte zum Freilegen der eingebetteten Kristalle beinhalteten bei allen verwendeten Einbettungsmethoden den Kontakt der Kristalloberflächen mit flüssigem Wasser, welches auch beim Trocknen

im Trockenschrank unter normaler Atmosphäre bei nicht mehr als 120 °C (das Maximum, bei dem gearbeitet wurde) nicht von den hydrophilen Kristallen desorbiert. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die Kristalle beim Einbau der Membran in die Vakuumapparatur mit Wasser nahezu gesättigt waren. Bei der anfänglichen Aktivierung der Membran in der Apparatur wurde diese aber immer für mindestens 24 Stunden im Hochvakuum auf 120 °C bis 180 °C erhitzt. In Anbetracht der mit dem XRD beobachteten, extrem hohen Ausdehnungskoeffizienten der feuchten Kristalle kann es dabei zu kleinen Rissen oder Brüchen zwischen den Kristallen und dem umgebenden Dichtungsmaterial gekommen sein. Die Membranen NaX1, NaX2 und CaA1 wurden zwecks Aktivierung dagegen nur bei Raumtemperatur mehrere Tage auf einen Druck von unter 10^{-6} mbar evakuiert. Und tatsächlich waren es diese drei Membranen, die dann im Permeationsexperiment auch eine Selektivität bezüglich polarer Gase zeigten. Dass NaX1 und NaX2 dann beim Erhitzen im befeuchteten Zustand beschädigt wurden, deckt sich ebenfalls mit dieser Interpretation der Beobachtungen.

Die meisten Zeolithmembranen werden als durchgehende, polykristalline Schicht direkt auf einem porösen Träger aufgewachsen. Auch in diesem Fall kann eine sich während des Trocknens drastisch verändernde Ausdehnung der Kristalle zu Beschädigungen der Membran führen. Es können sich Risse zwischen Trägermaterial und Kristallschicht bilden und aufgrund der dadurch auftretenden Spannungen auch Defekte innerhalb der Kristallschicht.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Diffusion von Gasen durch Zeolithmembranen. Ziel der Arbeit war es, Membranen der Zeolithe A und X so zu präparieren, dass der Stofftransport durch diese Membranen in guter Näherung ausschließlich durch die Zeolith-Kristalle erfolgt. Hierzu wurden große Einkristalle der Typen Zeolith A und X synthetisiert und im Falle der Zeolith A die Na^+ -Ionen des Kristallgitters gegen Ca^{2+} ausgetauscht. Die würfelförmigen Zeolith A-Kristalle wiesen eine Kantenlänge von etwa 35-40 μm auf. Die Zeolith X-Kristalle bildeten Oktaeder mit abgeflachten Ecken, deren Diagonale etwa 75-95 μm maß. Die Identität der Kristalle als Zeolith A und X wurde durch Röntgendiffraktometrie bestätigt.

Diese Kristalle wurden in ein Material eingebettet, in dem die Permeabilitäten der zu untersuchenden Gase sehr viel geringer sind als im Zeolith. Experimente mit aufgedampften, anorganischen Schichten, Kunstkautschuk und Acryllack als Dichtmaterial für eine geträgerte Membran mit porösen Korund-Scheiben als Trägern waren mit unüberwindlichen Problemen behaftet. Die anorganischen Schichten waren sehr spröde und nicht ausreichend gasundurchlässig. Das notwendige Freilegen der Stirnflächen der Zeolith-Kristalle vom Dichtmaterial stellte sich als praktisch unmöglich heraus, da alle diese geträgerten Membranen geringe Änderungen in der Dicke von Träger und Membranschicht aufwiesen. Die Membranen wurden schließlich als frei tragende, lediglich 1 mm durchmessende Scheiben aus Epoxidharz realisiert, die mit Hilfe eines Präzisionsschleifgerätes so dünn geschliffen wurden, dass die darin eingebetteten Kristalle an Ober- und Unterseite freilagen.

Diese Membranen wurden in eine speziell hierfür entwickelte Permeationsapparatur eingebaut. In dieser konnten in einem Aktivierungsschritt im Vakuum bei einem Druck von weniger als 10^{-6} mbar und Temperaturen bis 180 $^{\circ}\text{C}$ in den Porensystemen der Zeolith-Kristalle adsorbierte Fremdmoleküle entfernt werden. Nach der Aktivierung der Membran wurden Permeationsmessungen durchgeführt.

Hierzu wurde an die Feedseite der Membran ein Reinstgas oder ein Gasgemisch mit einem Druck von wenigen mbar angelegt, während auf der Permeatseite ein Druck von weniger als 10^{-6} mbar herrschte. Da die Permeatseite der Messzelle mit einem Ventil verschlossen war, konnte aus dem folgenden Druckanstieg der Fluss durch die Membran berechnet werden.

Die Aktivierung der Membranen gestaltete sich lange Zeit schwierig. Sie gelang schließlich, indem die Membran erst mit Wasser in Kontakt gebracht und anschließend einen Tag lang evakuiert wurde. Vermutlich hat das Wasser die zuvor an den stark hydrophilen Zeolith-Kristallen adsorbierten Fremdmoleküle verdrängt und ist dann selbst bei niedrigem Druck desorbiert. Auf diese Weise konnten Permeationsmessungen an zwei Zeolith X-Membranen und einer Zeolith A-Membran durchgeführt werden.

Aufgrund des sehr viel größeren Volumens der Feedseite und des geringen Gasflusses war der durch den Fluss durch die Membran bedingte Druckverlust vernachlässigbar gering und mit dem angeschlossenen Druckmessgerät nicht messbar. Der Druck auf der Permeatseite stieg während der gesamten Messdauer nie höher als auf ein Zehntel des Drucks auf der Feedseite. Somit herrschten quasistationäre Bedingungen, was zusammen mit dem geringen Arbeitsdruck eine relativ einfache Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus dem Fluss und der Konzentration der adsorbierten Phase an der Membranoberseite ermöglichte. Letztere wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig an Zeolith X für CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2O und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ gemessen.

An einer Zeolith X-Membran wurden auf diese Weise die Permeabilitäten und Transportdiffusionskoeffizienten von CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2O und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ bestimmt. An einer Zeolith A-Membran konnten nur die Permeabilitäten von CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen werden, bevor sie irreversibel beschädigt wurde. Vermutlich durch Adsorption eines unbekanntes Stoffes, der nicht mehr desorbiert werden konnte, sanken die Permeabilitäten der Zeolith A-Membran außer für Wasser unterhalb der Messempfindlichkeit der Apparatur. Bei den anschließenden Regenerationsversuchen bei Temperaturen bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ kam es zur Bildung von Defekten in der Membran. Mit einem in die Permeationsapparatur integrierten

Quadropolmassenspektrometer konnte an der Zeolith X-Membran zudem die Zusammensetzung des Permeates von Gasgemischen bestimmt werden. Es wurde beobachtet, dass bei äquimolaren CO₂/CH₄-Gemischen eine schwache Selektivität von CO₂ ($\alpha = 1,2$) und bei binären CO₂/N₂-Gemischen eine mittlere Selektivität von CO₂ ($\alpha = 3,8$) vorhanden ist. Außerdem waren beide Membranen wie erwartet stark Wasser-selektiv.

Bei den Zeolith X-Membranen zeigte sich, dass diese nach mehrfacher Regeneration durch Kontakt mit Wasserdampf und anschließendem Erhitzen beschädigt wurden. Die Permeabilitäten der einzelnen Gase glichen sich den für eine Knudsen-Strömung durch kleine, nicht adsorbierende Poren zu erwartenden Verhältnissen an, und die Selektivität von Kohlenstoffdioxid sank. Bemerkenswert ist, dass die hohe Selektivität von Wasser hiervon nicht betroffen war. Vermutlich kondensiert Wasser in den Defektporen aus und blockiert diese somit für die anderen Stoffe, was den Effekt erklären würde.

Um die Beschädigung der Zeolith X-Membran zu erklären, welche auch andere Forschungsgruppen berichteten, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. M. Noack vom Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock die thermische Ausdehnung von Zeolith A und X im trockenen und befeuchteten Zustand untersucht. Hierzu wurde kristallines Pulver beider Zeolith-Typen im feuchten Zustand in einem dafür geeigneten Röntgendiffraktometer erhitzt und anschließend im dehydratisierten Zustand wieder abgekühlt. Während dessen wurden regelmäßig Diffraktogramme aufgenommen, aus denen die Ausdehnung der Einheitszelle der Kristalle berechnet wurde. Dabei wurde beobachtet, dass die Größe der Einheitszelle durch Entwässern starken Schwankungen ausgesetzt ist. Im Vergleich hierzu ist die Änderung der Einheitszelle durch reine thermische Effekte vernachlässigbar. Diese starken Änderungen der Einheitszelle durch Wasseraufnahme und -abgabe sollte über kurz oder lang zu Defekten in der Membran führen, was die beobachteten Schäden erklärt.

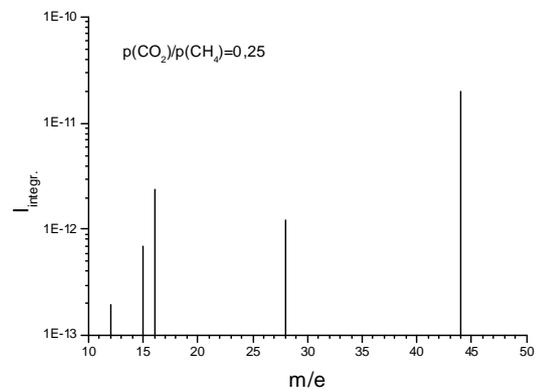
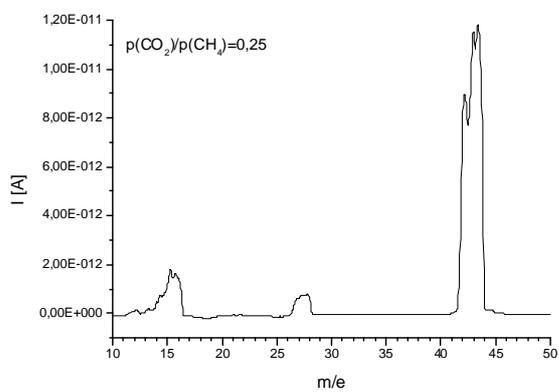
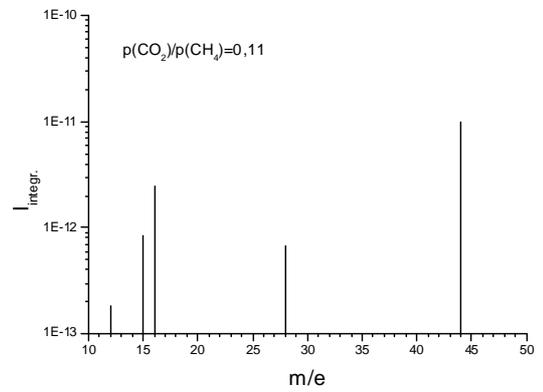
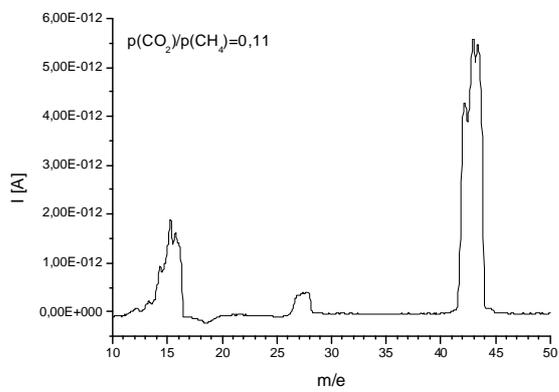
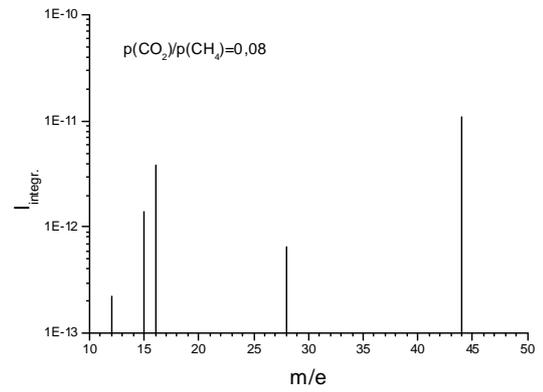
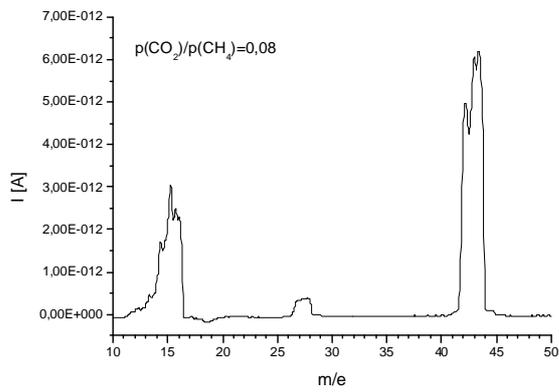
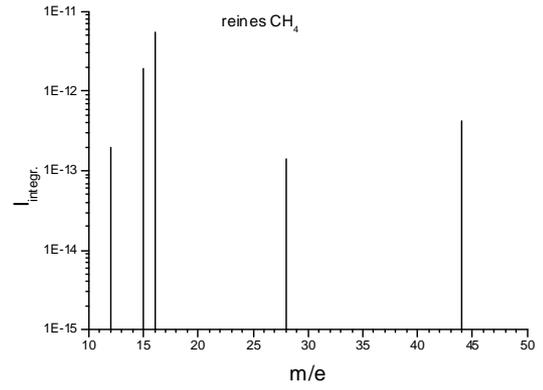
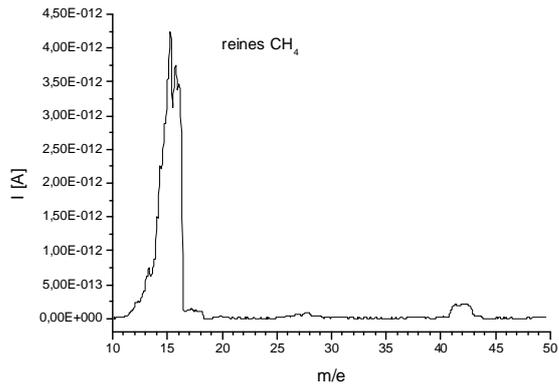
10 Anhang

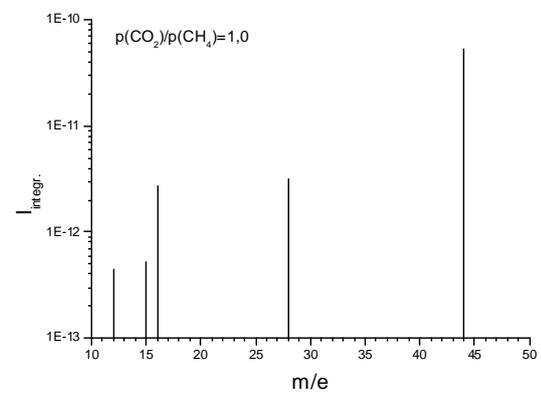
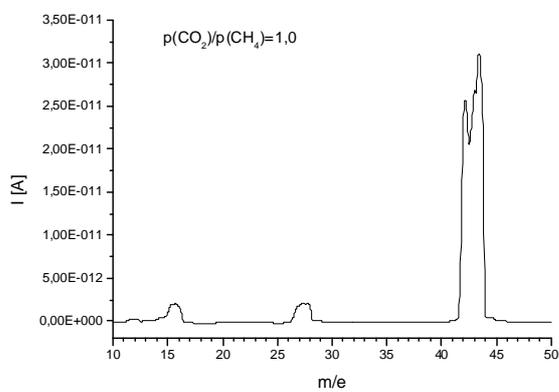
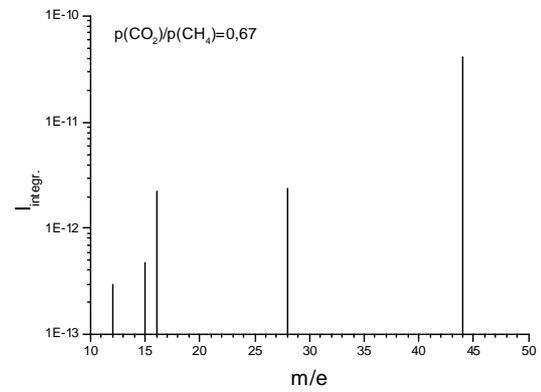
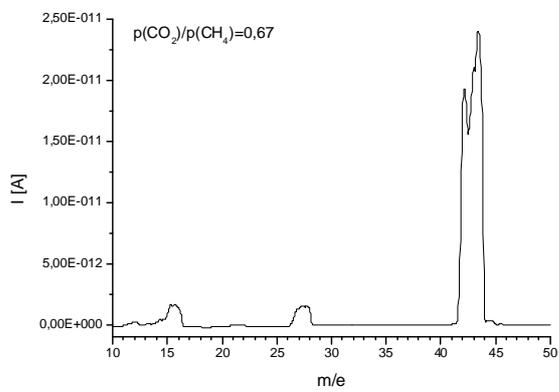
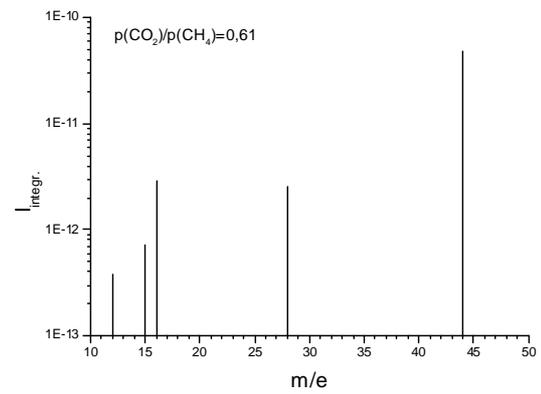
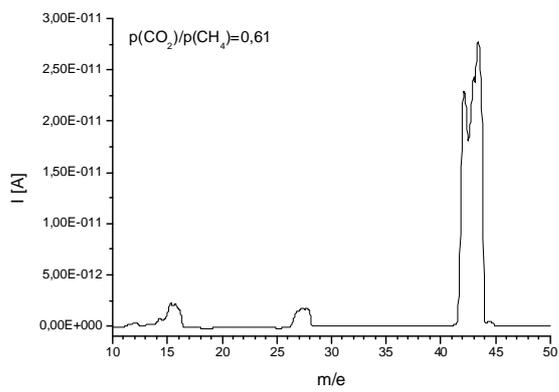
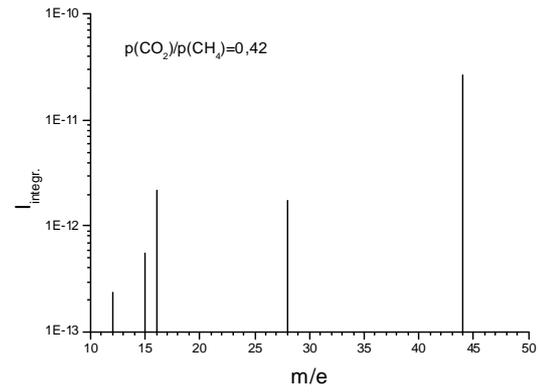
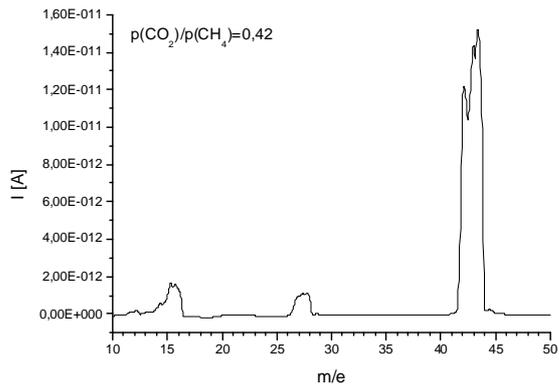
10.1 Massenspektren

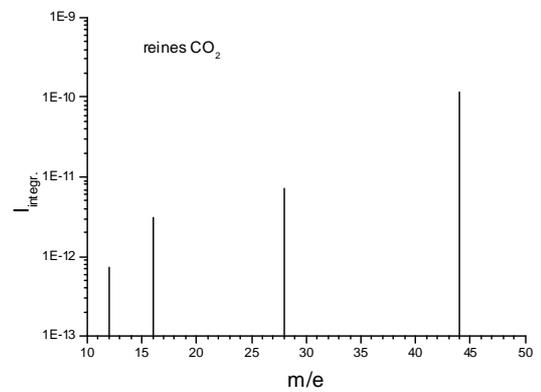
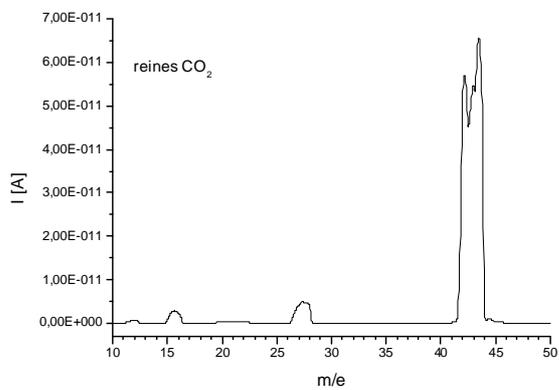
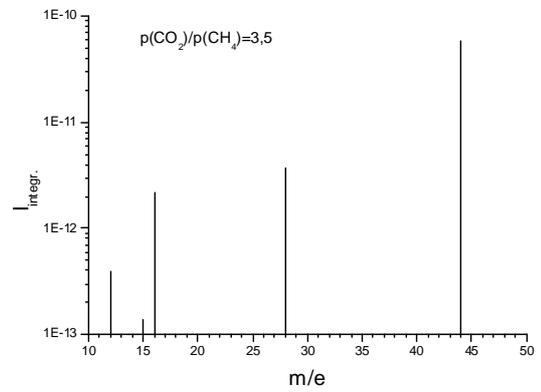
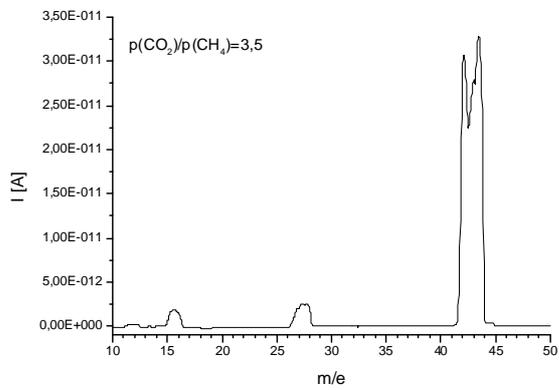
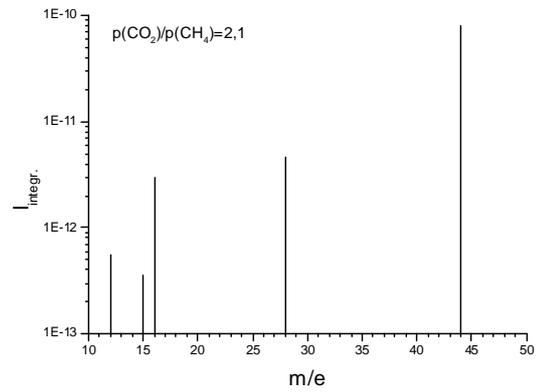
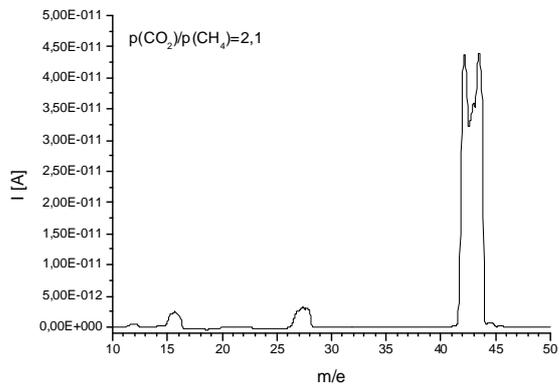
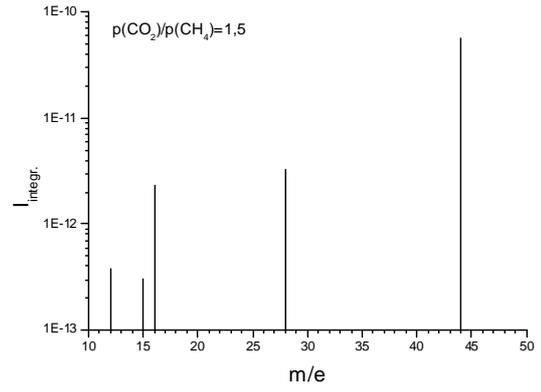
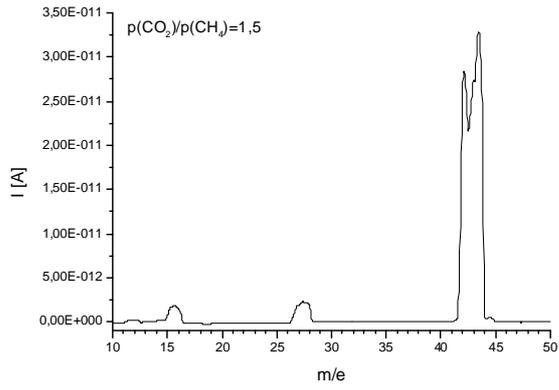
Im Folgenden finden sich die verschiedenen, während der Experimente aufgenommenen Massenspektren. Es werden sowohl die unmittelbar gemessenen, analogen Spektren als auch die daraus abgeleiteten, integrierten Spektren gezeigt.

Eichspektren für Kohlenstoffdioxid/Methan-Gemische

Diese Spektren wurden aufgenommen, indem das jeweilige Gasgemisch bei einem Eingangsdruck von $p_1=6$ mbar durch die Membran geflossen und dann direkt durch das geöffnete Ventil V3 an dem Quadrupolmassenspektrometer vorbei abgepumpt wurde. Die Temperatur betrug 30 °C. Bei den Spektren ist das jeweilige theoretische Mischungsverhältnis nach Fluss durch den porösen Siliciumwafer mit angegeben.

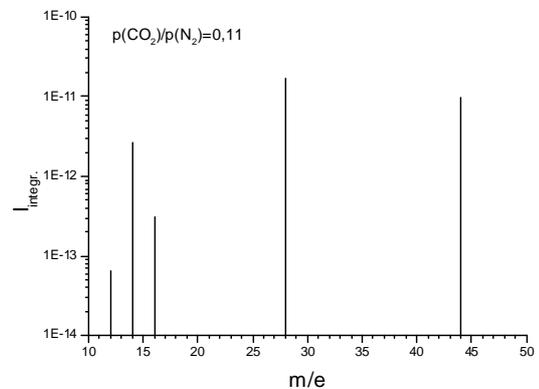
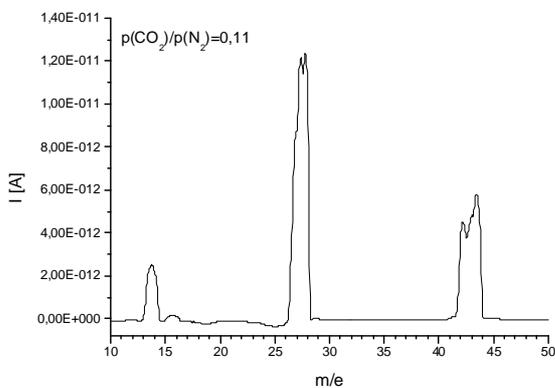
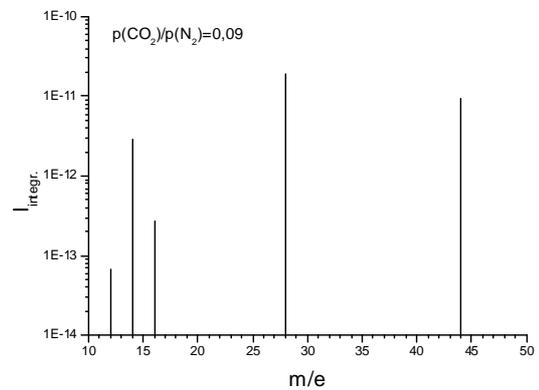
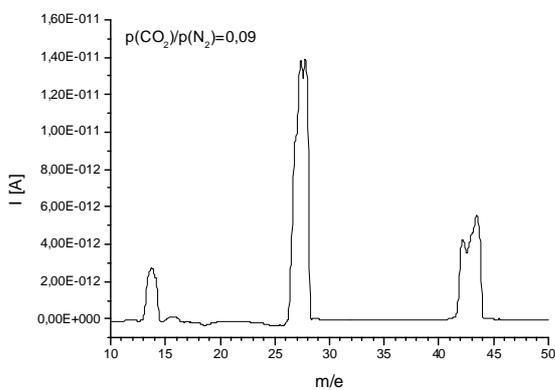
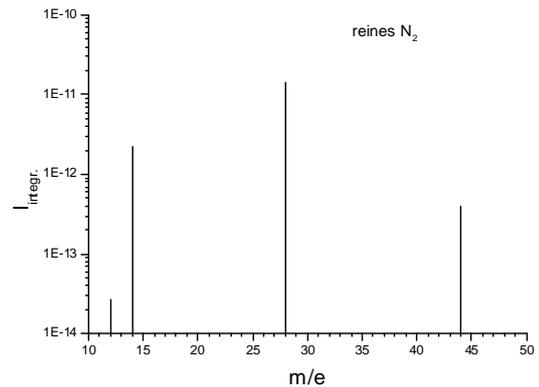
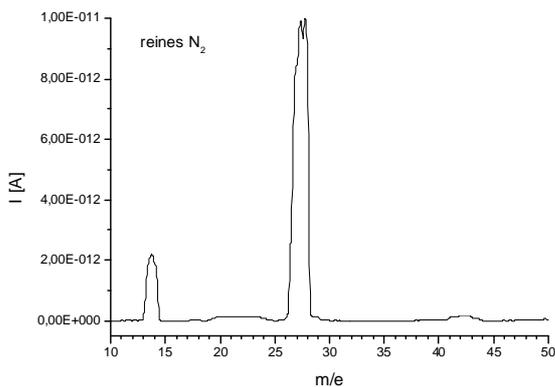


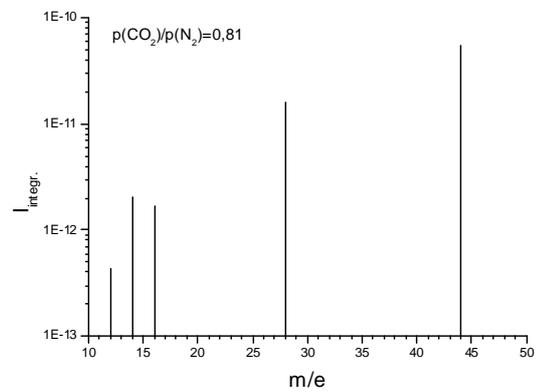
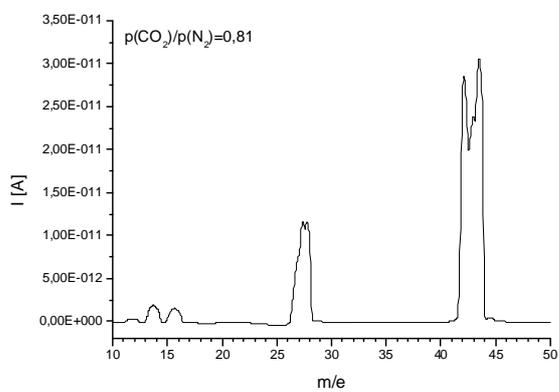
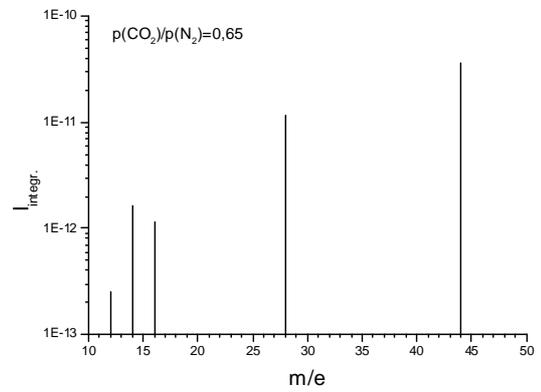
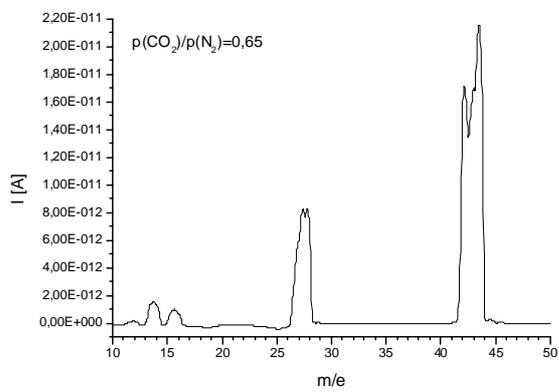
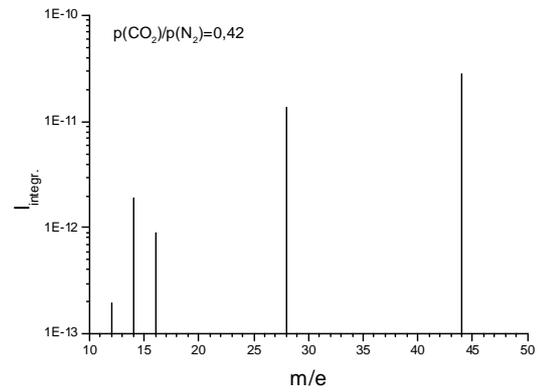
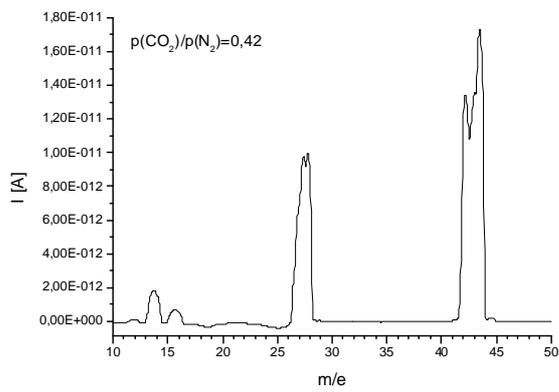
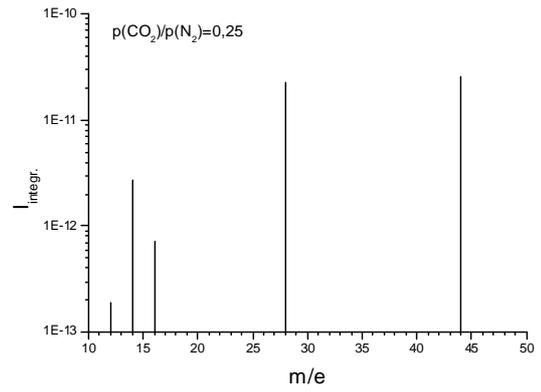
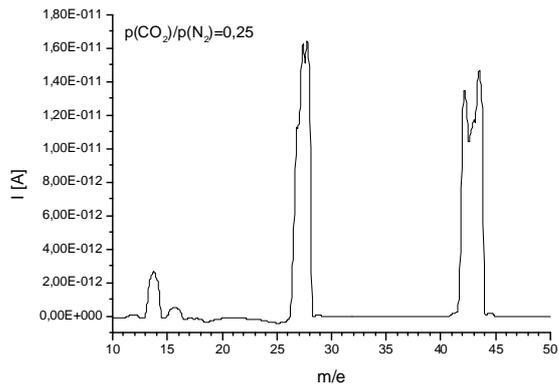


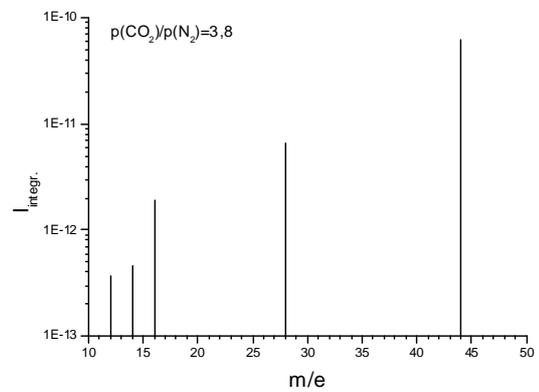
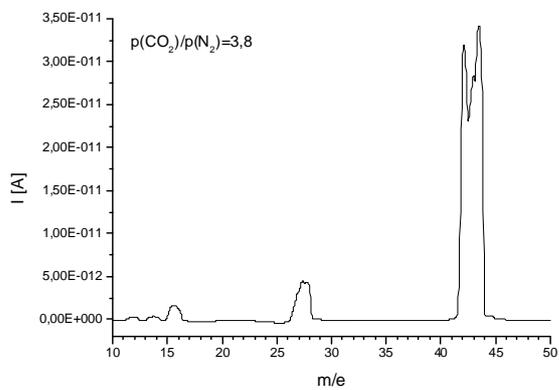
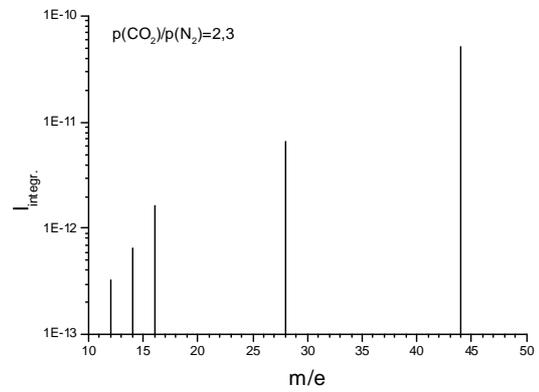
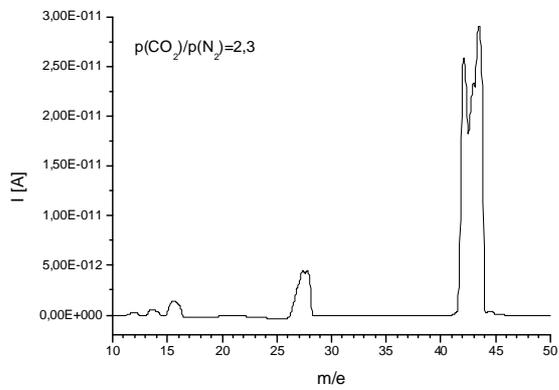
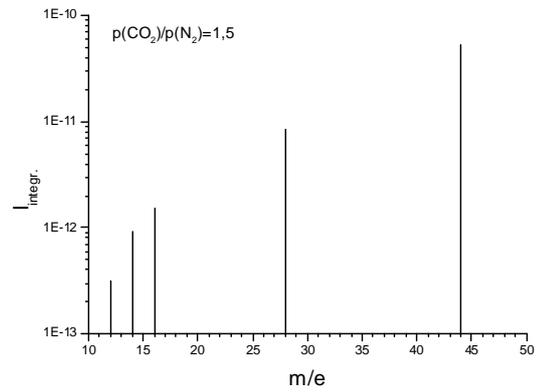
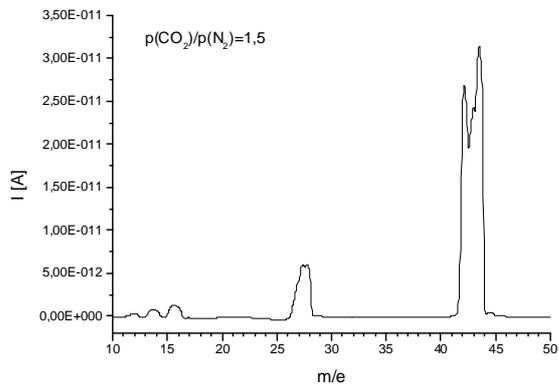
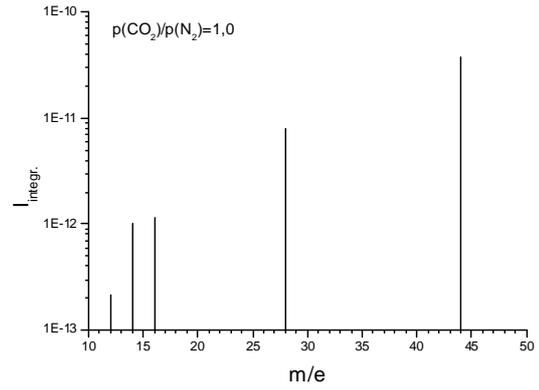
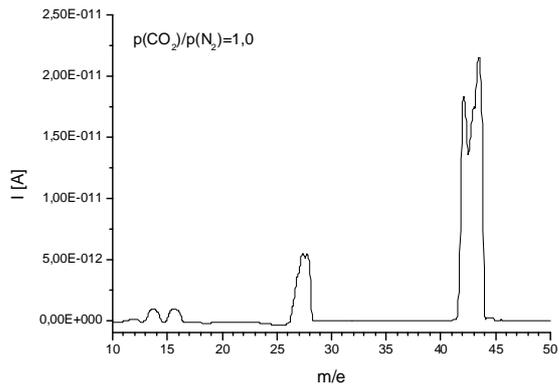


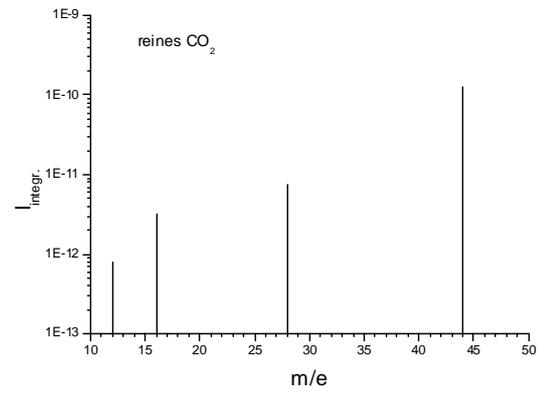
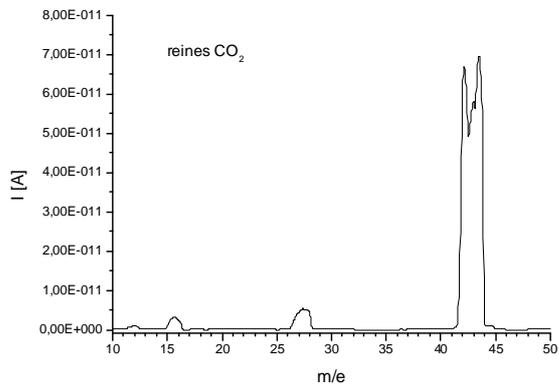
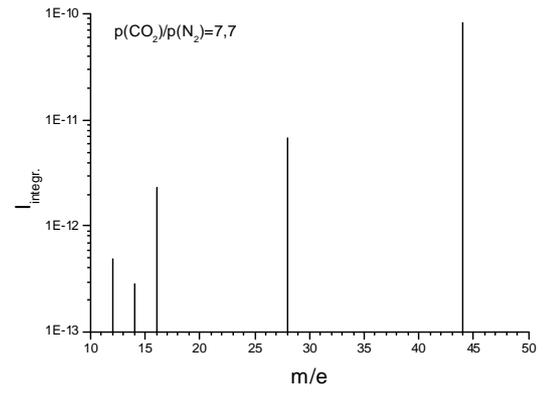
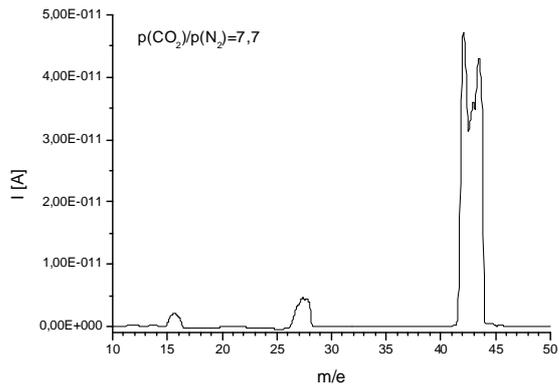
Eichspektren für Kohlenstoffdioxid/Stickstoff-Gemische

Diese Spektren wurden aufgenommen, indem das jeweilige Gasmisch bei einem Eingangsdruck von $p_1=6$ mbar durch die Membran floss und dann direkt durch das geöffnete Ventil V3 an dem Quadrupolmassenspektrometer vorbei abgepumpt wurde. Die Temperatur betrug $30\text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Spektre n ist das jeweilige theoretische Mischungsverhältnis nach Fluss durch den porösen Siliciumwafer mit angegeben.



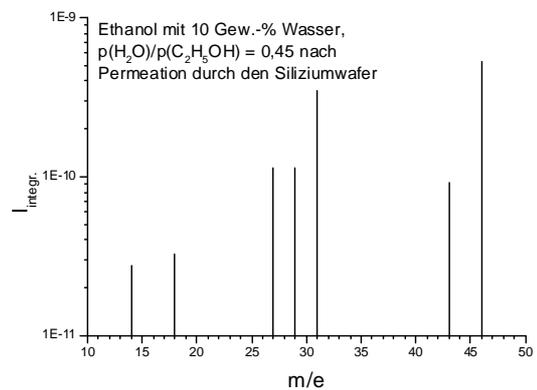
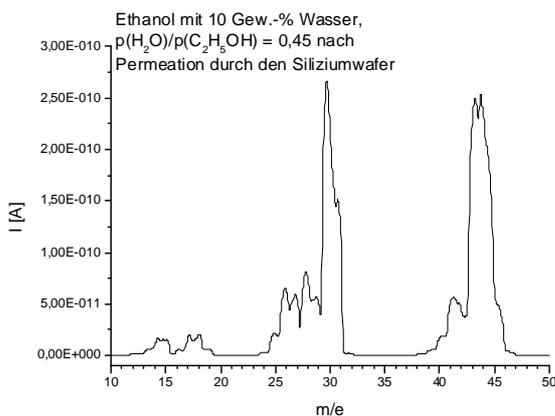
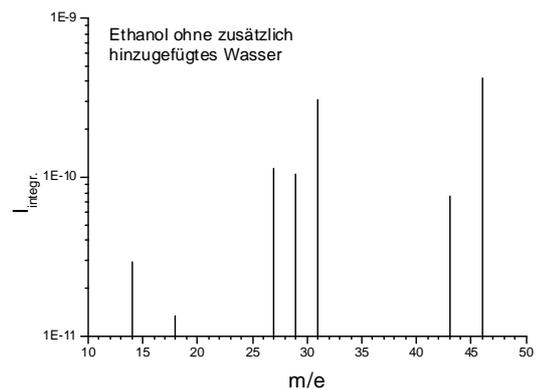
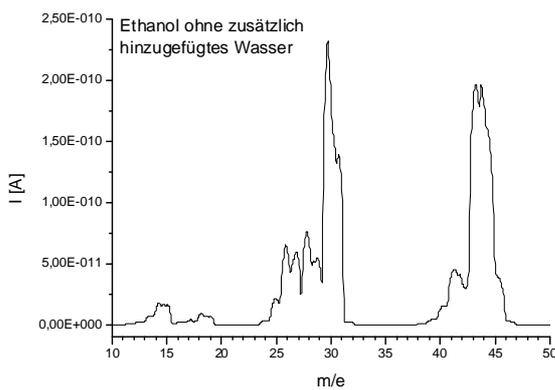


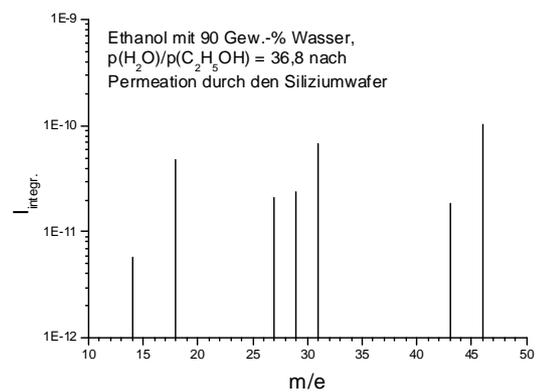
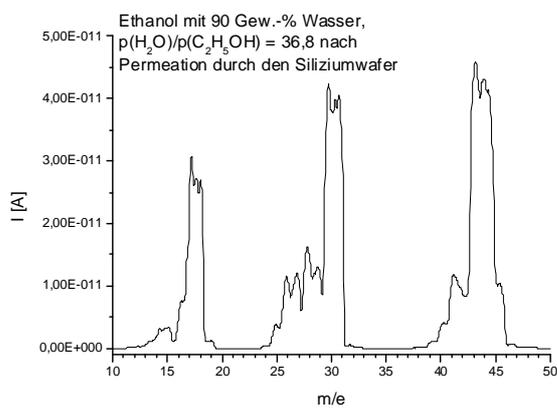
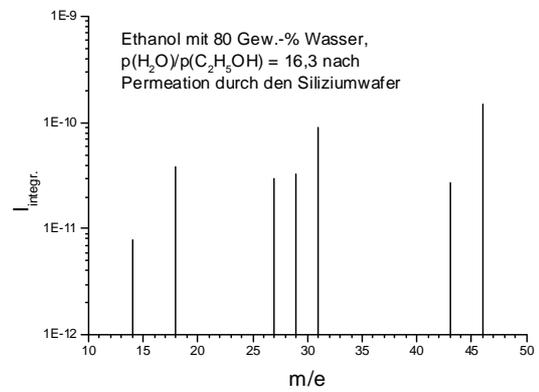
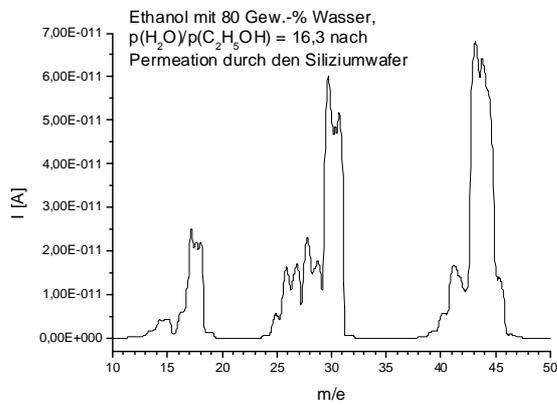
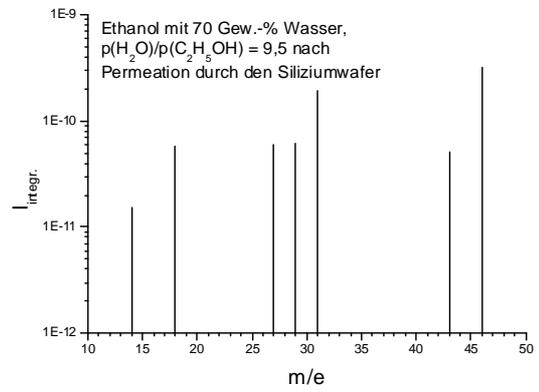
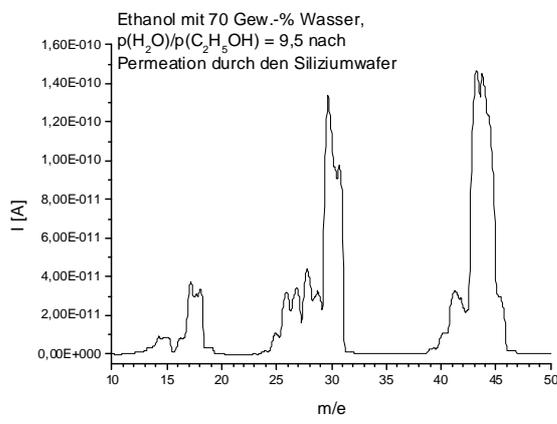
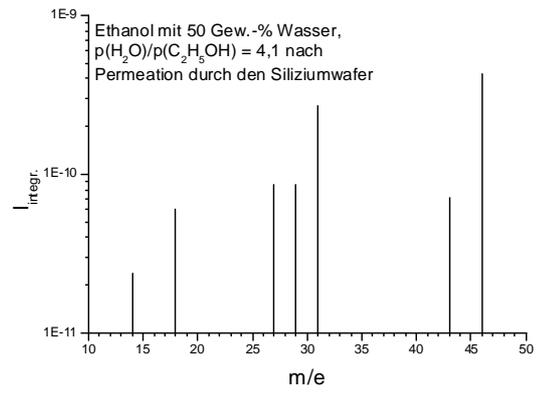
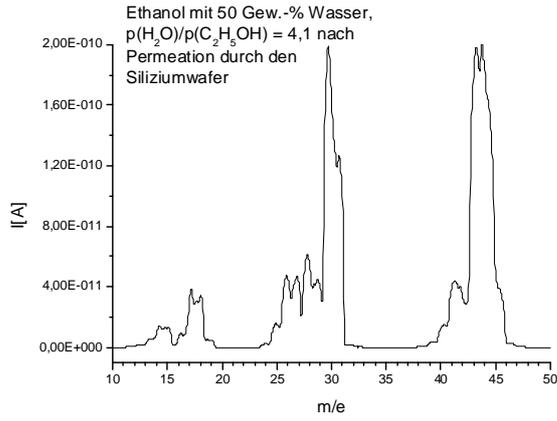




Eichspektren für Wasser/Ethanol-Gemische

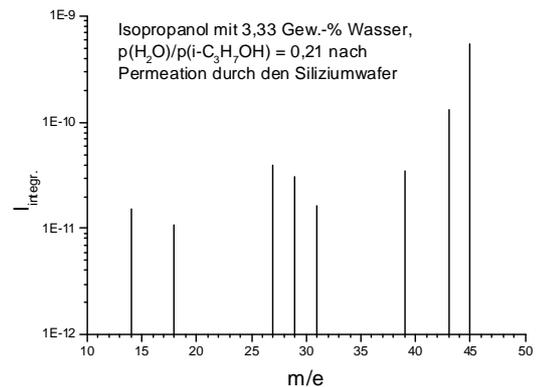
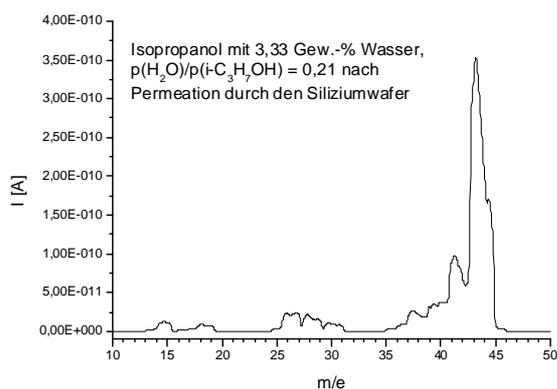
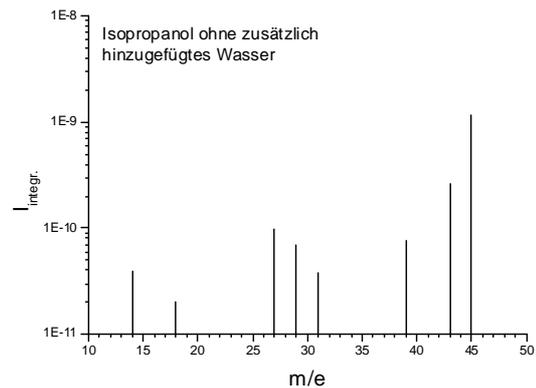
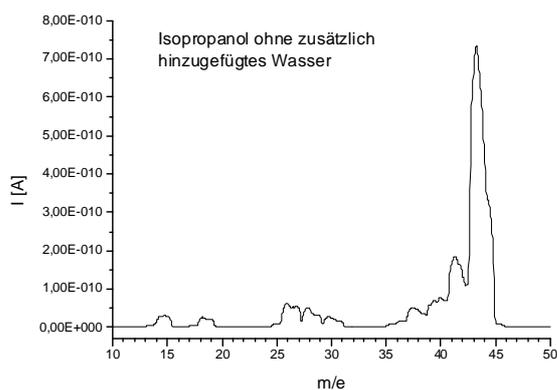
Diese Spektren wurden aufgenommen, indem das jeweilige Gasmisch bei einem Eingangsdruck von $p_1=6$ mbar durch die Membran floss und dann direkt durch das geöffnete Ventil V3 an dem Quadrupolmassenspektrometer vorbei abgepumpt wurde. Die Temperatur betrug $30\text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Spektren ist das jeweilige theoretische Mischungsverhältnis nach Fluss durch den porösen Siliziumwafer mit angegeben. Die Gasmische wurden dadurch realisiert, dass eine Lösung aus Ethanol und Wasser mit dem angegebenen Wasseranteil in einem Messkolben auf einer Waage angesetzt und dann in dem Gaseinlass-System unter Vakuum verdampft wurde. Da dieses Verfahren sich von der Erzeugung der anderen Gasmische unterscheidet, ist der Wasseranteil der Lösung mit angegeben.

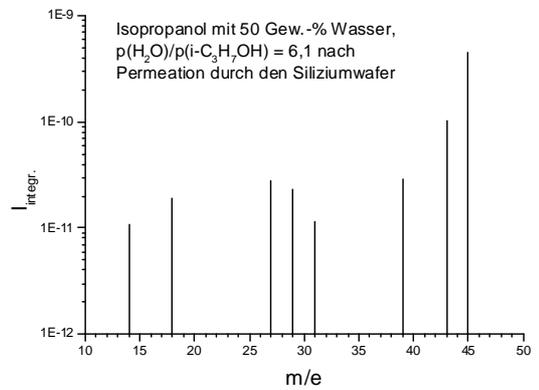
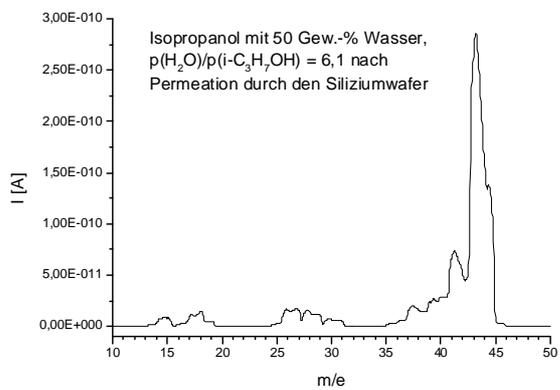
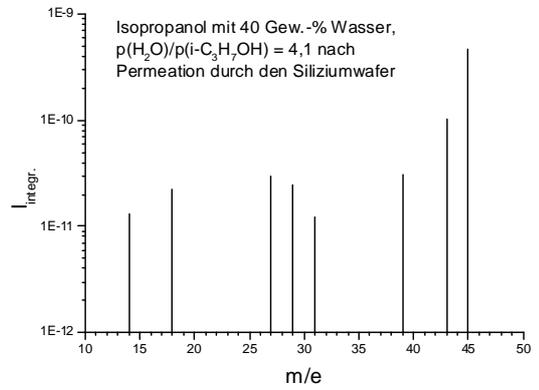
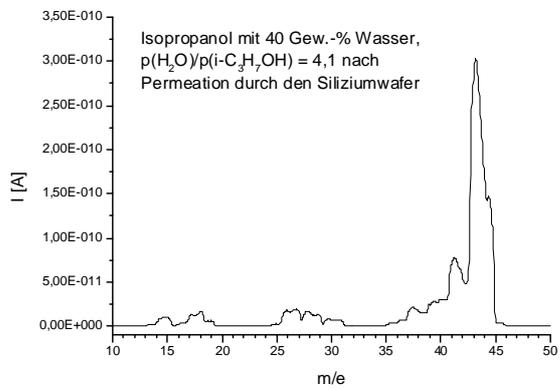
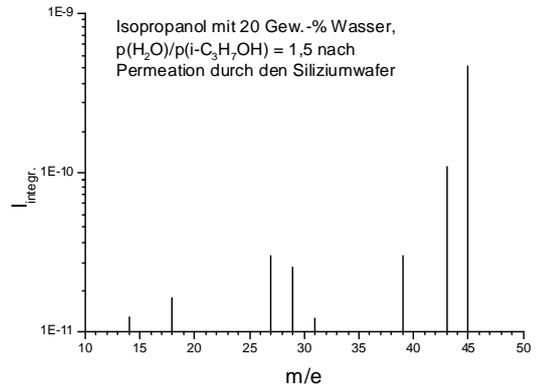
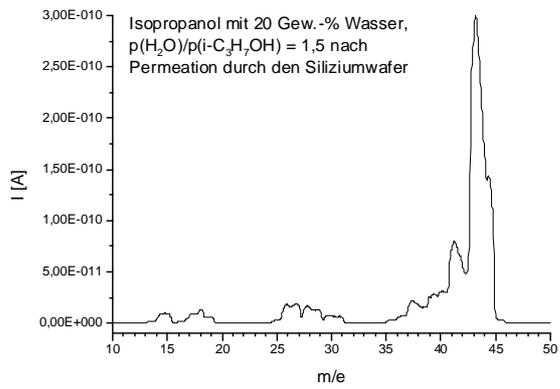
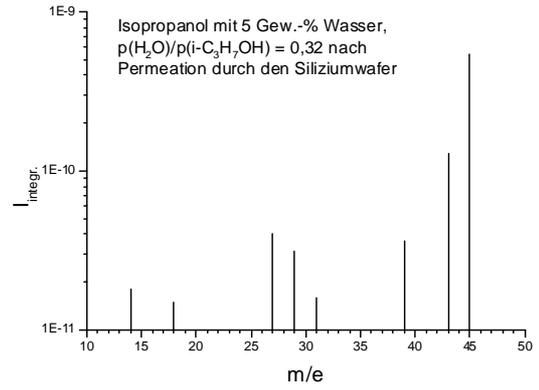
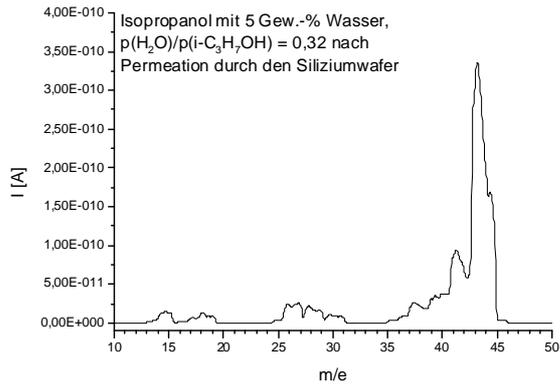


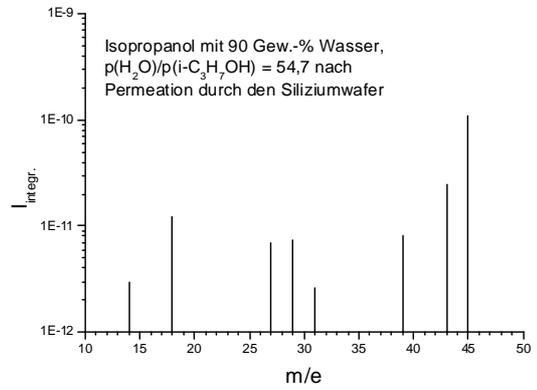
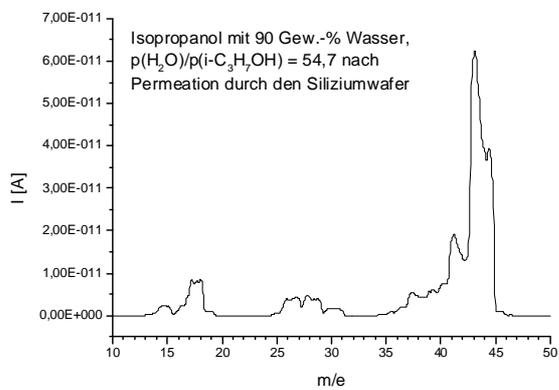
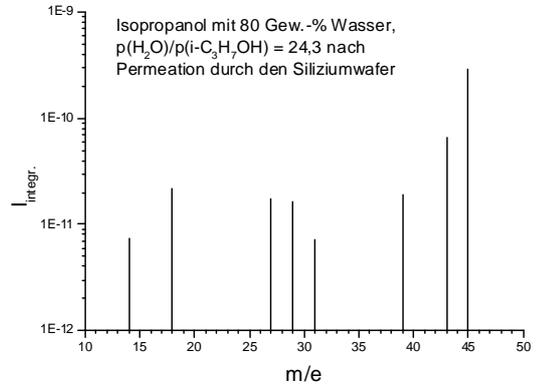
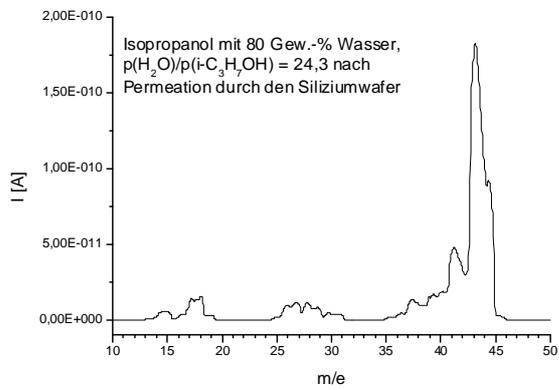
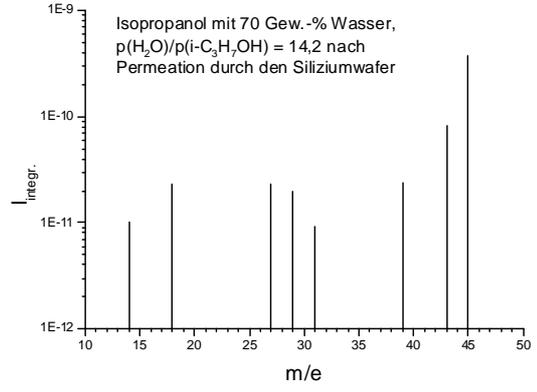
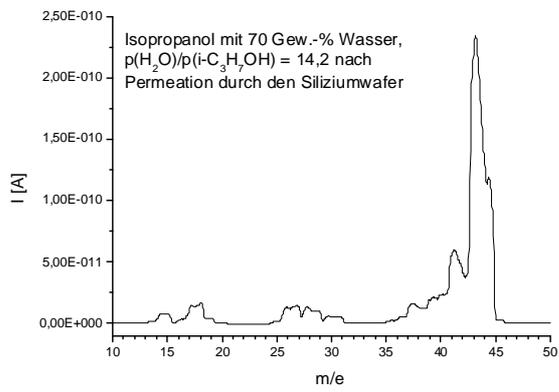
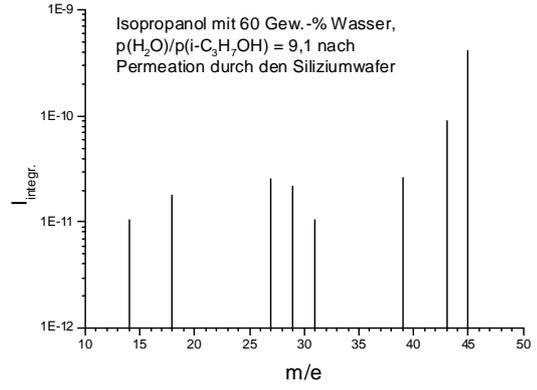
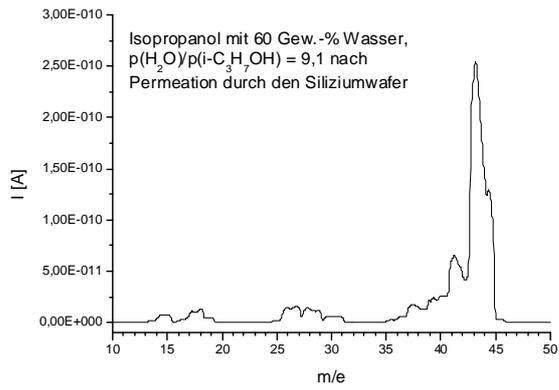


Eichspektren für Wasser/Isopropanol-Gemische

Diese Spektren wurden aufgenommen, indem das jeweilige Gasmisch bei einem Eingangsdruck von $p_1=6$ mbar durch die Membran floss und dann direkt durch das geöffnete Ventil V3 an dem Quadrupolmassenspektrometer vorbei abgepumpt wurde. Die Temperatur betrug $30\text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Spektren ist das jeweilige theoretische Mischungsverhältnis nach Fluss durch den porösen Siliziumwafer mit angegeben. Die Gasmische wurden dadurch realisiert, dass eine Lösung aus Isopropanol und Wasser mit dem angegebenen Wasseranteil in einem Messkolben auf einer Waage angesetzt und dann in dem Gaseinlass-System unter Vakuum verdampft wurde. Da dieses Verfahren sich von der Erzeugung der anderen Gasmische unterscheidet, ist der Wasseranteil der Lösung mit angegeben.







10.2 Messdaten der Permeationsmessungen

Im Folgenden finden sich die Ergebnisse der einzelnen Permeationsmessungen. Es sind jeweils die Gasart, die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, der Eingangsdruck p_1 , der aus dem Druckanstieg in der Messzelle errechnete Fluss, die sich daraus ergebende Permeabilität sowie, falls verfügbar, der Diffusionskoeffizient angegeben.

Da die Messungen aus zeitlichen Gründen nicht mehrfach wiederholt werden konnten, ist es nicht möglich, einen statistischen Fehler anzugeben. Allerdings hat der Autor während der Suche nach einer praktikablen Präparationsmethode für die Membranen Erfahrungen mit der Permeationapparatur sammeln können, die eine Abschätzung erlauben. Es kann daher von einem Fehler der Geradensteigung des Druckanstieges in der Messzelle bei einem bestimmten Eingangsdruck p_1 von 5 – 10 % ausgegangen werden.

Gas	T [K]	p ₁ [mbar]	J [mol/s·m ²]	D [m ² /s]	P [mol/Pa·s·m]
CO ₂	298	1,06	1,13·10 ⁻⁵	2,08·10 ⁻¹²	6,12·10 ⁻¹²
		2,11	2,27·10 ⁻⁵	2,39·10 ⁻¹²	
		2,95	3,06·10 ⁻⁵	2,52·10 ⁻¹²	
		4,62	4,83·10 ⁻⁵	2,96·10 ⁻¹²	
		5,96	6,21·10 ⁻⁵	3,27·10 ⁻¹²	
	323	1,1	1,39·10 ⁻⁵	1,63·10 ⁻¹²	7,91·10 ⁻¹²
		2,16	2,72·10 ⁻⁵	2,74·10 ⁻¹²	
		3,04	3,88·10 ⁻⁵	3,65·10 ⁻¹²	
		4,61	5,90·10 ⁻⁵	5,08·10 ⁻¹²	
		6,26	8,20·10 ⁻⁵	6,57·10 ⁻¹²	
	353	1,07	8,43·10 ⁻⁶	1,91·10 ⁻¹²	4,45·10 ⁻¹²
		2,14	1,65·10 ⁻⁵	2,59·10 ⁻¹²	
		3,05	2,30·10 ⁻⁵	3,11·10 ⁻¹²	
		4,60	3,44·10 ⁻⁵	4,02·10 ⁻¹²	
		6,16	4,63·10 ⁻⁵	4,94·10 ⁻¹²	
CH ₄	298	1,07	6,85·10 ⁻⁶	4,41·10 ⁻¹⁰	3,45·10 ⁻¹²
		2,04	1,26·10 ⁻⁵	4,26·10 ⁻¹⁰	
		3,18	1,91·10 ⁻⁵	4,14·10 ⁻¹⁰	
		4,48	2,65·10 ⁻⁵	4,08·10 ⁻¹⁰	
		6,08	3,55·10 ⁻⁵	4,02·10 ⁻¹⁰	
	323	1,09	1,00·10 ⁻⁵	1,06·10 ⁻⁹	4,74·10 ⁻¹²
		2,1	1,84·10 ⁻⁵	1,01·10 ⁻⁹	
		3,00	2,54·10 ⁻⁵	9,76·10 ⁻¹⁰	
		4,48	3,71·10 ⁻⁵	9,55·10 ⁻¹⁰	
		6,22	5,07·10 ⁻⁵	9,40·10 ⁻¹⁰	
	353	1,05	6,82·10 ⁻⁶	1,09·10 ⁻⁹	3,05·10 ⁻¹²
		2,05	1,18·10 ⁻⁵	9,67·10 ⁻¹⁰	
		3,1	1,73·10 ⁻⁵	9,34·10 ⁻¹⁰	
		4,52	2,44·10 ⁻⁵	9,08·10 ⁻¹⁰	
		6,12	3,26·10 ⁻⁵	8,91·10 ⁻¹⁰	
N ₂	298	1,02	4,18·10 ⁻⁶	5,58·10 ⁻¹⁰	2,25·10 ⁻¹²
		1,98	7,94·10 ⁻⁶	5,46·10 ⁻¹⁰	
		3,11	1,23·10 ⁻⁵	5,38·10 ⁻¹⁰	
		4,48	1,73·10 ⁻⁵	5,25·10 ⁻¹⁰	
		6,16	2,36·10 ⁻⁵	5,21·10 ⁻¹⁰	
	323	1,11	6,08·10 ⁻⁶	1,14·10 ⁻⁹	2,78·10 ⁻¹²
		2,20	1,10·10 ⁻⁵	1,05·10 ⁻⁹	
		3,11	1,54·10 ⁻⁵	1,03·10 ⁻⁹	
		4,53	2,19·10 ⁻⁵	1,01·10 ⁻⁹	
		6,16	2,95·10 ⁻⁵	9,97·10 ⁻¹⁰	
	353	1,10	4,54·10 ⁻⁶	1,07·10 ⁻⁹	1,81·10 ⁻¹²
		2,06	7,51·10 ⁻⁶	9,57·10 ⁻¹⁰	
		3,02	1,03·10 ⁻⁵	8,86·10 ⁻¹⁰	
		4,52	1,48·10 ⁻⁵	8,50·10 ⁻¹⁰	
		6,13	1,97·10 ⁻⁵	8,36·10 ⁻¹⁰	

Tabelle 10.1a: Ergebnisse der Permeationsmessungen an Membran NaX1 mit Einzelgasen.

Gas	T [K]	p ₁ [mbar]	J [mol/s·m ²]	D [m ² /s]	P [mol/Pa·s·m]
CO ₂	298	1,02	2,81·10 ⁻⁴	5,51·10 ⁻¹¹	1,30·10 ⁻¹⁰
		2,02	5,77·10 ⁻⁴	6,49·10 ⁻¹¹	
		3,05	8,53·10 ⁻⁴	7,10·10 ⁻¹¹	
		4,59	1,24·10 ⁻³	7,93·10 ⁻¹¹	
		6,04	1,59·10 ⁻³	8,60·10 ⁻¹¹	
	323	1,04	2,27·10 ⁻⁴	2,80·10 ⁻¹¹	9,79·10 ⁻¹¹
		2,03	4,38·10 ⁻⁴	4,63·10 ⁻¹¹	
		3,03	6,39·10 ⁻⁴	6,23·10 ⁻¹¹	
		4,52	9,27·10 ⁻⁴	8,30·10 ⁻¹¹	
		6,01	1,20·10 ⁻³	1,01·10 ⁻¹⁰	
	348	1,07	2,70·10 ⁻⁴	6,31·10 ⁻¹¹	9,50·10 ⁻¹¹
		2,09	5,09·10 ⁻⁴	8,35·10 ⁻¹¹	
		3,02	7,01·10 ⁻⁴	9,85·10 ⁻¹¹	
		4,58	9,90·10 ⁻⁴	1,20·10 ⁻¹⁰	
		6,04	1,22·10 ⁻³	1,35·10 ⁻¹⁰	
CH ₄	298	1,01	2,38·10 ⁻⁴	1,68·10 ⁻⁸	1,09·10 ⁻¹⁰
		2,06	4,79·10 ⁻⁴	1,66·10 ⁻⁸	
		3,00	6,87·10 ⁻⁴	1,63·10 ⁻⁸	
		4,52	1,01·10 ⁻³	1,60·10 ⁻⁸	
		6,04	1,33·10 ⁻³	1,57·10 ⁻⁸	
	323	1,09	2,27·10 ⁻⁴	2,48·10 ⁻⁸	9,79·10 ⁻¹¹
		2,00	4,10·10 ⁻⁴	2,45·10 ⁻⁸	
		3,00	6,09·10 ⁻⁴	2,42·10 ⁻⁸	
		4,55	9,09·10 ⁻⁴	2,38·10 ⁻⁸	
		6,04	1,20·10 ⁻³	2,36·10 ⁻⁸	
	348	1,00	1,89·10 ⁻⁴	3,28·10 ⁻⁸	8,93·10 ⁻¹¹
		2,03	3,77·10 ⁻⁴	3,22·10 ⁻⁸	
		3,02	5,56·10 ⁻⁴	3,19·10 ⁻⁸	
		4,55	8,27·10 ⁻⁴	3,15·10 ⁻⁸	
		6,07	1,09·10 ⁻³	3,13·10 ⁻⁸	
N ₂	298	1,00	1,68·10 ⁻⁴	2,37·10 ⁻⁸	7,94·10 ⁻¹¹
		2,05	3,42·10 ⁻⁴	2,35·10 ⁻⁸	
		3,00	4,94·10 ⁻⁴	2,32·10 ⁻⁸	
		4,56	7,41·10 ⁻⁴	2,29·10 ⁻⁸	
		6,01	9,65·10 ⁻⁴	2,26·10 ⁻⁸	
	323	1,00	1,46·10 ⁻⁴	2,48·10 ⁻⁸	6,89·10 ⁻¹¹
		2,00	2,87·10 ⁻⁴	2,45·10 ⁻⁸	
		3,05	4,29·10 ⁻⁴	2,42·10 ⁻⁸	
		4,60	6,37·10 ⁻⁴	2,38·10 ⁻⁸	
		6,03	8,44·10 ⁻⁴	2,36·10 ⁻⁸	
	348	1,07	1,52·10 ⁻⁴	3,28·10 ⁻⁸	6,70·10 ⁻¹¹
		2,03	2,84·10 ⁻⁴	3,22·10 ⁻⁸	
		3,04	4,22·10 ⁻⁴	3,19·10 ⁻⁸	
		4,6	6,30·10 ⁻⁴	3,15·10 ⁻⁸	
		6,06	8,21·10 ⁻⁴	3,13·10 ⁻⁸	

Tabelle 10.1b: Ergebnisse der Permeationsmessungen an Membran NaX2 mit Einzelgasen.

Gas	T [K]	p ₁ [mbar]	J [mol/s·m ²]	P [mol/Pa·s·m]
CO ₂	303	1,06	7,84·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻¹²
		2,08	1,45·10 ⁻⁵	
		3,11	2,06·10 ⁻⁵	
CH ₄	303	1,08	9,12·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻¹²
		2,08	1,63·10 ⁻⁵	
		3,07	2,34·10 ⁻⁵	
N ₂	303	1,06	6,76·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻¹²
		2,05	1,25·10 ⁻⁵	
		3,05	1,82·10 ⁻⁵	
C ₂ H ₅ OH	303	1,12	5,68·10 ⁻⁶	2,610 ⁻¹²
		2,07	1,05·10 ⁻⁵	
H ₂ O	303	3,10	2,22·10 ⁻⁴	1,79·10 ⁻¹¹

Tabelle 10.1c: Ergebnisse der Permeationsmessungen an Membran CaA1 mit Einzelgasen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Caro, M. Noack, *Zeolite membranes – from Barrer's vision to technical applications: New concepts in zeolite membrane R&D*, in: From Zeolites to Porous MOF Materials, Proc. 15th International Zeolite Conference, Beijing, August 2007, by R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan (eds), in: Studies Surf. Sci. & Catal. 170, Elsevier (2007), 96.
- [2] J. Caro, M. Noack, *Microp. And Mesop. Mat.* 115 (2008), 215.
- [3] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, *Adsorption* 11 (2005), 215.
- [4] J. Caro, persönliche Information, Mai 2009.
- [5] G. Clet, L. Gora, N. Nishiyama, J.C. Jansen, H. van Bekkum, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* 2001, 41-42 .
- [6] K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, *Microp. and Mesop. Mat.* 54 (2002), 27-36.
- [7] M. Noack, P. Kölsch, D. Venzke, P. Toussaint, J. Caro, *Microporous Materials* 3 (1994), 201-206.
- [8] M. Noack, P. Kölsch, D. Venzke, P. Toussaint, J. Caro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2491-2492.
- [9] I. Giruns, M.-M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, J. Caro, *Adv. Mat.* 7 (1995), 711-714.
- [10] P. Kölsch, D. Venzke, M. Noack, E. Lieske, P. Toussaint, J. Caro, *Preparation and Testing of Selicalite-in-Metal-Membranes*, in: Studies in Surface Science and Catalysis (Hrsg. J. Weitkamp et. al.), Elsevier Science, Vol 84B (1994), 1075.
- [11] H. Voß, A. Diefenbacher, G. Schuch, H. Richter, I. Voigt, M. Noack, J. Caro, *J. Membr. Sci.* 329 (2009), 11-17.
- [12] P. Payra, P.K. Dutta, *Zeolites: A Primer* in Handbook of Zeolite Science and Technology (Hersgb. S.M. Auerbach), Marcel Dekker Inc., New York (2003)
- [13] A. Cronstedt, *Abhandlungen der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften*, 18 (1756), 111-113.
- [14] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974), 10-15.

- [15] J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Chap. 5, Rutledge and Sons, London (1932).
- [16] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974), 19.
- [17] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956), 5963-5972.
- [18] Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [19] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974), 29ff.
- [20] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974), 483ff.
- [21] J. Kärger, D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [22] R.M. Barrer, *Tans. Faraday Soc.* 3 (1948), 61-72.
- [23] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1975), 47ff.
- [24] J.F. Charnell, *J. Cryst. Growth* 3 (1971), 291-294.
- [25] X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Microp. and Mesop. Mat.* 90 (2006), 53-61.
- [26] H. Ehlers, T. Groß, M. Lappschies, D. Ristau, *Proc. of SPIE* 5250 (2004), 519.
- [27] D.L. Wernick, E.J. Osterhuber, *Proceedings 6th International Conference on Zeolites*, Butterworth, London, 1983.
- [28] D.L. Wernick, E.J. Osterhuber, *Journal of Membrane Science* 22 (1985), 137-146.
- [29] A. Paravar, D. Hayhurst, *Proceedings 6th International Conference on Zeolites*, Butterworth, London, 1983.
- [30] D.T. Hayhurst, A.R. Paravar, *Zeolites* 8 (1988), 27-29.
- [31] D.B. Shah, H.Y. Liou, *Zeolites* 14 (1994), 541-548.
- [32] *Partial Pressure Measurement in Vacuum Technology*, Broschüre der Pfeiffer Vacuum GmbH.
- [33] E.W. Blauth, *Dynamic Mass Spectrometers*, Elsevier, Amsterdam (1966).
- [34] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York (1984), 86ff.
- [35] J.N. Kim, K.T. Chue, K.I. Kim, S.H. Cho, J.D Kim, *JCEJ* 27 (1994), 45-51.
- [36] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974), 593ff.

- [37] K.S. Walton, M.B. Abney, M.D. LeVan, *Microp. and Mesop. Mat.* 91 (2006), 78-84.
- [38] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London (1997), 203.
- [39] X. Gu, J. Dong, T.N. Nenoff, *Ind. Eng. Chem. Res* 44 (2005), 934-944.
- [40] H.H. Funke, K.R. Frender, K.M. Green, J.L. Wilwerding, B.A. Sweitzer, J.L. Falconer, R.D. Noble, *J. Mem. Sci.* 129 (1997), 77-82.
- [41] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P.H. Grenier, F. Meunier, *Adsorption* 7 (2001), 17-25.
- [42] A. Chatterjee, T. Iwasaki, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), 9857-9863.
- [43] J.H. Dong, Y S. Lin, W. Liu, *AIChE J.* 46 (2000), 1957-1966.
- [44] D. Plant, H. Jovic, P. Lewellyn, G. Maurin, *Eur. Phys. J. Special Topics* 141 (2007), 127-132.
- [45] K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, *J. Mem. Sci.* 148 (1998), 13-23.
- [46] X. Yin, G. Zhu, Z. Wang, N. Yue, S. Qiu, *Microp. and Mesop. Mat.* 105 (2007), 156-162.
- [47] G. Guan, K. Kasukabe, S. Morooka, *J. Chem. Eng. J.* 34 [2001], 990-997.
- [48] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *J. Mem. Sci.* 184 (2001), 209-219.
- [49] J. Kärger, D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, New York (1992), 459.
- [50] N.-K. Bär, P.L. McDaniel, C.G. Coe, G. Seiffert, J. Kärger, *Zeolites* 18 (1997), 71-74.
- [51] K. Sato, K. Sugimoto, Y. Sekine, M. Takada, M. Matsukata, T. Nakane, , *Microp. and Mesop. Mat.* 101 (2007), 312-318.
- [52] C. Parravan, J. D. Baldeschwieler, M. Boudart, *Science* 155 (1967), 1535-1536.
- [53] V. Bourdin, A. Germanus, P. Grenier, J. Kärger, *Adsorption* 2 (1996), 205-216.
- [54] K. Sato, M. Take, K. Sugimoto, T. Nakane, *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Membranes*, Lillehammer, Norway, June 25-29, 2006, 670-673.
- [55] K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Rs.* 36 (1997), 649-655.
- [56] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, *AIChE J.* 45 (1999), 1220-1226.

- [57] Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, *Sep. Pur. Technol.* 22 (2001), 319-325.
- [58] Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, *J. Mem. Sci.* 208 (2002), 415-418.
- [59] T. Seike, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Mater. Chem.* 12 (2002), 366-368.
- [60] Z. Cheng, E. Gao, H. Wang, *Chem. Commun.* 2004, 1718-1719.
- [61] F. Guillou, L. Rouleau, G. Pirngruber, V. Valtchev, *Micropor. Mesopor. Mater.* 119 (2009), 1-8.
- [62] G. Guan, K. Kasukabe, S. Morooka, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001), 2233-2245.
- [63] Y. Li, H. Chen, J. Liu, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 277 (2006), 230-239.
- [64] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, M. Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 163-175.
- [65] A. Huang, W. Yang, *Sep. Pur. Technol.* 61 (2008), 175-181.
- [66] K. Aoki, K. Kasukabe, S. Morooka, *J. Mem. Sci.* 141 (1998), 197-203.
- [67] Y. Li, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 316 (2008), 3-17.
- [68] H. Kita, *Proc. Intern. Workshop on Zeolite Membranes and Films*, Gifu (1998).
- [69] A. Huang, W. Yang, *Separ. Purif. Technol.* 61 (2008), 175-181.
- [70] P.J. Feibelman, *Langmuir* 20 (2004), 1239-1244.
- [71] J. Caro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004), 154.
- [72] Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001), 251-260.
- [73] J.E. Readman, I. Gameson, J.A. Hriljac, P.A. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005), 96-105.
- [74] D.S. Bhange, V. Ramaswamy, *Mat. Res. Bull.* 41 (2006), 1392-1402.
- [75] B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F. Rizzo, A. Saavedra, L. Y. Lau, E. Suard, *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008), 110-116.

Verzeichnis der Veröffentlichungen

Artikel in Fachzeitschriften

- M. Mond, D. Albrecht, H.M. Kretschmann, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.E. Kiesel, N.V. Kuleshov, *Erbium Doped Fiber Amplifier Pumped Cr²⁺:ZnSe-Laser*, Physica Status Solidi (A), 188 (2001), R3-R5.
- D. Albrecht, H.M. Kretschmann, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.G. Shcherbitsky, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, *Cr²⁺:ZnSe Laser pumped by a 1.57 μ m-Erbium Fibre Amplifier*, OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers, Proceedings 68 (2002), 354-357.
- M. Mond, D. Albrecht, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.G. Shcherbitsky, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, *1.9 μ m and 2.0 μ m Laser Diode Pumping of Cr²⁺:ZnSe and Cr²⁺:CdMnTe*, Optics Letters 27 (2002), 1034-1036.
- D. Albrecht, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.G. Shcherbitsky, V.E. Kisel, M. Rattunde, J. Schmitz, R. Kiefer, J. Wagner, *Efficient 100 mW Cr²⁺:ZnSe and Cr²⁺:CdMnTe*, Summaries of Papers Presented at the Conference of Lasers and Electro-Optics 2002, Long Beach, Kalifornien, Paper CMY5, Technical Digest (2002), 121.
- S. Günther, A. Scheibe, D. Albrecht, R. Imbihl, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, *In-situ X-ray Photoelectron-Spectroscopy of Ammonia Oxidation on Pt(533)*, Bessy Annual Reports 2003, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY), Berlin (2004), 274-276.
- X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X*, Microp. and Mesop. Mat. 90 (2006), 53-61.

- X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Solvothermal synthesis of germano silicate-sodalite and silica-sodalite: Effects of water, germanium, and fluoride*, Microp. and Mesop. Mat. 100 (2007), 95-102.
- X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *An unusual hydrothermal phase transformation of quartz-type gallium phosphite into zeotype GaPO₄-LTA and backwards*, Microp. and Mesop. Mat. 112 (2008), 637-640.
- J. Caro, D. Albrecht, M. Noack, *Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation?*, Sep. Pur. Technol. 66 (2009), 143-147.

Konferenzbeiträge

- D. Albrecht, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.G.Shcherbitsky, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, *Neue Ergebnisse für den Cr²⁺:ZnSe-Laser*, 12. Norddeutscher Lasertag, Universität Hamburg 2001, Poster.
- D. Albrecht, M. Mond, H.M. Kretschmann, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, V.G.Shcherbitsky, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, *Cr²⁺:ZnSe-Laser mit Laserdioden und einem EDFA als Pumpquelle*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2002, Verhandlungen DPG (VI) 37, Vortrag Q 211.2 (2002), 109.
- X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Large Crystallites of Zeolites A and X*, 17. Deutsche Zeolith-Tagung 2005, Gießen, Poster A13

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Daniel Albrecht
Geburtsdatum und –ort: 12.03.1975 in Winsen an der Luhe
Eltern: Wolfgang F. Albrecht, Elke Albrecht geb. Lübberstedt

Schule

1981 Einschulung an der Grundschule Waldschule in
Buchholz/Nordheide
1981 – 1983 Deutsche Schule Bagdad in Bagdad (Irak)
1983 – 1984 Grundschule Waldschule Buchholz
1984 – 1986 Privatschule des Joint Venture Iraq Expressway No. 1, Lot
11 in Rutba (Irak)
1987 – 1991 Realschule I Buchholz
1991 – 1994 Wirtschaftsgymnasium Harburg in Hamburg, Abschluss
mit Abitur

Wehrdienst

07/1994 – 06/1995 Wehrdienst bei der ABC-Abwehrtruppe des Heeres

Studium:

10/1995 – 09/1996 Chemiestudium an der Universität Hamburg
10/1996 – 06/2002 Physikstudium an der Universität Hamburg

- 06/2002 Abschluss des Physikstudiums an der Universität Hamburg, Thema der Diplomarbeit: „Cr²⁺-dotierte Chalkogenide: Neue Infrarotlaserquellen“
- 03/2004 – 10/2009 Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover, Thema „Permeation durch Polymer/Zeolith-Kompositmembranen“

Berufliche Tätigkeiten:

- 02/2003 – 07/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover; Untersuchung der katalytischen Ammoniak-Synthese an Platinoberflächen
- 10/2003 – 11/2003 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover; NMR-Messungen der Diffusion von Lithium und Fluor in Keramiken
- 03/2005 – 12/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover; Permeation durch Polymer/Zeolith-Kompositmembranen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das trotz aller Schwierigkeiten interessante Forschungsgebiet, die engagierte Betreuung meiner Arbeit und vor allem für seinen beständigen Optimismus, der für mich in den schwierigen und problembehafteten Phasen meiner Arbeit stets ein Quell der Motivation war.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Bernd Hitzmann für seine freundliche Bereitschaft, als Gutachter für diese Dissertation und als Prüfer tätig zu werden.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Wark möchte ich mich für seine Bereitschaft danken, als dritter Prüfer tätig zu werden, vor allem aber für die jahrelange Zusammenarbeit und verschiedenste Hilfestellungen.

Herrn Dr. Xiabo Yang möchte ich für die unverzichtbaren Zeolith-Synthesen danken und wünsche ihm alles Gute im Leben in Shanghai, wohin er so plötzlich abgereist ist.

Herrn Dr. Armin Feldhoff und Herrn Frank Steinbach danke ich für die Unterstützung bei der Präparation der Membranen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Frau Kerstin Janze danke ich vielmals für ihre vielfältige Unterstützung in allen Belangen des Laborbetriebes.

Helge Bux möchte ich für die gute Zusammenarbeit während seines Schwerpunktpraktikums danken.

Auch den anderen technischen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover danke ich für ihre Unterstützung und immer zuverlässige und zügige Hilfe bei den diversen kleinen Problemen, mit denen ich manchmal zu ihnen gekommen bin. Insbesondere danke ich hier Herrn Werner Eggly für die Anfertigung der Messzelle.

Herrn Dr. Andreas Möller vom Institut für Nichtklassische Chemie der Universität Leipzig danke ich für die Adsorptionsisothermen, deren Aufnahme sich als komplizierter als ursprünglich gedacht entpuppte.

Herrn Prof. Dr. Manfred Noak und Herrn Dr. Kölsch danke ich vielmals für ihre Hilfe bei der Planung der Permeationsapparatur.

Außerdem gilt mein Dank allen bisher ungenannten Mitarbeitern der Forschungsgruppe Physikalische Chemie B der Leibniz Universität Hannover für die gute Arbeitsatmosphäre, ihre Hilfsbereitschaft und Ratschläge.

Zu guter Letzt möchte ich noch meinen Eltern für ihre Unterstützung danken.