

Analyse des Gastransports in komplexen Membransystemen durch Modellierung und multiskalige Simulation

Kai Wilkner

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 644

ISBN 978-3-95806-784-4

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)

Analyse des Gastransports in komplexen Membransystemen durch Modellierung und multiskalige Simulation

Kai Wilkner

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 644

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-784-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2024

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 644

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-784-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Für Aenne

Kurzfassung

Gastrennmembranen aus keramischen sauerstoffionen- und elektronenleitenden [MIEC] Materialien können zur energieeffizienten Sauerstofferzeugung oder in einem Membranreaktor zur gleichmäßigen Zufuhr von Sauerstoff in eine chemische Reaktion eingesetzt werden. Um die Effizienz zu erhöhen, werden die Membranen häufig in asymmetrischer Bauweise hergestellt. Sie bestehen aus einer sehr dünnen Membran und einem porösen Träger, zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität. Dieser Aufbau führt zu komplexen, sich gegenseitig beeinflussenden Transportvorgängen.

Ziel dieser Arbeit ist es, alle relevanten Gastransportschritte separat und hochaufgelöst mit geeigneten Modellen zu beschreiben, die sich auf möglichst fundamentale physikalische Eigenschaften stützen. Der Membrantransport wird entweder mithilfe der Wagner-Gleichung inklusive Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke oder mit dem Modell von *Zhu et al.* berechnet. Der Transport im Träger wird mittels *binary friction model* beschrieben, das sowohl die binäre Diffusion, die Knudsen-Diffusion als auch den viskosen Fluss in den Poren des Trägers berücksichtigt. Ein iteratives numerisches Nullstellenverfahren ermöglicht die Berechnung des Partialdrucks an der Grenzfläche zwischen Membran und Träger. Mit diesem kann dann der Sauerstofffluss durch die asymmetrische Membran berechnet werden. Als Material wird in dieser Arbeit $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) verwendet, da sich durch die hohe Permeabilität dieses Materials die einzelnen Transportschritte experimentell gut analysierbar sind.

Die Transportvorgänge in den Gasphasen auf beiden Seiten der Membran werden mittels numerischer Strömungsmechanik (CFD) in der Software *Ansys Fluent* beschrieben. Die Verwendung einer 3D-Geometrie, die so genau wie möglich die in den durchgeführten Experimenten verwendete Testzelle nachbildet, ermöglicht es, die Strömungsverhältnisse und die Partialdrücke während des Experiments präzise abzubilden. Das Transportmodell für die Membran wird mittels einer benutzerdefinierten Funktion (UDF) in die CFD-Software eingebunden. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation wird durch den Abgleich der Zustandsgrößen an den Ein- und Ausgängen überprüft und das Transportmodell validiert. Die Eignung und Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung der verwendeten Materialparameter wird diskutiert und hinsichtlich ihres Gültigkeitsbereichs bewertet. So liefert diese Arbeit wichtige Hinweise für die Methodik zur Bestimmung der Modellparameter und zeigt Grenzen der Anwendbarkeit auf. Durch Betrachtung des Einflusses der einzelnen Parameter in Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wird eine zielgerichtete Optimierung der Mikrostruktur asymmetrischer Membranen ermöglicht. Die Einbeziehung der Betriebsparameter sowie die Abbildung der Testzelle als 3D-Geometrie trägt zur Optimierung des experimentellen Aufbaus bei. Die Simulationen erreichen in einigen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In den Fällen, in denen signifikante Abweichungen auftreten, zeigen die Ergebnisse, z.B. dass nur die Berücksichtigung des partialdruckabhängigen Oberflächenaustausches eine Übereinstimmung mit allen experimentellen Ergebnissen liefern kann.

Der modulare Aufbau des vorgestellten Rahmenwerks und die Verwendung von fundamentalen physikalischen Größen ermöglicht die Übertragbarkeit auf andere Materialien.

Abstract

Gas separation membranes made of ceramic oxygen ion and electron conducting [MIEC] materials can be used for energy-efficient oxygen production or in a membrane reactor for the homogeneous supply of oxygen to a chemical reaction. To increase efficiency, the membranes are often manufactured in an asymmetrical design. They consist of a very thin membrane and a porous support to provide mechanical stability. This structure results in complex, interdependent transport processes.

The aim of this work is to describe all relevant gas transport steps separately and with high resolution using suitable models that are based on the most fundamental physical properties possible. Membrane transport is calculated either using the Wagner equation including surface exchange in the form of the characteristic thickness or using the model of Zhu et al. The transport in the support is described using the binary friction model, which takes into account binary diffusion, Knudsen diffusion and viscous flow in the pores of the support. An iterative numerical root finding algorithm enables the calculation of the partial pressure at the interface between the membrane and the support. This can then be used to calculate the oxygen flux through the asymmetric membrane. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) is used in this work as the individual transport steps can be easily analysed experimentally due to the high permeability of this material.

The transport processes in the gas phases on both sides of the membrane are described using computational fluid dynamics (CFD) in the *Ansys Fluent* software. The use of a 3D geometry which replicates the test cell used in the experiments as accurately as possible enables the flow conditions and partial pressures during the experiment to be modelled precisely. The transport model for the membrane is integrated into the CFD software by means of a user-defined function (UDF). The agreement between experiment and simulation is analysed by comparing the state variables at the inlets and outlets, by this the transport model is validated. The suitability and accuracy of the methods for determining the material parameters used are discussed and evaluated with regard to their range of applicability. This work thus provides important information on the methodology for determining the model parameters and shows the limits of usability. By considering the influence of the individual parameters within a sensitivity analysis, a dedicated optimisation of the microstructure of asymmetric membranes is facilitated. The integration of the operating parameters and the mapping of the test cell as a 3D geometry contribute to the optimisation of the experimental setup. In several cases, the simulations achieve good agreement with the experimental data. In cases where significant deviations occur, the results show, for example, that only the consideration of the partial pressure-dependent surface exchange can provide agreement with all experimental results.

The modular design of the presented framework and the use of fundamental physical quantities allow the transferability to other materials.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Grundlagen des Membranprozesses.....	3
2.1 Betriebsarten asymmetrischer Membransysteme.....	3
2.2 Transportprozesse in asymmetrischen Membransystemen.....	4
2.2.1 Transport durch den Mischleiter.....	5
2.2.1.1 Diffusion im Festkörper.....	5
2.2.1.2 Oberflächenaustausch.....	8
2.2.1.3 Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs.....	11
2.2.1.4 Effektive Oberfläche.....	14
2.2.2 Transport durch den Träger.....	15
2.2.2.1 Knudsendiffusion.....	15
2.2.2.2 Molekulare Diffusion.....	16
2.2.2.3 Viskoser Fluss.....	17
2.2.2.4 Porosität und Tortuosität.....	18
2.2.2.5 Transportmodelle für poröse Träger.....	19
2.2.3 Transport in der Gasphase.....	20
2.3 Membran-Material.....	23
3 Experimentelle Methoden.....	24
3.1 Herstellung asymmetrischer Membranen.....	24
3.2 Permeationsmessungen.....	24
3.2.1 Auswertung der experimentellen Ergebnisse.....	27
3.2.1.1 Massenbilanz.....	27
3.2.1.2 Leitfähigkeit.....	30
3.2.1.3 Oberflächenaustausch.....	30
3.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	31

Inhaltsverzeichnis

3.4 Computertomografie (XCT).....	31
3.5 Quecksilber-Porosimetrie.....	31
3.6 Isotopenaustauschmethode.....	32
3.7 Leitfähigkeitsrelaxationsmethode.....	32
3.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	32
4 Numerische Methoden.....	33
4.1 Transport durch die asymmetrische Membran.....	33
4.2 Numerische Strömungsmechanik.....	36
4.2.1 Geometrische Modelle der Testzellen.....	37
4.2.2 Mesoskalige Geometrien.....	38
5 Verwendete Literaturdaten.....	40
5.1 Membranparameter.....	40
5.1.1 Membrandicke.....	40
5.1.2 Ambipolare Leitfähigkeiten.....	40
5.1.3 Oberflächenaustausch.....	40
5.2 Trägerparameter.....	40
5.2.1 Dicke.....	40
5.2.2 Mikrostrukturparameter.....	40
5.2.3 Diffusionskoeffizienten.....	42
5.2.4 Zusammenfassung.....	42
6 Ergebnisse und Diskussion.....	44
6.1 Analyse der experimentellen Ergebnisse.....	44
6.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung des Permeatgases.....	44
6.1.2 Massendurchflussregler und -messer.....	45
6.1.3 Auswertung.....	47
6.2 1D-Simulationsergebnisse.....	53
6.2.1 Sensitivität.....	53
6.2.1.1 Poren.....	55
6.2.1.2 Druck.....	56
6.2.1.3 Trägerlimitierung.....	59

6.3 3D-CFD-Simulationsergebnisse.....	61
6.3.1 Auswirkung der Testzelligeometrie auf die Ergebnisse.....	61
6.3.1.1 Konzentrationspolarisation.....	61
6.3.1.2 Feedseite.....	67
6.3.1.3 Sweepseite.....	71
6.3.2 Auswirkungen des Absolutdrucks auf die Permeationsrate.....	74
6.4 Erweiterte physikalische Beschreibung des Trägers.....	76
6.4.1 Vergleich der Modelle für den binären Diffusionskoeffizienten.....	76
6.4.2 Mesoskaliges Modell / Überprüfung des Einflusses konvektiver Strömungen.....	79
6.4.2.1 Einfluss des konvektiven Flusses auf die Permeation.....	82
6.4.2.2 Einfluss des Anströmwinkels.....	84
6.5 Erweiterte physikalische Beschreibung der Membran.....	85
6.5.1 Kombinierte Berechnung von ambipolarer Leitfähigkeit und charakteristischer Dicke... ..	86
6.5.2 Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs.....	90
6.5.3 Alternative Membranmodelle.....	99
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	102
8 Conclusions and outlook.....	106

Nomenklatur

Symbol

A	Fläche
B	Mechanische Beweglichkeit
B_0	Permeabilitätskoeffizient
c	Konzentration
c_p	Wärmekapazität
CF_v	Korrekturfaktor für Massendurchflussmesser
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
E	Elektrisches Feld
f	Korrelationsfaktor
F	Kraft
h	Elektronenloch nach Kröger-Vink
j	Normierter Fluss
J	Permeanz / Stromdichte
L	Dicke
M	Molare Masse
n	Anzahl Ladungsträger
p	Druck
P	Permeabilität
Q	Gesamtladungszahl
r	Radius
T	Temperatur
u	Ladungsbeweglichkeit
v	Geschwindigkeit
V	Vakanz nach Kröger-Vink
\dot{V}	Volumenstrom
x	Stoffmengenanteil
z	Ladungszahl

Griechische Buchstaben

β	Oberflächenkorrekturfaktor
γ	Thermodynamischer Faktor
δ	Differenz Sauerstoffionen

ε	Porosität / Lennard-Jones Energieparameter
η	Dynamische Viskosität
κ	Tortuositätsfaktor
λ	Freie Weglänge
μ	Chemisches Potenzial
ρ	Dichte
σ	Leitfähigkeit / L-J Durchmesser
τ	Tortuosität
ϕ	Elektrisches Potenzial
Ω	Lennard-Jones Stoßintegral

Tiefgestellt

<i>A</i>	Seite mit hohem Partialdruck
<i>amb</i>	Ambipolar
<i>B</i>	Seite mit niedrigem Partialdruck
<i>c</i>	Charakteristisch
<i>eff</i>	Effektiv
<i>el</i>	Elektronisch
<i>F, Feed</i>	Feed
<i>i, j/1,2</i>	Spezies
<i>ion</i>	Ionisch
<i>M</i>	Membran
<i>mech</i>	Mechanisch
<i>P, Perm</i>	Permeat
<i>p</i>	Pore
<i>S, Sweep</i>	Träger, Sweep
<i>t</i>	Absolut

Hochgestellt

•	Einfach positiv geladen
••	Zweifach positiv geladen
<i>I</i>	Hoher Partialdruck
<i>II</i>	Niedriger Partialdruck
<i>int</i>	Grenzfläche
δ	Chemisch
*	Tracer

Nomenklatur

M

Membran

T

Träger

Konstanten

e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
F	$96485,3321 \text{ C/mol}$	Faradaykonstante
k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	Boltzmann Konstante
N_A	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
π	3,14159	Kreiszahl
R	$8,31446 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante

Abkürzungen

BSCF	$\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$
BFM	Binary friction model
CFD	Computational fluid dynamics
DGM	Dusty gas model
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
MFC	Mass flow meter
MFM	Mass flow controller
OTM	Oxygen transport membrane
PSA	Pressure swing adsorption
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SF	Träger auf Feedseite der Membran
STF	$\text{StTi}_{0,75} \text{Fe}_{0,25} \text{O}_{3-\delta}$
SP	Träger auf Permeatseite der Membran
UDF	User defined function
XCT	X-Ray computer tomography

1 Einleitung und Zielsetzung

Sauerstoff ist ein wichtiges Gas für verschiedenste industrielle Anwendungen. Der zunehmende Bedarf an Sauerstoff lässt sich unter anderem auch am Preisanstieg der letzten Jahre ablesen. Die Erzeugerpreise stiegen alleine im Zeitraum von Anfang 2022 bis Januar 2023 um 76 % [1]. Herkömmliche Methoden zur Sauerstoffherzeugung sind die kryogene Luftzerlegung und die Druckwechseladsorption (PSA) [2]. Als Alternative zu diesen Technologien bieten sich dichte sauerstoffionenleitende Membranen an. Diese keramischen Membranen leiten bei Temperaturen größer 600 °C Sauerstoffionen und Elektronen durch das Kristallgitter einer meist perowskitischen Keramik. Der Vorteil dieser Membranen besteht in der hohen Reinheit des Endprodukts bei potenziell geringeren Kosten und geringerem Energieaufwand als bei der kryogenen Luftzerlegung. Darüber hinaus ist der Einsatz in einem Membranreaktor möglich, was zu einer kontrollierten und gleichmäßigen Einbringung des Edukts (O_2) in die chemische Reaktion führt und oft vorteilhaft für das chemische Gleichgewicht ist. Ein Beispiel ist unter anderem die Herstellung von Synthesegas durch die partielle Oxidation von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen [3]. Auch der Einsatz in Verbrennungsprozessen z. B. zur Stromerzeugung im Rahmen eines Oxyfuel-Prozesses ist möglich [4].

Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der sauerstoffionenleitenden Membranen sind immer noch nicht alle Details des Transportmechanismus hinreichend genau geklärt. Die grundlegenden Transportmechanismen bzw. Transportwiderstände für den Sauerstofffluss vom Feed zum Permeat sind qualitativ bekannt und werden so auch oft beschrieben. Übereinstimmend beschreiben alle bekannten Modelle den Transport als lineare Verschaltung von Widerständen. Diese sind die Gasphasen auf beiden Seiten der Membran, der Transport durch die dichte mischleitende Membran und der Transportwiderstand des Trägers.

Neben den Materialeigenschaften ist der Gradient des chemischen Potentials von Sauerstoff μ_{O_2} der Schlüsselparameter für den Transport durch die Membran. Dieser kann in der Gasphase durch den Partialdruck an den Oberflächen beschrieben werden. Für den Träger ist es die Partialdruckdifferenz. Für ein mittels Experiment überprüfbares Modell von Membran und Träger ist daher die quantitative Kenntnis der Konzentrationspolarisation in der Gasphase nahe den Membran- bzw. Trägeroberflächen notwendig. Vielfach werden für die Modellierung wichtige Materialparameter aus experimentellen Ergebnissen, unter der Annahme, dass keine signifikante Konzentrationspolarisation vorliegt, berechnet, da diese nicht experimentell ermittelt werden kann. Bei Nichtzutreffen der Annahme sind diese Parameter jedoch durch die Konzentrationspolarisation verfälscht. So kann nur für den speziellen Fall eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Ergebnis erreicht werden. Auch kann bei asymmetrischen Membranen der Einfluss des porösen Trägers im Falle auftretender Konzentrationspolarisation experimentell nicht von den anderen Transportschritten unterschieden werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, aufbauend auf möglichst fundamentalen, soweit realisierbar, unabhängig von Permeationsexperimenten bestimmten Materialeigenschaften die Parameter für die Modelle von Membran und Träger zu erstellen.

Einleitung und Zielsetzung

Insbesondere bei Hochfluss-Materialien, wie dem in dieser Arbeit behandelten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), ist eine Konzentrationspolarisation in der Gasphase wahrscheinlich. Dadurch muss bei der Bestimmung der Materialparameter der Membran (Oberflächenlimitierung und Leitfähigkeit) aus Permeationsmessungen besonders darauf geachtet werden, ob eine Überlagerung mit den Umgebungsparametern (Temperatur, Gaszusammensetzung, Geschwindigkeit und Richtung der Gasströme und dem Druck auf beiden Seiten der Membran) vorliegt. Durch die Beschreibung der Strömung nahe der Membran mit numerischer Strömungsmechanik (computational fluid dynamics / CFD) wird die Konzentrationspolarisation quantifiziert. So wird ein Modell für alle Schritte des Gastransports erstellt, das auch für alternative Geometrien einen prädiktiven Charakter hat.

Es wird ein multiskaliger Modellierungsansatz entwickelt, der sowohl im Mesoskaligen den orts aufgelösten Fluss der Gase in den Poren des Trägers mittels CFD beschreibt, als auch im Makroskaligen die Geometrie der Messzelle berücksichtigt. Die mesoskaligen Simulationen dienen insbesondere der Überprüfung der Gültigkeit des für die in den makroskaligen Simulationen verwendeten Untermodells zur Beschreibung des Gastransports in den Poren des Trägers. Das makroskalige Modell ermöglicht die Berechnung von realen Geometrien von Testzellen bis hin zu Modulen, wodurch die Vergleichbarkeit zum Experiment überprüft und somit das Modell validiert wird. Bei Übereinstimmung der Massenstrombilanz kann davon ausgegangen werden, dass auch die experimentell nicht erfassbaren simulierten Ergebnisse der Bedingungen nahe der Membranoberflächen mit den realen Bedingungen im Experiment übereinstimmen, wodurch diese Simulationen auch zum Experiment komplementäre Informationen liefern.

2 Grundlagen des Membranprozesses

2.1 Betriebsarten asymmetrischer Membransysteme

Gemäß der Wagner'schen Theorie steigt die Leistung einer Membran reziprok zu ihrer Dicke $j_{O_2} \sim 1/L_M$ [5]. Da aber sehr dünne Membranen keine ausreichende mechanische Stabilität besitzen, wird ein poröser Träger (Support) benötigt, der diese gewährleistet. Wie groß die mechanische Stabilität der asymmetrischen Membran sein muss, ist eine Frage, die nur für den konkreten Anwendungsfall (Modulgeometrie / Drücke / Temperatur im Prozess) beantwortet werden kann. Der zweite wichtige Aspekt ist der Einfluss des Trägers auf den Gastransport, der möglichst gering sein sollte. Durch den Träger ergeben sich die in Abbildung 2.1 gezeigten möglichen Betriebsarten. Grundsätzlich kann die für die Permeation notwendige Triebkraft (Partialdruckgradient) für alle Membranen immer durch eine Druckdifferenz (3-End; a, b) oder durch einen Gradienten in der O_2 -Konzentration erzeugt werden (4-End; c, d) [6]. Bei asymmetrischen Membranen kann zusätzlich noch zwischen den Betriebsarten mit Träger auf der Permeatseite (a, c) oder mit Träger auf der Feedseite (b, d) unterschieden werden.

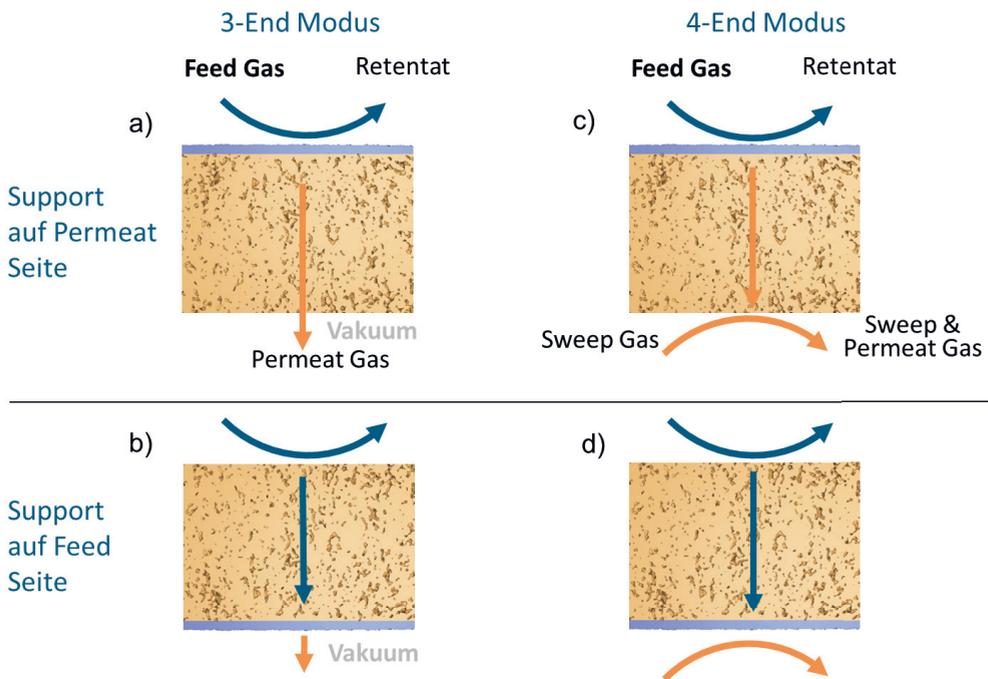


Abbildung 2.1: Betriebsarten asymmetrischer Membranen [6]

Dies hat je nach verwendeten Gasen und Drücken auf der Feed- und Permeatseite einen signifikanten Einfluss auf die Leistung des Membransystems. Die vorteilhafteste Betriebsart ergibt sich aus den Randbedingungen des Prozesses. So ist z. B. ein 4-End-Betrieb nicht sinnvoll, wenn man

reinen Sauerstoff erzeugen möchte, ebenso ist ein 3-End-Betrieb bei Einsatz der Membran in einem Membranreaktor nicht sinnvoll. Die Lage des Trägers und seine Auswirkungen werden im Verlauf dieser Arbeit diskutiert.

2.2 Transportprozesse in asymmetrischen Membransystemen

Mischleitende oxidkeramische Membranen weisen Ionen- und Elektronenleitfähigkeit auf. Da der Sauerstoff als Ion durch die Membran transportiert wird, muss gleichzeitig ein Elektronenfluss in entgegengesetzte Richtung stattfinden, um die Elektroneutralität zu gewährleisten. Die Triebkraft für den Transport ist ein chemischer Potenzialgradient, der durch unterschiedliche Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran erzeugt wird [7].

Für den Transport des Sauerstoffs aus der Gasphase bis zum Einbau in das Kristallgitter sind die in Gleichung (2.1) aufgeführten Schritte notwendig.



Gemäß der Kröger-Vink Notationen bezeichnet V_O^{**} eine zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle, O_O^x ein neutrales Sauerstoffion auf dem Gitterplatz eines Sauerstoffs [8]. Vom Ein- bis zum Ausbau umfasst der Transport folgende neun Schritte [9]:

1. Transport aus der Gasphase zur Oberfläche
 - *externe Diffusion*
 - *interne Diffusion durch Poren*
2. Physikalische Adsorption an der Oberfläche
3. Dissoziation und Elektronenaustausch
 - *Chemisorption der einzelnen Ionen*
4. Inkorporation in das Kristallgitter
5. Diffusion durch das Kristallgitter über Sauerstoffleerstellen
6. Ausbau aus Oberfläche
7. Assoziation und Elektronenaustausch
 - *Bildung von chemisorbiertem Sauerstoff*
8. Rekombination zu O_2 und Desorption von der Oberfläche
9. Transport von der Oberfläche in die Gasphase
 - *externe Diffusion*
 - *interne Diffusion durch Poren*

Permeationsrate

Die Permeationsrate j_{O_2} beschreibt den flächennormierten Fluss durch die Membran. Bei Verwendung von SI-Einheiten resultiert j_{O_2} in $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Zur Umrechnung in einen Volumenstrom wird folgende Gleichung verwendet.

$$j_{O_2(V)} = j_{O_2(mol)} \frac{M_{O_2}}{\rho_{O_2(N)}} \quad (2.2)$$

Mit der Molmasse M_{O_2} und der Dichte $\rho_{O_2(N)}$ bei Normbedingungen ($1,429 \text{ kg/m}^3$). Alle in dieser Arbeit verwendeten Volumenströme beziehen sich auf Normbedingungen nach DIN 1343 ($273,15 \text{ K}$, 101325 Pa). Mit Gleichung (2.2) erhält man einen flächenspezifischen Volumenstrom in $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Permeanz

Dividiert man die Permeationsrate durch die Triebkraft der Membran ohne Träger, kann die Permeanz berechnet werden.

$$J_{O_2} = j_{norm} = \frac{j_{O_2}}{\ln\left(\frac{p_{O_2,A}}{p_{O_2,B}}\right)} \quad (2.3)$$

Diese ist jedoch nur für Membrantabletten aussagekräftig, da die Triebkräfte für Membran und Träger unterschiedlich sind [10]. Die Tatsache, dass dem Transport im Träger die Partialdruckdifferenz Δp_{O_2} als Triebkraft zugrunde liegt, macht die Berechnung der Permeanz für asymmetrische Membranen unmöglich, was den Vergleich verschiedener Membranen und Träger erschwert.

Permeabilität

Die Permeabilität wird durch Multiplizieren der Permeanz mit der Membrandicke L_M berechnet. Dadurch erhält man einen auf Fläche, Triebkraft und Dicke normierten Wert für den Durchfluss, der einen Vergleich verschiedener Materialien und Dicken vereinfacht. Auch dies ist nur für Membranen ohne Träger sinnvoll möglich.

$$P_{O_2} = J_{O_2} \cdot L_M \quad (2.4)$$

2.2.1 Transport durch den Mischleiter

2.2.1.1 Diffusion im Festkörper

Unter Vernachlässigung des Oberflächenaustauschs wird der Sauerstofftransport wie in Abbildung 2.2 gezeigt, durch die Leitfähigkeit des Materials für die Sauerstoffionen und Elektronen bestimmt.

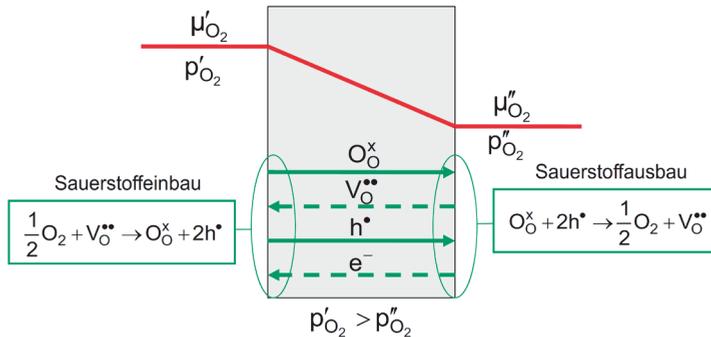


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf des Sauerstofftransports durch eine mischleitende keramische Membran

Nach *Norby* [11] ist die Stromdichte j_i der Ionen durch das Material abhängig von der mechanischen Beweglichkeit B_i der Ionen, der Konzentration der Ionen c_i und dem elektrochemischen Potenzialgradienten $-d\eta/dx$. Dieser setzt sich zusammen aus dem chemischen Potenzial μ_i , der Anzahl der Ladungsträger n_i , der Faradaykonstante F und dem elektrischen Potenzial ϕ . Somit lässt sich die Flussdichte durch Gleichung (2.5) ausdrücken.

$$j_i = B_i c_i \left(-\frac{d\eta}{dx} \right) = -B_i c_i \left[\frac{d\mu_i}{dx} + n_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.5)$$

Die Ladungsbeweglichkeit u_i ist die Funktion der Driftgeschwindigkeit v_d und des elektrischen Felds E nach Gleichung (2.6).

$$u_i = \frac{v_d}{E} \quad (2.6)$$

Wie in Gleichung (2.7) beschrieben, ist die mechanische Beweglichkeit B_i abhängig von der molbezogenen mechanischen Kraft f_{mech} und der Driftgeschwindigkeit v_d der Ionen. N_A beschreibt die Avogadro-Konstante.

$$B_i = \frac{v_d}{f_{mech}} \quad f_{mech} = F_{mech} \cdot N_A \quad (2.7)$$

Die mechanische Kraft F_{mech} kann auch als Produkt der Anzahl an Ladungsträgern, der Elementarladung e und dem elektrischen Feld beschrieben werden. Dadurch lässt sich die mechanische Kraft wie in folgenden Gleichungen (2.8) und (2.9) beschreiben, und dadurch in Beziehung zu u_i setzen.

$$B_i = \frac{u_i E}{f_{mech}} \qquad f_{mech} = n_i \cdot e \cdot E \cdot N_A \qquad (2.8)$$

$$B_i = \frac{u_i}{n_i \cdot e \cdot N_A} \Leftrightarrow u_i = B_i \cdot n_i \cdot e \cdot N_A \qquad (2.9)$$

Die Stromdichte J_i kann auch wie in Gleichung (2.10) als auf die Fläche A bezogene zeitliche Änderung der Gesamtladungszahl Q beschrieben werden. Mit der Gesamtladungszahl als Produkt aus Driftgeschwindigkeit v_d , Zeitdifferenz Δt , der Fläche A , der Ionenkonzentration c_i , der Avogadro-Konstante N_A , der Ladungszahl der Moleküle z und der Elementarladung e .

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \qquad Q = v_d \cdot \Delta t \cdot A \cdot c_i \cdot N_A \cdot z \cdot e \qquad (2.10)$$

Dadurch erhält man folgende Gleichung (2.11).

$$J_i = v_d \cdot c_i \cdot N_A \cdot z \cdot e \qquad (2.11)$$

Die Leitfähigkeit ist die Stromdichte bezogen auf das elektrische Feld nach Gleichung (2.12)

$$\sigma_i = \frac{J_i}{E} \qquad (2.12)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.6) und Gleichung (2.11) in Gleichung (2.12) folgt Gleichung (2.13).

$$\sigma_i = u_i \cdot c_i \cdot N_A \cdot z \cdot e \qquad (2.13)$$

In diese wird Gleichung (2.9) eingesetzt, wodurch man Gleichung (2.14) erhält. Das Produkt aus Avogadrokonstante und Elementarladung bildet die Faradaykonstante F .

$$\sigma_i = B_i \cdot n_i^2 \cdot e^2 \cdot N_A^2 \cdot c_i = B_i \cdot n_i^2 \cdot F^2 \cdot c_i \qquad F = N_A \cdot e \qquad (2.14)$$

Durch Umstellen nach B_i

$$B_i = \frac{\sigma_i}{(n_i \cdot F)^2 c_i} \qquad (2.15)$$

lässt sich dann Gleichung (2.15) in Gleichung (2.5) einsetzen, wodurch sich die Stromdichte nach Gleichung (2.16) ergibt, mit der der Teilchenstrom j_i ($i=1$: Elektronen, e^- oder $i=2$: Sauerstoffionen O_0^x) berechnet werden kann.

$$j_i = - \frac{\sigma_i}{(n_i \cdot F)^2} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} + n_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \qquad (2.16)$$

Grundlagen des Membranprozesses

Im stationären Zustand findet keine Ladungsansammlung statt.

$$2j_{V_o} = j_e - j_h \quad (2.17)$$

Bei mischleitenden Oxidkeramiken stehen alle Ladungsträger im Gleichgewicht.

$$\frac{1}{2} \nabla \mu_{O_2} = -\nabla \mu_{V_o} - \nabla \mu_e \quad (2.18)$$

$$\nabla \mu_e + \nabla \mu_h = 0 \quad (2.19)$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs $j_{O_2} = -1/2 j_{V_o}$ lassen sich die Gleichungen (2.16) - (2.19) kombinieren.

$$j_{O_2} = -\frac{1}{(nF)^2} \sigma_{amb} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial x} \quad \sigma_{amb} = \frac{\sigma_{el} \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \quad (2.20)$$

Die ambipolare Leitfähigkeit σ_{amb} wird aus der Parallelschaltung der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} und der elektronischen Leitfähigkeit σ_{el} gebildet. Das chemische Potenzial kann für ideale Gase als Partialdruck beschrieben werden.

$$\frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial x} \quad (2.21)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (2.21) in Gleichung (2.20) die Wagner-Gleichung nach Gleichung (2.22).

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{n^2 F^2 L_M} \int_{p_{O_2}}^{p_{O_2}} \sigma_{amb} d \ln p_{O_2} \quad (2.22)$$

Unter der Annahme, dass σ_{ion} unabhängig von p_{O_2} ist kann diese zu Gleichung (2.23) integriert werden.

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{n^2 F^2 L_M} \sigma_{amb} \ln \frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \quad (2.23)$$

Falls $\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$, dann entspricht $\sigma_{amb} \approx \sigma_{ion}$. Sowohl σ_{el} als auch σ_{ion} sind abhängig von der Temperatur.

2.2.1.2 Oberflächenaustausch

Neben dem Transport durch das Membranmaterial spielt je nach Material und insbesondere abhängig von der Dicke der Membran auch der Oberflächenaustausch eine Rolle. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen, hat der Oberflächenaustausch bei hinreichender Dicke keinen signifikanten Einfluss. Mit abnehmender Membrandicke wird der Oberflächenaustausch aber zunehmend geschwindigkeitsbestimmend. Bis zu dem Punkt, an dem der Volumentransport keinen relevanten Einfluss mehr auf die Permeationsrate hat.

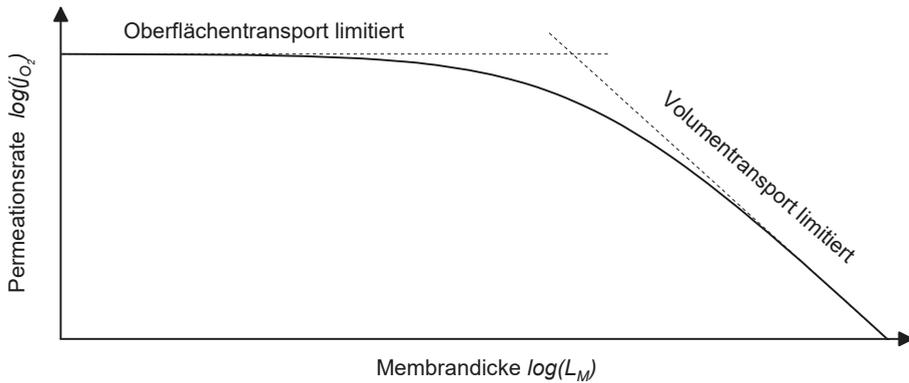


Abbildung 2.3: Doppelt logarithmische schematische Darstellung der Permeationsrate in Abhängigkeit von der Membrandicke.

Der Sauerstofffluss bei Oberflächenlimitierung lässt sich nahe dem Gleichgewicht durch die Onsager Gleichung beschreiben [12].

$$j_{O_2} = -j_{ex}^O \Delta \frac{\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad (2.24)$$

$\Delta \mu_{O_2}^{int}$ ist der Gradient des chemischen Potentials an der Gas/Festkörpergrenzfläche. j_{ex}^O ($\text{mol}_{O_2} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) beschreibt die Austauschrate bei Abwesenheit von Sauerstoffpotenzialgradienten nach Gleichung (2.25).

$$-j_{ex}^O = \frac{1}{4} k c_i \quad (2.25)$$

k ist der Oberflächenaustauschkoeffizient, c_i die Volumenkonzentration der Sauerstoffanionen im Gleichgewicht.

Der Umfang des Oberflächenaustauschs lässt sich nach *Bouwmeester* über die „charakteristische Dicke“ L_c beschreiben [13].

$$L_c = \frac{RT \sigma_{amb}}{n^2 F^2 j_{ex}^O} \quad (2.26)$$

Grundlagen des Membranprozesses

Die charakteristische Dicke lässt sich auch mithilfe der Nernst-Einstein Gleichung unter der Annahme $\sigma_{amb} \approx \sigma_{ion}$ ausdrücken:

$$\sigma_{ion} = \frac{c_O D_S z_O^2 F^2}{RT} \quad (2.27)$$

Hier beschreibt c_O die Konzentration der Sauerstoffionen, D_S den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Festkörper und z_O die Ladungszahl der Ionen. Durch Einsetzen von Gleichung (2.25) und Gleichung (2.27) in Gleichung (2.26) ergibt sich Gleichung (2.28).

$$L_c = \frac{D_S}{k} \quad (2.28)$$

Die Wagner-Gleichung kann dann um die charakteristische Dicke erweitert werden unter der Annahme, dass keine signifikante Partialdruckabhängigkeit von D_S und k besteht:

$$j_{O_2} = -\frac{1}{1+(2L_c/L_M)} \frac{\sigma_{amb}}{n^2 F^2} \frac{\Delta \mu_{O_2}^{total}}{L_M} \quad (2.29)$$

Durch einsetzen von Gleichung (2.21) in Gleichung (2.29) ergibt sich Gleichung (2.30)

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{1+(2L_c/L_M)L_M} \frac{\sigma_{amb}}{n^2 F^2} \int_{p_{O_2,P}}^{p_{O_2,F}} d \ln p_{O_2} \quad (2.30)$$

Diese kann unter der Annahme, dass σ_{amb} unabhängig von p_{O_2} ist, zu Gleichung (2.31) integriert werden.

$$j_{O_2} = \frac{RT}{1+(2L_c/L_M)L_M} \frac{\sigma_{amb}}{n^2 F^2} \ln \left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \right) = \frac{RT}{n^2 F^2 (L_M + 2L_c)} \sigma_{amb} \ln \left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \right) \quad (2.31)$$

Diese vereinfachte Beschreibung der Auswirkung des Oberflächenaustauschs lässt sich grafisch wie in Abbildung 2.4 darstellen. Die oft in der Literatur zu findende, vom Bulk-Transport verschiedene, Steigung des Partialdruckgradienten lässt sich aus Gleichung 2.31 nicht ableiten und ist daher hier auch nicht dargestellt [14].

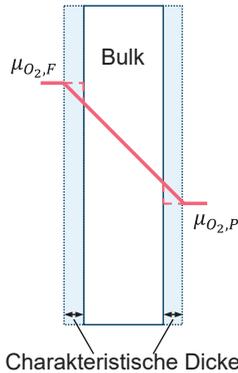


Abbildung 2.4: Vereinfachte schematische Darstellung des chemischen Potentials bei Verwendung der erweiterten Wagner-Gleichung mit Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke

2.2.1.3 Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs

Ansätze, die auch die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs berücksichtigen, finden sich u.a. bei *Lane et al.* [15] und *Zhu et al.* [16]

Nach Lane et al.

Bei *Lane et al.* wird die charakteristische Dicke als Funktion der Partialdrücke auf Feed- und Permeatseite der Membran beschrieben [15]. Die Tatsache, dass auch $\sigma_{amb} = f(p_{O_2})$ ist, wird hier weiterhin vernachlässigt.

$$j_{O_2} = \frac{RT}{n^2 F^2 [L_M + L_c(p_{O_2,F}) + L_c(p_{O_2,P})]} \sigma_{amb} \ln \left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \right) \quad (2.32)$$

Die partialdruckabhängige charakteristische Dicke bzw. die Partialdruckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und des Oberflächenaustauschkoeffizienten werden aus O^{16}/O^{18} Isotopenaustausch / SIMS- Messungen (secondary ion mass spectrometry), Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen oder auch Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Partialdrücken gewonnen. Beide werden üblicherweise über einen $p_{O_2}^n$ Ansatz approximiert [17].

$$L_c = \frac{D(p_{O_2})}{k(p_{O_2})} = \frac{D^0 p_{O_2}^{n_D}}{k^0 p_{O_2}^{n_k}} = \frac{D^0}{k^0} p_{O_2}^{n_D - n_k} = L_c^0 p_{O_2}^n \quad (2.33)$$

Mit den Faktoren D^0 und k^0 für den Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten sowie den dazugehörigen Exponenten n_D und n_k .

Man unterscheidet zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten D^* , dem Ionendiffusionskoeffizient D_o , dem Leerstellendiffusionskoeffizienten D_{V_o} und dem chemischen Diffusionskoeffizienten D^δ [18]. Der Zusammenhang zwischen Leerstellendiffusionskoeffizient D_{V_o} und Ionendiffusionskoeffizient D_o [19] besteht über die Konzentrationen von Leerstellen c_v und Ionen c_o .

$$D_o = D_{V_o} \frac{c_{V_o}}{c_o} \quad (2.34)$$

Diese wiederum stehen nach folgender Gleichung mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D^* im Zusammenhang.

$$D^* = D_{V_o} \frac{c_{V_o}}{c_o} f = D_o f \quad (2.35)$$

Der Korrelationsfaktor f hat mit der Sprungfrequenz zu tun und wird in der Literatur für Perowskite üblicherweise mit der Haven-ratio gleichgesetzt und $f = 0,69$ verwendet [20]. Der chemische Diffusionskoeffizient kann durch den thermodynamischen Faktor γ_o in die anderen Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden.

$$\gamma_o = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial \ln (3-\delta)} \right)_T \quad (2.36)$$

$$D^\delta = D_o \gamma_o = \frac{D^*}{f} \gamma_o \quad (2.37)$$

Für den chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten k^δ gilt [15]:

$$k^\delta = k^* \gamma \quad (2.38)$$

Nach Zhu et al.

Zhu et al. weichen in der Form etwas weiter von der Wagner-Gleichung ab, indem sie die einzelnen Transportschritte als Widerstände beschreiben [16]. Genauso wie in der erweiterten Wagner-Gleichung wird in diesem Modell der Transport aus dem Oberflächenaustausch auf beiden Seiten der Membran und dem Transport durch das Membranmaterial beschrieben. Die Triebkraft wird auch in diesem Modell durch das chemische Potenzial beschrieben.

Für das Modell gelten folgende Annahmen:

- 1) Die Transporteigenschaften von Elektronen/Elektronenlöchern und Sauerstoffionen sind konstant, unabhängig von Position und chemischem Potenzial.
- 2) Die Konzentrationspolarisation ist vernachlässigbar.

- 3) Alle Schritte des Einbaus, Adsorption, Dissoziation, Ladungsübertragung, Oberflächendiffusion und Einbau der Sauerstoffionen ins Gitter finden unter isothermen Bedingungen statt (vgl. Gleichung (2.1)).

Der Gesamtwiderstand $r_{tot} = r' + r_b + r''$ setzt sich dabei wie in Abbildung 2.5 gezeigt aus den Oberflächenwiderständen r' und r'' und dem Transportwiderstand der mischleitenden Keramik r_b zusammen.

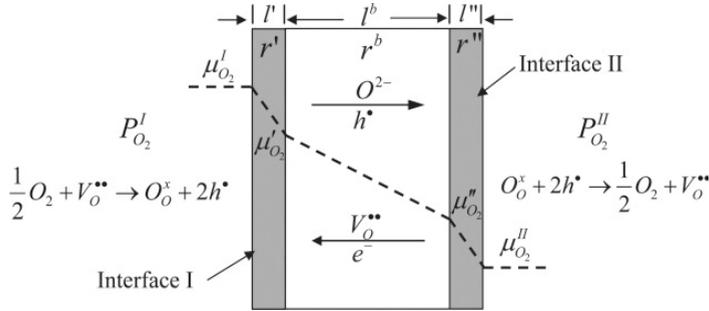


Abbildung 2.5: Schema des Sauerstofftransports nach Zhu et al. [16] (mit Genehmigung von John Wiley and Sons 5734810002595)

Der Fluss durch die Membran lässt sich nach Gleichung 2.39 berechnen.

$$j_{O_2} = \frac{RT}{n^2 F^2 r_{tot}} \ln \left(\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right) = \frac{RT}{n^2 F^2 r' + r^b + r''} \ln \left(\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right) \quad (2.39)$$

Der Gesamtwiderstand lässt sich durch Umstellen von Gleichung (2.39) bestimmen.

$$r_{tot} = \frac{RT}{n^2 F^2 j_{O_2}} \ln \left(\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right) \quad (2.40)$$

Die Oberflächenwiderstände werden nach Gleichung (2.41) als Funktion der Partialdrücke beschrieben.

$$r' = r'_0 \left(\frac{p'_{O_2}}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad r'' = r''_0 \left(\frac{p''_{O_2}}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

Außerdem gilt für den Gesamtwiderstand

$$r_{tot} = r'_0 \left(\frac{p_{O_2}^I}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2}} + (r^b + r'') \quad (2.42)$$

und

$$r_{tot} = r''_0 \left(\frac{p_{O_2}^{II}}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2}} + (r^b + r') \quad (2.43)$$

r_{tot} kann durch Gleichung (2.40) bestimmt werden. Bei Variation des Partialdrucks auf der Feedseite (Variation des eingesetzten Feedflusses) kann durch lineare Regression r' und durch Variation des Partialdrucks auf der Permeatseite (Variation des Sweepflusses) r'' bestimmt werden.

Weitere Ansätze zur Modellierung finden sich in einem Übersichtsartikel von *Li et al.* [21].

2.2.1.4 Effektive Oberfläche

Zwischen der geometrischen Oberfläche einer Membran und der realen Membranfläche existieren Abweichungen, die durch die Rauheit/Unebenheit verursacht werden. Dies führt zu einer Vergrößerung der tatsächlich zum Austausch zur Verfügung stehenden realen Oberfläche. Im Fall von asymmetrischen Membranen wird ein Teil der Membranfläche auf einer Seite durch den porösen Träger bedeckt. Im Falle eines arteigenen Trägers erfolgt ein Transport jedoch auch durch den Träger [22], [23].

In der Literatur finden sich Ansätze diesen Tatsachen durch die Einführung eines Faktors β Rechnung zu tragen.

$$\beta = \frac{A_{eff}}{A_{geom}} \quad (2.44)$$

Für die hier behandelten BSCF Membranen wurde der Faktor für die Membranseite von *Schulze-Küppers* durch Topografieuntersuchungen zu $\beta^M = 1,25$ bestimmt [24].

Für die Trägerseite der Membran spielen die offene Membranfläche A_{offen} und die aktive Fläche des Trägers A_{akt} eine Rolle. Die offene Fläche berechnet sich unter Vernachlässigung des Unterschieds zwischen effektiver und geometrischer Oberfläche durch Multiplikation mit der Porosität ε des Trägers nach:

$$A_{offen} = A_{geom} \cdot \varepsilon \quad (2.45)$$

Die aktive Fläche des Trägers wird laut Literatur mit der spezifischen Oberfläche des Trägers A_{spez} , der charakteristischen Dicke L_c , und der Tortuosität τ zu

$$A_{akt} = A_{spez} A_{geom} L_{akt} \quad L_{akt} = \sqrt{\frac{L_c}{A_{spez}} \frac{1-\varepsilon}{\tau}} \quad (2.46)$$

bestimmt. Der Faktor β^T kann dann nach

$$\beta^T = \frac{A_{offen} + A_{akt}}{A_{geom}} \quad (2.47)$$

berechnet werden. Laut Literatur wird die charakteristische Dicke zu:

$$L_c^M = \frac{L_c}{\beta^M} \quad L_c^T = \frac{L_c}{\beta^T} \quad (2.48)$$

Dadurch wird die erweiterte Wagner-Gleichung (Gleichung (2.31)) zu:

$$j_{O_2} = \frac{RT}{n^2 F^2 (L_M + L_c^M + L_c^T)} \sigma_{amb} \ln \left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \right) \quad (2.49)$$

Das Hinzufügen der β -Faktoren führt laut Literatur bislang nicht zu einer besseren Übereinstimmung [25].

2.2.2 Transport durch den Träger

Für die Minimierung der Membrandicke besteht die Notwendigkeit einen porösen Träger (Support/Substrat) zu verwenden, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Der Träger stellt für den Gastransport ebenfalls einen Widerstand dar, der möglichst gering sein sollte, um nicht den Effekt der dünneren Membran zu annullieren.

Für die in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen sind die relevanten Transportarten:

- Knudsendiffusion
- Molekulare Diffusion
- Viskoser Fluss

Oberflächendiffusion wird bei den vorliegenden Temperaturen und Porendurchmessern im Mikrometerbereich nicht berücksichtigt. Wie in Abbildung 2.6 anhand eines Ersatzschaltbilds gezeigt, verlaufen Knudsendiffusion und viskoser Fluss parallel zueinander in Reihe mit der binären Diffusion [26].

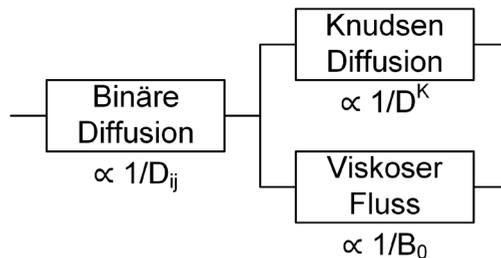


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild des BFM nach Unije [18]

2.2.2.1 Knudsendiffusion

Knudsendiffusion tritt bei kleinen Porendurchmessern auf, sobald die freie Weglänge λ der Gase im Bereich des Porendurchmessers liegt.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_M^2 p_t} \quad (2.50)$$

Mit der Boltzmann-Konstante k_B , der absoluten Temperatur T , dem Moleküldurchmesser d_M und dem Absolutdruck p_i .

Der Grad der Beeinflussung des Gastransportes durch Knudsendiffusion lässt sich durch die Knudsenzah ausdrücken, die das Verhältnis von freier Weglänge λ zu Porendurchmesser d_p beschreibt. Je kleiner die Knudsenzah Kn umso geringer ist der Einfluss der Knudsendiffusion.

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \tag{2.51}$$

Üblicherweise werden die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Strömungsregime unterschieden [27], [28].

Tabelle 2.1: Unterteilung der Strömungsregime anhand von Porendurchmesser bzw. Knudsenzah

Bedingung	Knudsenzah	Regime
$\lambda \ll d_p$	$Kn \leq 0,01$	Viskos
$\lambda \approx d_p$	$0,1 < Kn < 10$	Übergangsbereich
$\lambda \gg d_p$	$Kn \geq 10$	Knudsen

Der Knudsendiffusionskoeffizient D_i^K kann nach Gleichung (2.52) berechnet werden und beschreibt den Diffusionsprozess in geraden Porenkanälen. Dieser ist unabhängig vom Druck und anderen Gasspezies.

$$D_i^K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{2.52}$$

2.2.2.2 Molekulare Diffusion

Für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten binären Gasgemische wird die molekulare Diffusion durch den binären Diffusionskoeffizienten beschrieben. Diese kann entweder nach *Chapman-Enskog* (CE) [29] oder dem empirischen Modell von *Fuller et al.* auch bekannt als *Fuller, Schettler and Giddings* (FSG) [30] berechnet werden.

Zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach CE müssen der Lennard-Jones Durchmesser (Stoßdurchmesser) σ_{ij} sowie der Lennard-Jones Energieparameter (Stoßenergie) ε_{ij}/k_B bekannt sein. Die Literaturwerte der Einzelmoleküle $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$ werden nach folgenden Regeln (Gleichung (2.53) und (2.54)) kombiniert [31].

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{2.53}$$

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}{k_B \cdot k_B}} \tag{2.54}$$

Mit dem Energieparameter und der Temperatur T des Gasgemischs wird die reduzierte Temperatur T^* nach Gleichung (2.55) berechnet.

$$T^* = \frac{T k_B}{\varepsilon_{ij}} \quad (2.55)$$

Die reduzierte Temperatur wiederum wird für die Bestimmung des Lennard Jones 12-6 Stoßintegral Ω_{ij} verwendet. Hierzu kann entweder auf Tabellen zurückgegriffen oder die von *Neufeld et al.* entwickelte Gleichung (2.56) angewendet werden. Diese vereinfacht die Implementierung in einen Programmcode [32].

$$\Omega_{ij} = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,19300}{e^{0,47635 T^*}} + \frac{1,03587}{e^{1,52996 T^*}} + \frac{1,76474}{e^{3,89411 T^*}} \quad (2.56)$$

Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} erfolgt nach Gleichung (2.57) [33]. Bezüglich des Terms $1,88 \cdot 10^{-3}$ existieren in der Literatur abweichende Quellen, die jedoch nicht signifikant sind ($1,86 \cdot 10^{-3}$) [34]–[36]. M beschreibt die jeweiligen Molmassen, p_t den Absolutdruck.

$$D_{ij} = \frac{1,88 \cdot 10^{-3} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)}}{p_t \sigma_{ij} \Omega_{ij}} \quad (2.57)$$

Alternativ wird oft das empirische Modell von *Fuller et al.* zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten verwendet [30].

$$D_{ij} = 10^{-3} \frac{T^{1,75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}}}{p_t [(\sum_i V_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum_j V_j)^{\frac{1}{3}}]^2} \quad (2.58)$$

2.2.2.3 Viskoser Fluss

Der viskose Fluss kann für kleine Poren und laminare Strömungen ähnlich dem Hagen-Poiseuille Gesetz beschrieben werden [37].

$$j_{vis} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{d_p^2}{32 \eta} \frac{p}{RT} \frac{\partial p}{\partial x} = B_0 \frac{p}{RT} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.59)$$

Für diese Arbeit ist insbesondere der Permeabilitätskoeffizient B_0 von Interesse. Dieser wird wie folgt berechnet [38]

$$B_0 = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{d_p^2}{32} \quad (2.60)$$

2.2.2.4 Porosität und Tortuosität

Die Porosität ε beschreibt den Anteil der Poren am Gesamtvolumen. Man unterscheidet zwischen offener und geschlossener Porosität. Für diese Arbeit spielt nur offene Porosität eine Rolle, da nur diese zum Gastransport beiträgt. Die Tortuosität τ beschreibt den Einfluss von Strömungshindernissen auf den Verlauf einer Strömung. Vereinfacht wird sie oft als das Verhältnis von L^{eff}/L beschrieben. Wobei L die gerade Strecke (Dicke der porösen Schicht) und L^{eff} den gewundenen Weg der Gasmoleküle durch die Poren beschreibt. Diese Betrachtung ist auf den ersten Blick sehr einprägsam, funktioniert aber nur bei speziellen und meist trivialen Porenstrukturen [39]. Diese geometrische Tortuosität τ_g kann nach Gleichung (2.61) berechnet werden.

$$\tau_g = \frac{L^{eff}}{L} \quad (2.61)$$

In der Praxis kommen für die Berechnung dieser Art von Tortuosität eine ganze Reihe von Perkolationsmodellen zum Einsatz, die an binarisierten Daten von CT-Messungen des porösen Trägers bestimmt werden.

Insgesamt beschreibt *Clennell* vier Arten von Tortuosität, die einander ähnlich sind, aber nicht miteinander verwechselt werden dürfen [39]. Die am besten zu den bei Gastrennmembranen vorliegenden Transportmechanismen passende Art der Tortuositätsbestimmung ist demnach die diffusive Tortuosität. Diese beschreibt die Diffusion eines Gases durch eine poröse Struktur. Durch die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit kann man dann nach Gleichung (2.62) die diffusive Tortuosität berechnen.

$$\tau_d = \frac{\varepsilon D_0}{D_{eff}} \quad (2.62)$$

Der Zusammenhang zwischen geometrischer Tortuosität und diffusiver Tortuosität kann nach *Peterson* durch die Einführung des Faktors β (Gleichung (2.63)) beschrieben werden [40]

$$\beta = \frac{A_{min}}{A_{max}} = \frac{r_{min}^2}{r_{max}^2} \quad (2.63)$$

Somit lässt sich die diffusive Tortuosität nach Gleichung (2.64) näherungsweise in eine geometrische Tortuosität umrechnen.

$$\tau_g = \tau_d \cdot \beta \quad (2.64)$$

Aufgrund der Aufrechterhaltung des Porenvolumens wird der Tortuositätsfaktor κ zur Berechnung der effektiven Diffusion verwendet [41], [42].

$$\kappa = \tau^2 \quad (2.65)$$

Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität

Für sphärische Poren besteht ein Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität. Dieser wird oft durch die Bruggeman Korrelation beschrieben [43].

$$\tau = \varepsilon^{-1/2} \quad (2.66)$$

Alternativ kann auch der Ansatz nach *Kong et al.* verwendet werden [44].

$$\tau = \frac{(1+\varepsilon)^2}{\varepsilon(1+\varepsilon)^2 + 4\varepsilon^2(1-\varepsilon)} \quad (2.67)$$

Ausführlich wird das Thema der verschiedenen Arten der verschiedenen Arten von Tortuosität in den Arbeiten von *Holzer et al.* behandelt [45].

2.2.2.5 Transportmodelle für poröse Träger

Für den Transport durch den Träger existieren verschiedene Modelle. Die in der Literatur meist diskutierten sind das von *Mason et al.* entwickelte *Dusty gas model* (DGM) [46] und das *Binary friction model* nach *Kerkhof* (BFM) [47]. Beide Modelle berücksichtigen Binäre Diffusion, Knudsendiffusion und viskosen Fluss.

Allgemein kann das DGM nach Gleichung (2.68) beschrieben werden.

$$\sum_{j=1, j \neq O_2}^n \frac{x_{O_2} \cdot j_j - x_j \cdot j_{O_2}}{p_{O_2} D_{O_2, j}^{eff}} - \frac{j_{O_2}}{p \cdot D_{O_2, Kn}^{eff}} = \frac{1}{RT} \frac{\delta x_{O_2}}{\delta z} + \frac{x_{O_2}}{pRT} \left(\frac{B_0 p}{\eta D_{O_2, Kn}^{eff}} + 1 \right) \frac{\delta p}{\delta z} \quad (2.68)$$

Der Sauerstofffluss durch einen inerten Träger ohne Absolutdruckdifferenz über die Trägerdicke kann durch Gleichung (2.69) beschrieben werden [23].

$$j_{O_2} = -\frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2}^K \frac{1}{RTL_S} \left(\frac{dp_{O_2}}{dx} \right) - \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r_p^2}{8RT \eta} \frac{p_{O_2}}{L_S} \left(\frac{dp_{O_2}}{dx} \right) \quad (2.69)$$

Das BFM ist eine Modifikation der Maxwell-Stefan-Lightfoot-Gleichung und kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$\frac{1}{p_t} \vec{\nabla} p_{O_2} = RT \sum_{i=1}^n \frac{x_{O_2} \vec{j}_i - x_i \vec{j}_{O_2}}{p_i \frac{\varepsilon}{K} D_{O_2, i}} - r_{im} \vec{j}_{O_2} \quad (2.70)$$

Wobei R die molare Gaskonstante ist, T die Temperatur, p_t und p_{O_2} der Gesamt- und Partialdruck der diffundierenden Substanz, r_{im} der Reibungsterm und $D_{O_2, j}$ der binäre Diffusionskoeffizient. j, x , und i bezeichnen den Fluss, den Molenbruch bzw. die transportierte Spezies.

Für den Fall, dass nur Sauerstoff als mobile Spezies in den Poren vorliegt, vereinfacht sich Gleichung (2.70) zu:

$$\frac{1}{p_t} \vec{\nabla} p_{O_2} = -RT \frac{x_j j_{O_2}}{p_t \frac{\varepsilon}{\kappa} D_{O_2 j}} - r_{im} \vec{j}_{O_2} \quad (2.71)$$

Für den Reibungsterm gilt:

$$r_{im} = \frac{RT}{p_t} \left(D_{O_2}^{\kappa} + \frac{B_0}{\eta} \right)^{-1} \quad (2.72)$$

Der Fluss durch den porösen Träger kann unter der Annahme, dass nur der Sauerstoff als mobile Spezies vorliegt und der von *Unjje et al.* entwickelten Vereinfachung des mittleren Drucks nach Gleichung 2.73 berechnet werden [26].

$$j_{O_2} = \frac{p_{O_2,A} - p_{O_2,B}}{RTL_S} \cdot \frac{1}{\frac{p_t - \frac{p_{O_2,A} + p_{O_2,B}}{2}}{\frac{\varepsilon}{\kappa} D_{O_2 j} p_t} + \frac{1}{\frac{\varepsilon}{\kappa} D_{O_2}^{\kappa} + \frac{B_0 p_t}{\eta}}} \quad (2.73)$$

Für den Fall, dass nur eine Spezies im Träger vorliegt, vereinfacht sich Gleichung (2.73) zu:

$$j_{O_2} = \frac{p_{O_2,A} - p_{O_2,B}}{RTL_S} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} D_{O_2}^{\kappa} + \frac{B_0 p_t}{\eta} \right) \quad (2.74)$$

2.2.3 Transport in der Gasphase

Der Transport von Sauerstoff durch die Membran kann zu dem Effekt der Konzentrationspolarisation führen. Unter Konzentrationspolarisation versteht man den Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht nahe der Membran, der entsteht, wenn eine Spezies durch die Membran permeiert. Innerhalb der Grenzschicht erfolgt eine Abreicherung auf der Feedseite und eine Anreicherung auf der Permeatseite der Membran, wodurch die Triebkraft für den Transport verringert wird. Die Ausprägung der Konzentrationspolarisation kann sehr unterschiedlich sein. Im besten Fall betrifft sie nur die laminare Grenzschicht, die unabhängig von der Strömungsform im Kernbereich der Strömung bei paralleler Überströmung auftritt. Bei der Überströmung komplexer Geometrien kann die Grenzschicht aufgrund von Grenzschichtablösung deutlich größer sein. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Membranen kommt es aufgrund der theoretisch unendlichen Selektivität des Membranmaterials sowie der großen Leistungsfähigkeit zu stark ausgeprägter Konzentrationspolarisation. Daher ist die experimentell bestimmbare Triebkraft, die aus den Partialdrücken am Ausgang des Experiments bestimmt wird, immer größer als die tatsächlich an der Membran anliegende Triebkraft.

$$\ln\left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}}\right) > \ln\left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}}\right) \quad (2.75)$$

Innerhalb der Grenzschicht kann die Massenbilanz für den Fall konstanter Strömungen wie folgt beschrieben werden [48], [49].

$$j_{F,O_2} - D_{O_2N_2} \frac{\partial x_{O_2}}{\partial z} = j_{P,O_2} \quad (2.76)$$

Dabei bezeichnet j den flächenspezifischen Volumenstrom, $D_{O_2N_2}$ den binären Diffusionskoeffizienten (vgl. Gleichung (2.57), (2.58)). Die Dicke der Grenzschicht wird mit z angegeben. Qualitativ gelten die in Abbildung 2.7 dargestellten Einflussfaktoren [49]. Je turbulenter die Strömung nahe der Oberfläche, umso kleiner wird die Grenzschicht δ und somit die Konzentrationspolarisation. Der Anreicherungsfaktor E_0 ist das Verhältnis der Konzentrationen der permeierenden Spezies in Feed und Permeat $c_{F,O_2}/c_{P,O_2}$. Je größer E_0 , umso größer die Konzentrationspolarisation. Der Permeatfluss durch die Membran wirkt ebenfalls verstärkend auf die Konzentrationspolarisation. Ein hoher Diffusionskoeffizient D_{ij} verringert die Konzentrationspolarisation.

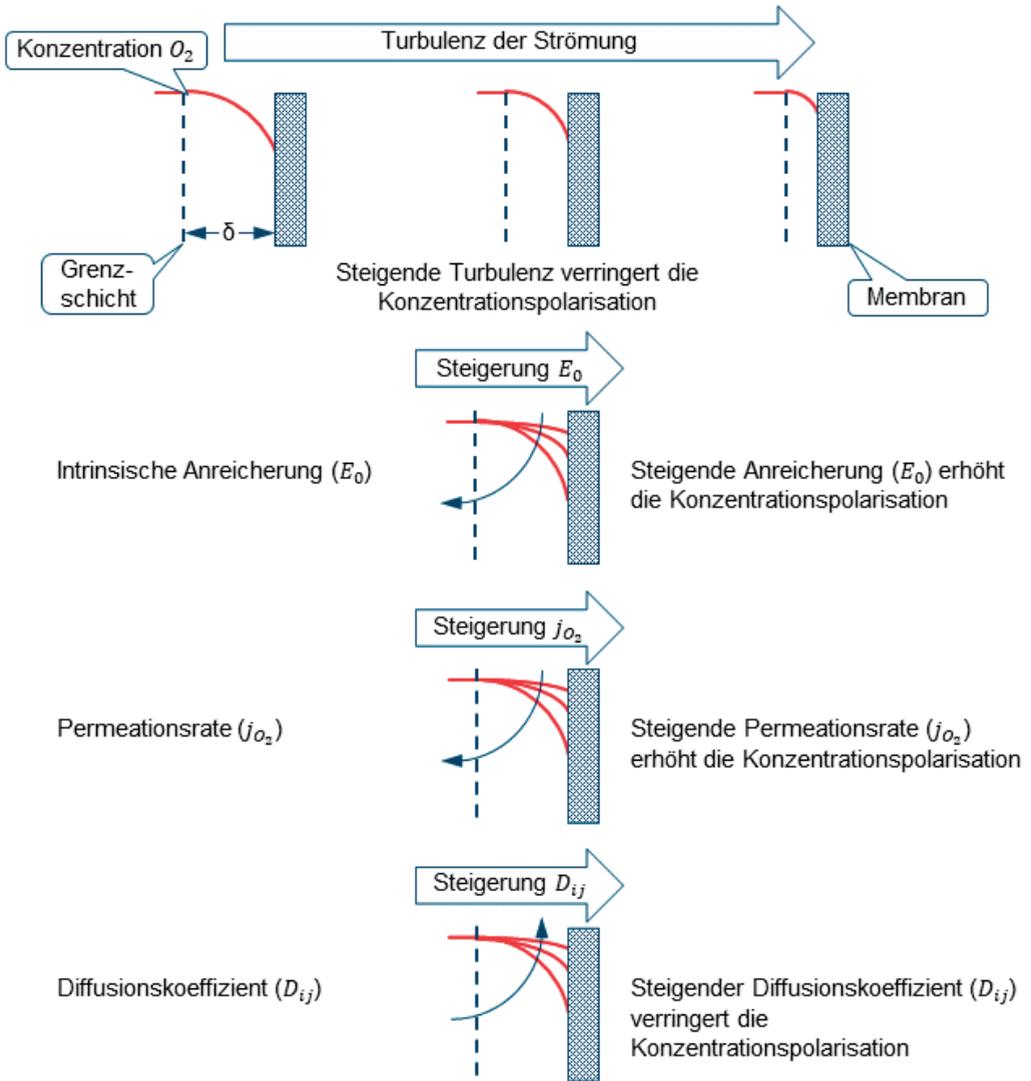


Abbildung 2.7: Einflussfaktoren der Konzentrationspolarisation nach Baker [49]

Für einfache Geometrien kann versucht werden die Dicke der Grenzschicht bzw. den Stoffübergangskoeffizienten aus verschiedenen dimensionslosen Kennzahlen abzuschätzen (Sherwood-Korrelation) [48]. Jedoch führt dies bei komplexen Geometrien, wie den in dieser Arbeit behandelten Testzellen, zu sehr unsicheren Ergebnissen. Daher ist die numerische Strömungssimulation (CFD) besser geeignet, um die experimentell nicht zugängliche Konzentrationspolarisation nahe der Memranoberfläche zu bestimmen.

2.3 Membran-Material

Materialien mit einer Perowskitstruktur weisen die höchsten Leitfähigkeiten für Sauerstoffionen auf. Sie besitzen eine $ABO_{3-\delta}$ Grundstruktur. Die Eignung von Perowskiten als Sauerstoffionenleiter wurde erstmals von *Teraoka et al.* [50] beschrieben.

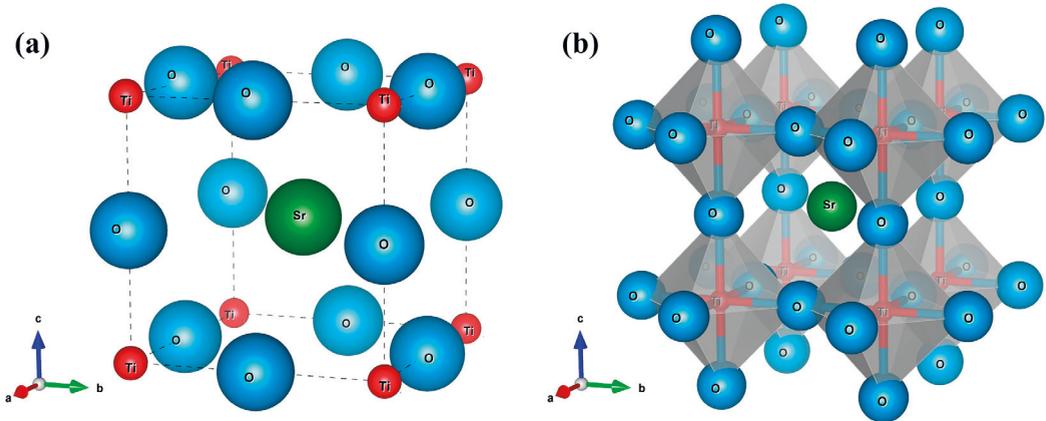


Abbildung 2.8: Beispiel einer Perowskitstruktur; $SrTiO_{3-\delta}$ [17]

Von allen Perowskiten weist $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF5582) eine der höchsten Leitfähigkeiten auf [51]. Jedoch bilden die enthaltenen Erdalkalimetalle (Ba, Sr) bei Kontakt mit CO_2 sauerstoffundurchlässige Karbonate [52]. Auch neigt das Material abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zu einer Umwandlung von der kubischen in eine hexagonale Phase mit geringerer Leitfähigkeit für Sauerstoffionen [53]. Aufgrund der hohen Permeabilität unter Laborbedingungen und der guten Datenlage ist das Material für diese Arbeit geeignet. Alternativ wird in dieser Arbeit $SrTi_{0,75}F_{0,25}O_{3-\delta}$ (STF) stellvertretend für Materialien mit niedriger Leitfähigkeit untersucht.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung asymmetrischer Membranen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Membranproben wurden mittels Folienguss mit den von *Schulze-Küppers* [24] entwickelten Rezepturen hergestellt. Dort findet sich auch eine detaillierte Beschreibung. Für asymmetrische Membranen wurde als Porenbildner 30 Gew.% Maisstärke verwendet. Membran und Träger wurden in diesem Fall mittels sequenziellem Folienguss gegossen, bei dem zuerst die Membranschicht und dann der poröse Träger aufeinander gegossen werden. Anschließend wurden die Proben ausgestanzt und gesintert, sodass die Membranschicht verdichtet und der Porenbildner im Träger ausgebrannt wird.

3.2 Permeationsmessungen

Zur Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate werden planare runde Membranproben mit einem Durchmesser von ≤ 15 mm in einem dafür konzipierten Permeationsprüfstand getestet. Die in Abbildung 3.1 gezeigte, von *Betz* verwendete Testzelle aus Quarzglas wird hierzu in einen Rohr-Ofen der Firma Nabertherm GmbH Typ RS100 eingebaut, der die Probe und Gasströme auf Betriebstemperatur aufheizt [54].

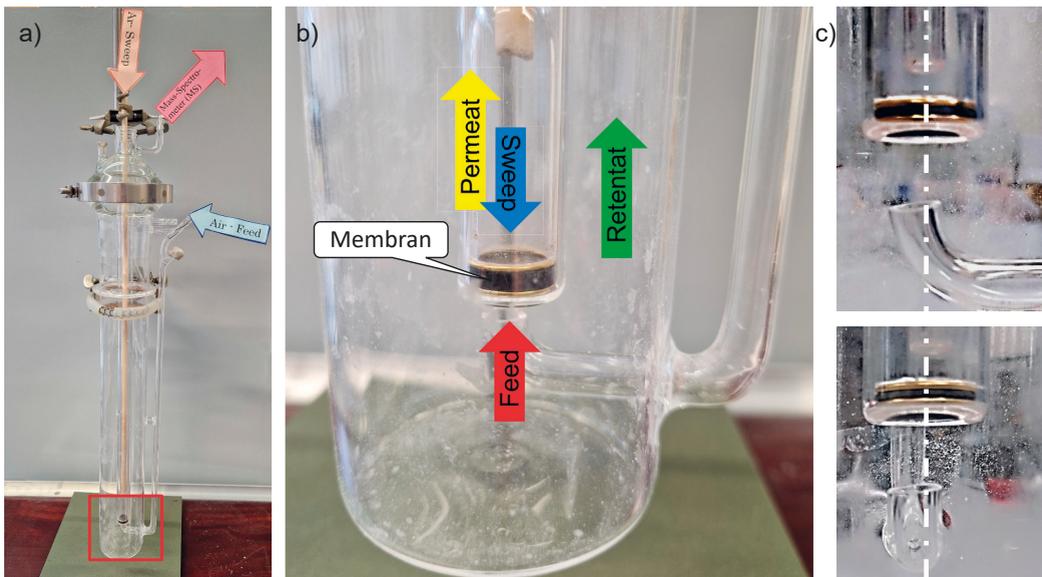


Abbildung 3.1: a) Gesamtansicht der Testzelle aus Quarzglas; b) Detailsicht mit eingebauter Membran und Bezeichnung der Gasflüsse; c) Abweichungen des Feedeinlassrohrs von der Normalen der Membranprobe [54]

Wie in Abbildung 3.1 c) gezeigt existieren Abweichungen zwischen der Normalen der Membranprobe und dem Feedeinlass. Zur Verbesserung der Ausrichtung zwischen Feedeinlass und Membran wurde ein Teil der Testzelle neu konstruiert und gefertigt (Glasbläserei ZEA-1 des Forschungszentrums Jülich). Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, wird das Feedrohr in der neuen Version durch den Boden der Zelle geführt, wodurch sich weniger Freiheitsgrade für Fehler ergeben. Während der Fertigung können im kritischen Bereich jetzt nur noch Abweichungen bei der Position des Rohrdurchgangs, der Länge des Rohrstücks und des Winkels der Durchführung auftreten. Die Verformung im Betrieb wird auf ein Minimum reduziert, da die Schwerkraft längs des Rohres wirkt. Die Länge des geraden Rohrstücks am Ende (30 mm) ist nun auch zur weitestgehenden Wiederherstellung des Strömungsprofils ausreichend



Abbildung 3.2: Version 2 des Feedeinlassrohrs der Testzelle für die Permeationsmessungen

Der in Abbildung 3.3 gezeigte Einbau und die Abdichtung der Proben erfolgt, wie von *Niehoff* beschrieben, mithilfe von Goldringen ($d_i = 13 \text{ mm}$, Schnurstärke 1 mm) [25]. Durch die Verwendung von zwei Goldringen wird die Abdichtung sichergestellt und ein Brechen der Membranen verhindert.

Experimentelle Methoden

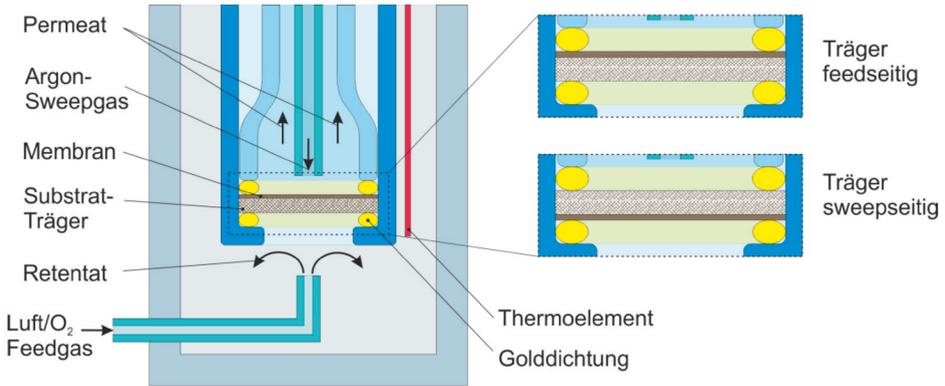


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Testzelle und der verschiedenen Betriebsweisen der Membranen, Träger auf Feedseite (SF) / Träger auf Permeatseite (SP) [25]

Die Feed- und Sweepflüsse werden mit Massendurchflussreglern eingestellt und der Fluss des aus dem Permeatbereich austretenden Gases wird mit einem Massendurchflussmesser bestimmt. Die Zusammensetzung der Mischung aus Sweep- und Permeatgas wird mithilfe eines Massenspektrometers (Pfeiffer Vakuum Omnistar) gemessen. Alle für die Auswertung relevanten Geräte sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

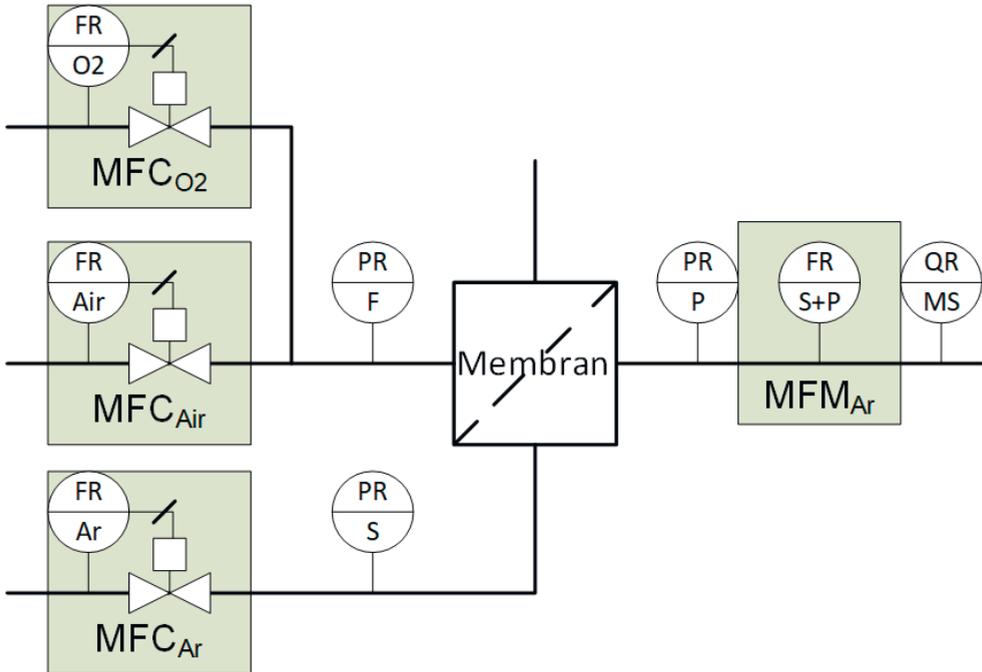


Abbildung 3.4: Vereinfachtes Fließbild des Permeationsprüfstands mit den für die Auswertung relevanten Instrumenten

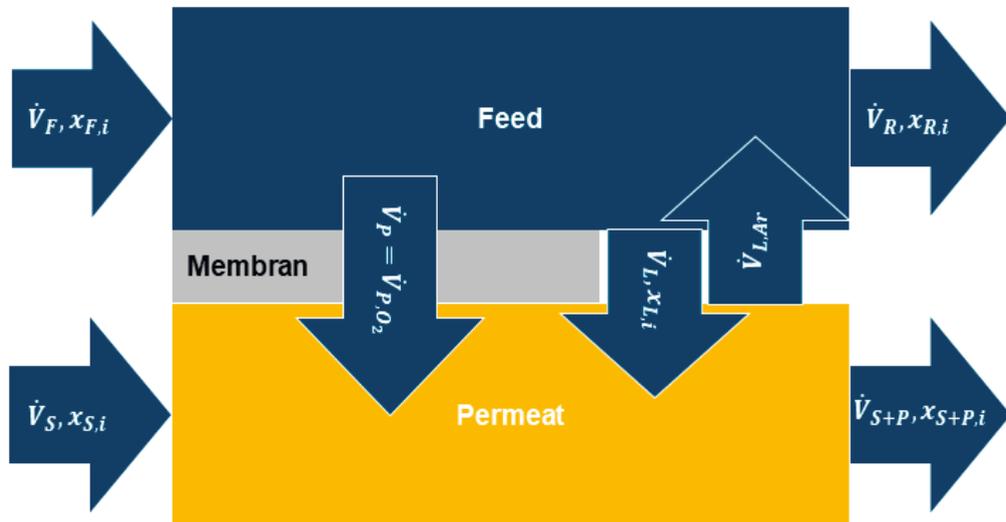
MFC_{O_2} und MFC_{Air} bezeichnen die Durchflussregler im Feed, MFC_{Ar} der Durchflussregler Sweep. PR/F, S, P sind die Drucksensoren an den jeweiligen Positionen. MFM_{Ar} ist der Durchflussmesser im Permeat. Das Massenspektrometer ist mit QR/MS bezeichnet.

Der Aufbau entspricht schematisch einer Vielzahl anderer Permeationsprüfstände [16], [48], [51], [55], [56].

3.2.1 Auswertung der experimentellen Ergebnisse

3.2.1.1 Massenbilanz

Zur Auswertung der Rohdaten einer Permeationsmessung ist es erforderlich, die jeweiligen Einzelmesswerte mithilfe der Massenbilanz zu den benötigten Messergebnissen zu berechnen. Die relevanten Größen sind schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Diese wird hier äquivalent als Volumenstrombilanz ausgedrückt.



- \dot{V}_F = Feed (O₂ oder Luft)
- \dot{V}_R = Retentat (O₂ oder abgereicherte Luft)
- \dot{V}_P = Permeat (O₂ Fluss durch die Membran)
- \dot{V}_S = Sweep (Argon)
- \dot{V}_{S+P} = Sweep + Permeat
- $\dot{V}_L, \dot{V}_{L,Ar}$ = Mögliche Leckagen

Abbildung 3.5: Volumenströme im Inneren der Testzelle. Der Ort der Leckagen (Dichtung/Riss/Punktdefekt) ist nicht lokalisierbar.

Feed

Der Volumenstrom Feed \dot{V}_F setzt sich aus den Volumenströmen des Massendurchflussreglers für Luft und dem Massendurchflussregler für O_2 zusammen.

$$\dot{V}_F = \dot{V}_{F,O_2} + \dot{V}_{F,N_2} = MFC_{Luft} + MFC_{O_2} \quad (3.1)$$

Sweep

Der Volumenstrom Sweep \dot{V}_S entspricht dem für den Massendurchflussregler Argon vorgegebenen Wert. Verunreinigungen von 0,2 Pa O_2 und 0,5 Pa N_2 , wie sie bei dem als Sweepgas verwendeten Argon 5.0 zu finden sind, werden vernachlässigt, da sie keinen signifikanten Unterschied machen [57].

$$\dot{V}_S = \dot{V}_{S,Ar} = MFC_{Ar} \quad (3.2)$$

Retentat

Der Volumenstrom Retentat \dot{V}_R sowie die Partialdrücke des Retentats werden theoretisch aus dem Feedfluss \dot{V}_F , dem Leakagefluss von Argon Richtung Feed $\dot{V}_{L,Ar}$, dem Permeatfluss \dot{V}_p sowie dem Leakagefluss von Stickstoff und Sauerstoff Richtung Sweep \dot{V}_L gebildet.

$$\dot{V}_R = \dot{V}_F + \dot{V}_{L,Ar} - \dot{V}_p - \dot{V}_L \quad (3.3)$$

Die Möglichkeit der Leakagebestimmung $\dot{V}_{L,Ar}$ ist mit der vorhandenen Messtechnik nicht gegeben. Daher wird diese mit null angenommen. Dies wird in Kapitel 6.1 diskutiert.

Auf die Möglichkeiten zur Berechnung von \dot{V}_p und \dot{V}_L sowie auf die theoretische Berechnung von $\dot{V}_{L,Ar}$ wird im Folgenden eingegangen.

Sweep + Permeat

Der Volumenstrom im Permeatausgang \dot{V}_{S+p} wird vom Massendurchflussmesser im Permeat MFM_{Ar} erfasst. Da der Durchfluss bei dieser Art von Durchflussmessgeräten anhand von Wärmekapazität und Dichte bestimmt wird, muss bei einer Änderung der Gaszusammensetzung der Messwert mit einem Korrekturfaktor (CF_v) multipliziert werden:

$$CF_v = \frac{c_{p,mix} \rho_{mix}}{c_{p,Ar} \rho_{Ar}} \quad (3.4)$$

Der Fluss im Permeatausgang wird wie folgt berechnet.

$$\dot{V}_{S+p} = \dot{V}_S + \dot{V}_p + \dot{V}_L - \dot{V}_{L,Ar} = MFM_{Ar} \cdot CF_v \quad (3.5)$$

Leckagen

Leckagen von O_2 und N_2 in Richtung Sweep sowie von Ar in Richtung Feedbereich können durch Punktdefekte, Risse oder Fehler in der Dichtung entstehen. Die N_2 -Leckage Richtung Sweep wird nach Gleichung (3.6) aus x_{N_2} im Permeatausgang und dem Volumenstrom im Permeatausgang berechnet. Die O_2 -Leckage wird unter der Annahme, dass das Verhältnis von O_2/N_2 im Leckagefluss dem im Feed entspricht und in der Leckage keine Selektivität etwa durch Knudsendiffusion auftritt, nach Gleichung (3.7) berechnet, der gesamte Leckagefluss nach Gleichung (3.8).

$$\dot{V}_{L,N_2} = x_{S+P,N_2} \dot{V}_{S+P} \quad (3.6)$$

$$\dot{V}_{L,O_2} = \left(x_{S+P,N_2} \frac{x_{F,O_2}}{x_{F,N_2}} \right) \dot{V}_{S+P} \quad (3.7)$$

$$\dot{V}_L = \dot{V}_{L,O_2} + \dot{V}_{L,N_2} = x_{S+P,N_2} \left(1 + \frac{x_{F,O_2}}{x_{F,N_2}} \right) \dot{V}_{S+P} \quad (3.8)$$

In der Literatur wird jedoch auch alternativ der Ansatz verfolgt, dass bei kleinen Leckagen eine Knudsen Selektivität innerhalb der Leckage vorliegt. In diesem Fall wird die Leckage nach Gleichung (3.9) berechnet, was im Falle von O_2/N_2 Gemischen keinen großen Unterschied macht ($\sqrt{28/32}=0,94$) [51].

$$\dot{V}_{L,O_2} = \left(x_{S+P,N_2} \frac{x_{F,O_2}}{x_{F,N_2}} \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{O_2}}} \right) \dot{V}_{S+P} \quad (3.9)$$

Die potenzielle Ar-Leckage in Richtung Feed kann theoretisch nach Gleichung (3.10) berechnet werden. Dies wird aber im Rahmen dieser Arbeit bei der Berechnung des Retentatflusses nicht berücksichtigt.

$$\dot{V}_{L,Ar} = \dot{V}_S - \dot{V}_{S+P} x_{S+P,Ar} = MFC_{Ar} - MFM_{Ar} CF_v x_{Ar} \quad (3.10)$$

Permeat

Der Permeatfluss \dot{V}_p kann entweder nach Gleichung (3.11) oder für O_2 nach Gleichung (3.12) aus dem Volumenstrom im Permeatausgang bestimmt werden, wobei für reinen Sauerstoff im Feed als Leckagefluss der Mittelwert der Leckageflüsse mit N_2 im Feed $\overline{\dot{V}_L}$ des gleichen Versuchs angenommen wird.

Experimentelle Methoden

$$\dot{V}_P = x_{S+P,O_2} \cdot \dot{V}_{S+P} - \dot{V}_{L,O_2} = \left(x_{S+P,O_2} - x_{S+P,N_2} \frac{x_{F,O_2}}{x_{F,N_2}} \right) \dot{V}_{S+P} \quad (3.11)$$

$$\dot{V}_P = x_{O_2,S+P} \cdot \dot{V}_{S+P} - \overline{\dot{V}}_L \quad (3.12)$$

Der Permeatfluss \dot{V}_P kann alternativ, unter Vernachlässigung einer Ar Leckage nach der Gleichung (3.13) bzw. für O_2 Feed nach Gleichung (3.14), berechnet werden.

$$\dot{V}_P = \frac{x_{S+P,O_2} - x_{S+P,N_2} \frac{x_{F,O_2}}{x_{F,N_2}}}{1 - x_{S+P,O_2} - x_{S+P,N_2}} \dot{V}_S \quad (3.13)$$

$$\dot{V}_P = \frac{\dot{V}_S}{1 - x_{S+P,O_2} - x_{S+P,N_2}} - \overline{\dot{V}}_L \quad (3.14)$$

Durch Division des Permeatvolumenstroms durch die Membranfläche erhält man die Permeationsrate.

$$j_{O_2} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{A_{Mem}} \quad (3.15)$$

3.2.1.2 Leitfähigkeit

Bei Gültigkeit der folgenden Annahmen kann die ambipolare Leitfähigkeit aus Ergebnissen von Permeationsmessungen nach Gleichung (3.16) bestimmt werden.

1. Oberflächenaustausch ist nicht signifikant ($L_M \gg L_c$)
2. Konzentrationspolarisation ist nicht signifikant

$$\sigma_{amb} = \frac{16 F^2 L_M j_{O_2}}{RT \ln \left(\frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,P}} \right)} \quad (3.16)$$

3.2.1.3 Oberflächenaustausch

Unter der Annahme von

1. L_c ist im betrachteten Bereich unabhängig von p_{O_2} und die Unterschiede von p_{O_2} auf Feed und Permeatseite sind hinreichend klein
2. Konzentrationspolarisation ist nicht signifikant
3. Einfluss des Trägers ist bei Experimenten mit O_2 -Feed und Membran im SF-Betrieb nicht signifikant

kann L_c aus Permeationsmessungen mit O_2 als Feed an Membranen unterschiedlicher Dicke durch Fitten nach der χ^2 -Methode (Gleichung (3.17)) berechnet werden [58]. Nach dieser Methode wird aber genau genommen lediglich $L_{c,F} + L_{c,P}$ bestimmt. Der Einfachheit halber wird L_c immer als $L_c = (L_{c,F} + L_{c,P})/2$ beschrieben. Die möglicherweise vorhandenen Unterschiede zwischen $L_{c,F}$ und $L_{c,P}$ sind im Modell nach Gleichung (2.31) irrelevant, solange die Summe stimmt.

$$\chi^2 = \sum_1^n \frac{(j_{O_2}^{model} - j_{O_2}^{experiment})^2}{j_{O_2}^{experiment}} \quad (3.17)$$

Die χ^2 -Methode ist ebenfalls geeignet, um gleichzeitig die ambipolare Leitfähigkeit und die charakteristische Dicke zu bestimmen, indem man beide Größen variiert und das absolute Minimum von χ^2 bestimmt.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche einer Probe mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl abgerastert. Die dadurch entstehenden Sekundärelektronen, Rückstreuerelektronen und Röntgenstrahlung werden von verschiedenen Detektoren des Geräts gemessen und liefern Informationen über das Material und die Topografie der Probe.

3.4 Computertomografie (XCT)

Bei der Röntgencomputertomografie werden eine Vielzahl von Röntgenbildern einer Probe aufgenommen, die dann per Software zu einer 3D-Darstellung zusammengesetzt werden können. Die Probe wird zwischen Strahlungsquelle und Detektor platziert. Abhängig vom Material wird die Strahlung unterschiedlich absorbiert und vom Detektor als Graustufenbild aufgenommen. Durch die Rotation der Probe entstehen mehrere Bilder. Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden im Rahmen der Promotion von *P. Niehoff* an der Manchester X-ray Imaging Facility, mit einem microXCT System der Firma Xradia Inc., Pleasanton durchgeführt. Hierzu kamen eine Wolfram-Röntgenquelle mit 7 μm Spotgröße zum Einsatz. Die Scans wurden mit 80 kV und einer 40 fachen Vergrößerung durchgeführt. Es wurden 1801 Aufnahmen über einen Winkel von 182° angefertigt. Für die Bildrekonstruktion wurde ein Feldkamp-Davis-Kress-Algorithmus verwendet [59]. Die resultierende Voxelgröße betrug 0,6 μm [25].

3.5 Quecksilber-Pososimetrie

Bei diesem Messverfahren wird ein nicht benetzendes Fluid (für gewöhnlich Quecksilber) unter Druck in ein poröses Material gepresst. Dadurch kann die Porosität des Materials bestimmt werden. Mithilfe der Washburn-Gleichung kann darüber hinaus der Porenradius bei einer Druckstufe ermittelt werden.

$$r_p = \frac{2\sigma \cos \gamma}{p} \quad (3.18)$$

3.6 Isotopenaustauschmethode

Bei der Isotopenaustauschmethode wird eine Probe zuerst in Sauerstoff mit einer normalen Isotopenverteilung ausgelagert und danach wird möglichst schlagartig auf ^{18}O Isotope umgestellt und die Probe anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Konzentration der ^{18}O Ionen im Kristallgitter wird mittels „time-of-flight secondary ion mass spectrometry“ (TOF-SIMS) gemessen. Über die Verteilung von ^{18}O im Tiefenprofil erhält man Aussagen zum Oberflächenaustauschkoeffizienten und dem Tracer-/ Selbstdiffusionskoeffizienten D^* [18].

3.7 Leitfähigkeitsrelaxationsmethode

Bei der Bestimmung über die Leitfähigkeitsrelaxationsmethode wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Probe nach schlagartigem Wechsel des O_2 Partialdruckes gemessen. Aus der Transienten der Leitfähigkeit lässt sich über ein 2-parametrisches Diffusionsmodell der chemische Diffusionskoeffizient D^δ und der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient k^δ bestimmen [60].

3.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) liefert kinetische und mechanistische Daten verschiedener elektrochemischer Systeme und findet breite Anwendung bei Korrosionsstudien, in der Halbleiterwissenschaft, bei Energieumwandlungs- und -speichertechnologien, bei der chemischen Sensorik und Biosensorik, bei nichtinvasiven Diagnosen usw. EIS basiert auf der Störung eines elektrochemischen Systems im Gleichgewicht oder im stationären Zustand durch Anlegen eines sinusförmigen Signals (Wechselspannung oder Wechselstrom) über einen breiten Frequenzbereich und die Überwachung der sinusförmigen Reaktion (Stromstärke oder Spannung) des Systems auf die angelegte Störung. In Anbetracht der Tatsache, dass das untersuchte elektrochemische System ein lineares, zeitinvariantes System ist (d. h. das Ausgangssignal steht in linearer Beziehung zum Eingangssignal und das Systemverhalten ändert sich im Laufe der Zeit nicht), ist EIS eine "Übertragungsfunktion"-Technik, die das Ausgangssignal mit dem Eingangssignal über einen breiten Frequenzbereich modelliert. Die Bedeutung von EIS gegenüber anderen elektrochemischen Techniken liegt in seiner Fähigkeit verschiedene elektrische, elektrochemische und physikalische Prozesse, die in einem realen elektrochemischen System ablaufen, zu unterscheiden und somit eine Fülle von Informationen zu liefern. Diese Aufgabe ist sehr anspruchsvoll, da alle diese verschiedenen Prozesse ein unterschiedliches Zeitverhalten aufweisen (von sehr schnell bis sehr langsam). Außerdem müssen alle Prozesse bekannt sein und in einem Ersatzschaltbild richtig abgebildet werden. Im Bereich der MIEC-Materialien kann mit EIS der chemische Diffusionskoeffizient und der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient bestimmt werden [61].

4 Numerische Methoden

4.1 Transport durch die asymmetrische Membran

Üblicherweise werden für die Modellierung des Transports durch eine mischleitende keramische Membran nur drei der neun in Kapitel 2.2 beschriebenen Schritte verwendet.

1. Oberflächenaustausch Feed
2. Festkörpertransport
3. Oberflächenaustausch Permeat

Für asymmetrische Membranen kommt noch der Transport durch den Träger hinzu. Wenige Ansätze beziehen auch die Gasphase nahe der Oberfläche mit ein.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die in Abbildung 4.1 dargestellten Schritte näher untersucht werden. Die Anordnung der Widerstände, die zu einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks führen kann als lineare Schaltung von Widerständen beschrieben werden.

- I. Abreicherung des Feedgases nahe der Oberfläche
- II. Feedseitiger Oberflächenaustausch an der Membranoberfläche
- III. Transport durch das Kristallgitter
- IV. Permeatseitiger Oberflächenaustausch
- V. Transport durch den porösen Träger
- VI. Anreicherung des Permeatgases nahe der Oberfläche

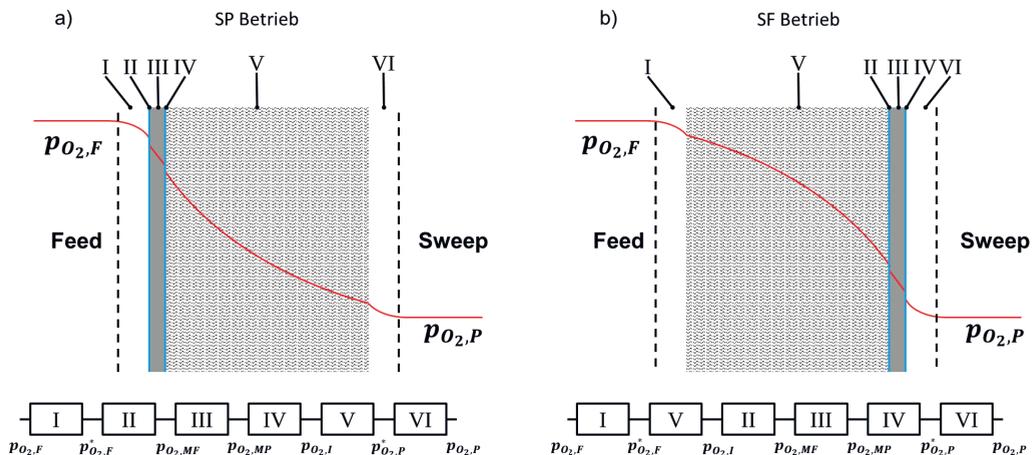


Abbildung 4.1: Sauerstoff Partialdruckverlauf und Erstschildbild der Widerstände beim Transport durch eine asymmetrische Membran; a) SP-Betrieb; b) SF-Betrieb

Insbesondere die Beschreibung der Effekte der Gasphasen (I, VI) sind komplexe Prozesse, die von vielen Faktoren abhängen. Implizit kann der Partialdruck an den Oberflächen für einen 4-End-Betrieb wie folgt dargestellt werden.

Für die Feedseite als

$$p_{O_2,F}^* = f(\vec{V}_F, p_{O_2,F}, j_{O_2}, D_{O_2N_2}) \quad (4.1)$$

und für die Permeatseite als

$$p_{O_2,P}^* = f(\vec{V}_P, p_{O_2,P}, j_{O_2}, D_{O_2Ar}) \quad (4.2)$$

Ansätze, Strömungskennzahlen (z.B. Reynoldszahl oder Sherwoodzahl) bei der Modellbildung zur Beschreibung dieses Transportwiderstands einzubeziehen, kommen in verschiedenen Arbeiten vor [48], [62]. *Engels* weist jedoch schon darauf hin, dass der Erfolg der Einbeziehung von Strömungseffekten durch dimensionslose Kennzahlen nur bei einfachen Geometrien wie Rohren erfolgversprechend ist. Darüber hinaus lässt sich dadurch nicht der Gesamttriebkraftsverlust beschreiben, wie er bei langen Rohren auftritt. Dies erfordert eine abschnittsweise Betrachtung der überströmten Fläche, bei der die Ausgangs- und Eingangsgrößen der einzelnen Abschnitte miteinander verknüpft sind, so wie dies bei einer CFD-Berechnung geschieht.

Der Transport durch die dichte Membran inklusive Oberflächenaustausch (II, III, IV) wird durch ein geeignetes Membranmodell beschrieben. Bevorzugt wird in dieser Arbeit hierzu die mit L_c erweiterte Wagner-Gleichung (Gleichung (2.31)) verwendet. Es kommen aber auch die Ansätze nach *Lane et al.* (Gleichung (2.32)) und *Zhu et al.* (Gleichung (2.39)), bei denen die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs berücksichtigt wird, zur Anwendung [15], [16].

Der Transport durch den Träger (V) wird durch das BFM (binary friction model) nach den Gleichungen (2.73) bzw. (2.74) beschrieben. Grundsätzlich kann aber auch dieser durch eine andere Beschreibung des Trägertransports ersetzt werden.

Von besonderer Bedeutung für die Berechnung des Flusses durch die dichte Membran und den Träger ist der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche zwischen Membran und Träger (Interface). Aufgrund der Kontinuumsbedingungen müssen die Permeationsraten von Träger und Membran gleich sein. Grafisch lässt sich das Problem wie in Abbildung 4.2 dargestellt durch die Bestimmung der Schnittpunkte lösen, wenn die Gleichungen (2.73) und (2.31) unabhängig voneinander für verschiedene Partialdruckdifferenzen gelöst werden.

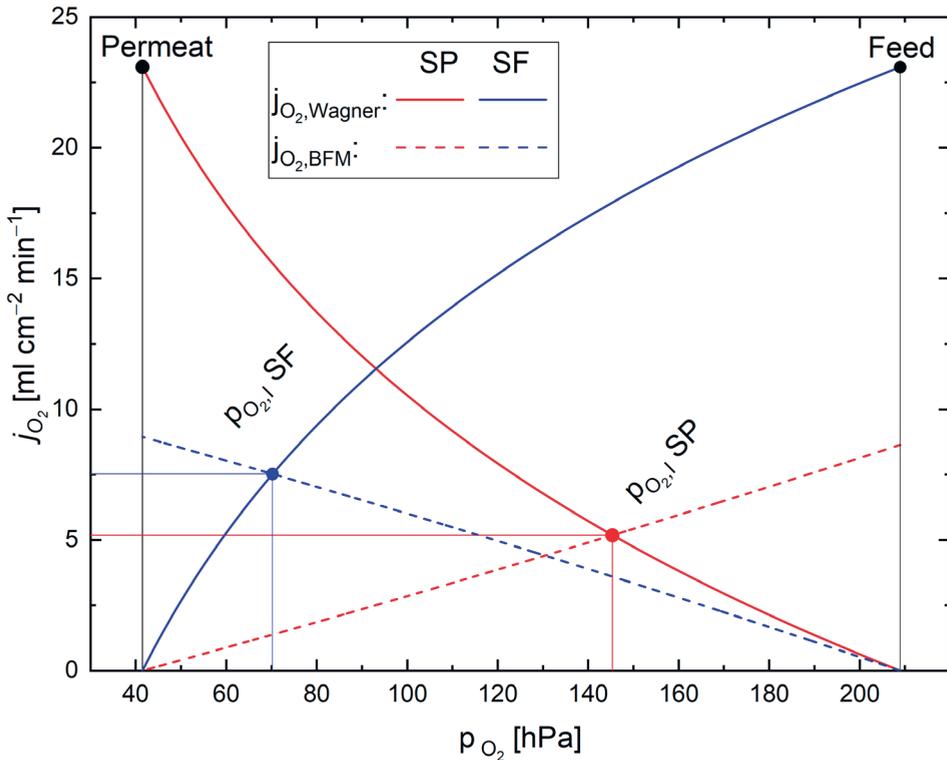


Abbildung 4.2: Grafische Bestimmung des Partialdrucks an der Grenzfläche zwischen Membran und Träger (Interface)

Die analytische Lösung durch das Umstellen der Gleichungen für die Permeationsraten von Membran und Träger nach dem Interfacedruck ist nicht möglich. Daher wird ein iteratives Verfahren zur Berechnung verwendet. Es kommen entweder das Sekanten-Verfahren oder die Nullstellenbestimmung nach Brent zum Einsatz, da beide Verfahren nicht in jedem Fall zu einer Lösung führen [63], [64]. Zur Nullstellenbestimmung werden je nach Betriebsart der Membran die Gleichungen (4.3) oder (4.4) verwendet.

$$D_{SP}(p_{i,I}) = j_{i,Wagner}(p_{i,F}, p_{i,I}) - j_{i,BFM}(p_{i,I}, p_{i,P}) \quad (4.3)$$

$$D_{SF}(p_{i,I}) = j_{i,Wagner}(p_{i,I}, p_{i,P}) - j_{i,BFM}(p_{i,I}, p_{i,F}) \quad (4.4)$$

Sobald der Interfacedruck bekannt ist, kann der Fluss durch die asymmetrische Membran mit der Gleichung für den Träger oder die Membran berechnet werden, bei der der Interfacedruck abhängig von der Betriebsart auf der Hoch- oder Niederdruckseite eingesetzt wird.

Dies wird entweder in einem eigenständigen in der Programmiersprache C geschriebenen Programm oder bei CFD Simulationen in einer benutzerdefinierten Funktion (User defined function / UDF) der verwendeten Software Ansys Fluent durchgeführt.

4.2 Numerische Strömungsmechanik

Strömung

Die Strömung innerhalb des CFD Modells wird mithilfe von Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (Reynolds-Averaged Navier-Stokes equations, RANS) berechnet. Hierzu kommen folgende Modelle in der Software ANSYS Fluent zum Einsatz [65].

Strömungsmodell: k - ω Schubspannungstransport (shear stress transport, SST) mit Korrekturen für niedrige Reynoldszahlen (Low-Re Corrections)

$$\frac{\delta}{\delta t}(\rho k) + \frac{\delta}{\delta x_i}(\rho k u_i) = \frac{\delta}{\delta x_j} \left(\Gamma_k \frac{\delta k}{\delta x_j} \right) + G_k - Y_k + S_k + G_b \quad (4.5)$$

$$\frac{\delta}{\delta t}(\rho \omega) + \frac{\delta}{\delta x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\delta}{\delta x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\delta \omega}{\delta x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + S_\omega + G_{\omega b} \quad (4.6)$$

In diesen Gleichungen steht G_k für die Erzeugung von turbulenter kinetischer Energie aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten. G_ω steht für die Erzeugung der spezifische Dissipationsrate ω . Γ_k und Γ_ω beschreiben die effektive Diffusivität von k bzw. ω . Y_k und Y_ω beschreiben die Dissipation von k und ω durch Turbulenz. S_k und S_ω sind benutzerdefinierte Quellterme. G_b und $G_{\omega b}$ stehen für die Auftriebskräfte. ρ ist die Dichte und u die Geschwindigkeit des Fluids. Darüber hinaus ist die *Energiegleichung* aktiviert, um auch nicht isotherme Zustände berechnen zu können sowie der *Speziestransport* zur Berechnung der Interaktion mehrerer Gasspezies.

Gaseigenschaften

Gemisch: Ar-O₂-N₂

Berechnung der:

Dichte

Nach idealem Gasgesetz.

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (4.7)$$

Wärmekapazität

Nach kinetischer Gastheorie.

$$c_p = \frac{1}{2} \frac{R}{M} (f+2) \quad (4.8)$$

c_p ist die Wärmekapazität, R die molare Gaskonstante, M die Molmasse, f der Freiheitsgrad des Moleküls (3 für einatomige Gase, 6 für zweiatomige Gase). Die Berechnung der Eigenschaften des Gemischs erfolgt nach dem Mischungsgesetz.

Viskosität

Nach kinetischer Gasttheorie.

$$\mu = 2.67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (4.9)$$

μ ist die dynamische Viskosität, σ der Stoßdurchmesser, Ω das Stoßintegral. Die Berechnung der Eigenschaften des Gemischs erfolgt nach dem Massen gewichteten Mischungsgesetz.

Wärmeleitfähigkeit

Nach kinetischer Gasttheorie.

$$k = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \mu \left[\frac{4}{15} \frac{c_p M}{R} + \frac{1}{3} \right] \quad (4.10)$$

k ist die Wärmeleitfähigkeit. Die Berechnung der Eigenschaften des Gemischs erfolgt nach dem massengewichteten Mischungsgesetz.

Diffusivität

Nach kinetischer Gasttheorie. Siehe Kapitel 2.2.2.2, Gleichung (2.57).

4.2.1 Geometrische Modelle der Testzellen

Für die 3D-CFD-Simulationen wurden die Geometrien der in den Experimenten verwendeten Testzellen mittels CAD-Software (Autodesk Inventor) als geometrisches Modell abgebildet.

Die für die makroskaligen Simulationen erzeugten Modelle sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Abbildung 4.3 a) entspricht der Konstruktionsversion der Testzelle und wird vereinfacht als 0° bezeichnet. In der Realität können durch Fertigungstoleranzen, Deformation durch Alterung und Spiel beim Zusammenbau der Testzelle die in Abbildung 3.1 c) gezeigten Abweichungen zwischen Feedeinlass und Membran auftreten. Deshalb sind in Geometrie Abbildung 4.3 b) Variationen in Abstand und Ausrichtung zwischen Feed-einlauf und Membran eingefügt. Diese sind so gewählt, dass der Gasstrom die Membran gerade verfehlt. Dadurch kann der Einfluss der konvektiven Strömung nahe der Membran auf das Ergebnis untersucht werden. Diese Version wird vereinfacht als 25° bezeichnet und ist als „Worst Case“-Annahme zu verstehen. Abbildung 4.3 c) zeigt den neu konstruierten Feedeinlauf. Durch Verlegung des Feedeinlassrohrs in den Boden der Testzelle wird die Anzahl der Freiheitsgrade für Fertigungstoleranzen und altersbedingte Deformation minimiert. Fortan wird diese Version als 0°v2 bezeichnet. Abbildung 4.3 d) wird ausschließlich bei reinem Sauerstoff als Feedgas verwendet, da in diesem Fall die feedseitige Geometrie keinen Einfluss auf das Ergebnis der Simulation hat und diese Geometrie deutlich schneller berechnet werden kann. Von dieser Geometrie existieren mehrere Ausführungen, bei denen der Abstand zwischen Sweepinlauf und Membran zwischen 2 mm und 8 mm variiert.

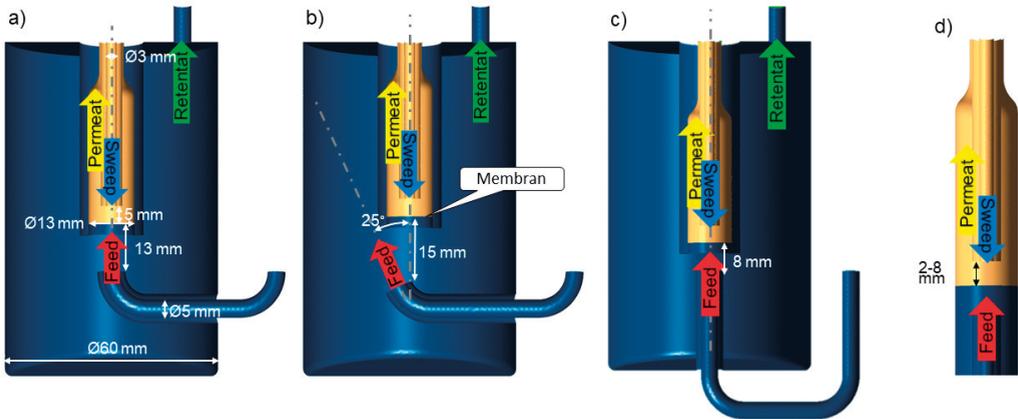


Abbildung 4.3: Querschnittsdarstellung der für die makroskaligen Simulationen verwendeten Geometrien; a) 0° (Konstruktionsversion); b) 25° (repräsentiert die maximalen Abweichungen durch Fertigungstoleranz und Alterung); c) $0^\circ v2$ (im Rahmen dieser Arbeit umgesetzte Verbesserung); d) Vereinfachte Geometrie für O_2 Feed und Variation des Sweepabstands

4.2.2 Mesoskalige Geometrien

Für CFD-Simulationen mit geometrisch aufgelöster Porenstruktur wurden mittels CAD die in Abbildung 6.29 gezeigten geometrischen Modelle einfacher Porenstrukturen erstellt. Im Fall der Geometrie in Abbildung 4.4 a) sind die Poren nicht untereinander verbunden. In den Geometrien Abbildung 4.4 b) – d) existieren Querverbindungen zwischen den vertikalen Poren an den in den Abbildungen gezeigten Positionen. Dadurch kann die Auswirkung konvektiver Flüsse innerhalb der Porenstruktur untersucht werden. Der Transport durch die Membran wird mit der erweiterten Wagner-Gleichung berechnet. Die Membran befindet sich beim Betrieb mit Träger auf der Feedseite unten an der Grenzfläche zwischen Poren und Sweep (SF) oder beim Betrieb mit dem Support auf der Permeatseite oben an der Grenzfläche zwischen Feed und Poren (SP). Abbildung 4.4 e) dient als Referenz zum Vergleich der Ergebnisse mit dem Transportmodell aus BFM und Wagner-Gleichung (s. Kapitel 4.1).

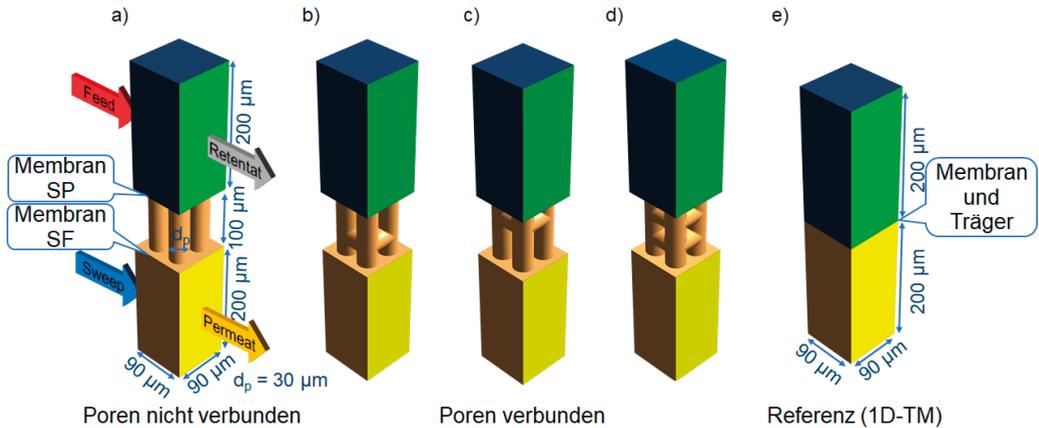


Abbildung 4.4: Mesoskalige Geometrien; a) ohne Querverbindungen; b) eine Querverbindung unten; c) eine Querverbindung oben; d) Referenzgeometrie zum Vergleich mit dem 1D-TM

Sofern nicht anders angegeben, wurden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Parameter für alle durchgeführten Simulationen verwendet. Die Porosität ε beträgt 0,35 für Geometrie a), 0,39 für b) und c) und 0,42 für Geometrie d), da aufgrund der Querverbindungen das Porenvolumen zunimmt. Die Tortuosität für alle Geometrien wird mit 1 angegeben, was jedoch nur die geometrische Tortuosität beschreibt. Auch wenn diese aufgrund der fehlenden Konstriktivitäten gleich der diffusiven Tortuosität sein sollte, so kann dies nicht als sicher angenommen werden (vgl. Kapitel 2.2.2.4 Gleichung (2.63), (2.64)). Daher eignen sich diese Modelle gut, um das Problem der Definition rein geometrischer Tortuositäten zu verdeutlichen.

Tabelle 4.1: Parameter für die Berechnung des mesoskaligen Modells sowie des 1D-TM für die mesoskalige Geometrie

Parameter	Wert
$L_S [m]$	100×10^{-6}
$\varepsilon [-]$	a) 0,35 / b, c) 0,39 / d) 0,42
$\tau [-]$	1
$d_p [m]$	30×10^{-6}
$x_{O_2, F} [-]$	0,21(Luft)/1(O ₂)
$\dot{V}_{(\text{Feed \& Sweep})} [ml/min]$	0,5
$p_i [Pa]$	100000
$T [K]$	1173

5 Verwendete Literaturdaten

5.1 Membranparameter

5.1.1 Membrandicke

Die Dicke der Membranschicht wird bei asymmetrischen Membranen üblicherweise an REM Aufnahmen von Querschliffen bestimmt. Die Dicke der Tabletten wird per Mikrometerschraube gemessen [66].

5.1.2 Ambipolare Leitfähigkeiten

Die ambipolare Leitfähigkeit σ_{amb} wurde von *Unije et al.* aus dem Mittelwert der Messdaten von *Niehoff et al.* für Membranen unterschiedlicher Dicke $L_M = 0,5 \text{ mm}$, 1 mm , 2 mm und $2,5 \text{ mm}$ nach Kapitel 3.2.1.2, Gleichung (3.16) zu $123,3 \text{ S/m}$ bestimmt [58].

5.1.3 Oberflächenaustausch

Mit der in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen χ^2 -Methode (Gleichung (3.17)) und Messdaten von *Niehoff et al.* [66] wurde die charakteristische Dicke L_c von *Unije et al.* zu $28 \mu\text{m}$ bestimmt [58].

5.2 Trägerparameter

5.2.1 Dicke

Laut *Unije et al.* beträgt die Dicke des Trägers $900 \mu\text{m}$ [58].

5.2.2 Mikrostrukturparameter

Die für das BFM relevanten Trägerparameter, Porenöffnungsdurchmesser, Porosität und Tortuosität wurden aus Messdaten einer μXCT Messung ermittelt. Die Messdaten wurden mithilfe von Software in eine 3D-Geometrie übersetzt. Abbildung 5.1 zeigt eine solche Rekonstruktion am Beispiel eines mit 3 Gew.-% Maisstärke hergestellten Trägers durch die Software GeoDict2021 (Math2Markets).



Abbildung 5.1: Mikrostruktur des mit 30 % Maisstärke hergestellten Trägers

Die in Tabelle 5.1 dargestellten Ergebnisse wurden mit unterschiedlichen Programmen ermittelt. *Niehoff* verwendete die Software *Avizo-Fire edition* (Fa. Fei VSG, Hillsboro), *Unije* GeoDict2020. Die von *Niehoff* ermittelte Tortuosität ist geometrisch. Bei *Unije* unter Verwendung von GeoDict in einem virtuellen Experiment die Diffusionstortuosität ermittelt. Der angegebene Porendurchmesser ist der Durchmesser der Porenöffnung.

Tabelle 5.1: Parameter des porösen Trägers

Parameter	<i>Niehoff</i> [66]	<i>Unije</i> [67]
ε [-]	0.456 (0.41)*	0.43
τ [-]	1.4	1.67
$d_{\text{Pore}} (D50)$ [μm]	3.2	4.8

*Aus REM

Die Unterschiede in den Werten stammen zum Teil aus möglicherweise unterschiedlichen Grenzwerten bei der Binärisierung der Graustufenbilder. Die Unterschiede bei dem Durchmesser der Porenöffnungen passen nicht ins Bild. Beim Setzen einer Diskriminierung, die zu kleineren Poren führt, sollte auch die Gesamtporosität abnehmen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Möglicherweise wurden auch unterschiedlich große Bereiche des Datensatzes berücksichtigt.

Die im Vergleich zur diffusiven Tortuosität kleinere geometrische Tortuosität stimmt qualitativ mit den gängigen Theorien überein [40], [68]. Die Auflistung der verschiedenen Trägerparameter soll verdeutlichen, wie wenig exakt die Messung der Trägerparameter anhand der aus CT Daten rekonstruierten Porenstrukturen ist. Schon kleinste Variationen des Grenzwerts (Graustufe, die Material von Poren trennt) wirken sich signifikant auf Porendurchmesser, Porosität und Tortuosität aus [69]. Eigene Auswertungen mit der Software GeoDict2021 kamen zu ähnlichen Ergebnissen wie *Unije*. Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen aber insbesondere eine gewisse Unsicherheit

der ermittelten Werte, die einen Einfluss auf die Übereinstimmung zwischen Messergebnissen und Simulationen haben könnte. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die von *Unije* ermittelten Werte verwendet.

5.2.3 Diffusionskoeffizienten

Zur Implementierung der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Modelle zur Berechnung der binären Diffusion müssen die zur Implementierung benötigten Parameter aus Literaturquellen verwendet werden. Für das Modell nach Chapman-Enskog (CE) gibt es in der Literatur abweichende Angaben. Ein Vergleich der für diese Arbeiten relevanten Lennard-Jones Parameter ist in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Übersicht der Lennard-Jones Parameter aus verschiedenen Quellen

	O ₂		N ₂		Ar	
	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	σ [Å]	ϵ/k_B [K]
Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd edition [34]	3,467	106,7 [70]	3,798	71,4 [70]	3.542	93,3 [70]
Transport phenomena [31]	3,433	113,0 [35]	3,667	99,8 [73]	3.432	122,4 [73]
Molecular Theory of Gases and Liquids [35]	3,541	88,0 [71]	3,681	91,5 [72]	3.418	124,0 [75]
	3,433	113,0 [72]	3,749	79,8 [71], [74]	3.465	116,0 [71], [76]

Die von *Bird et al.* [31] in dem Buch *Transport phenomena* zusammengetragenen Werte sind hier aufgrund des Erscheinungsdatums sowie der Reputation der Autoren zu bevorzugen und werden in dieser Arbeit verwendet. Die anderen Werte sind aufgelistet, um zu verdeutlichen, welche Varianz innerhalb des CE Modells je nach verwendeter Quelle für die zugrunde liegenden Parameter möglich ist.

Für die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach *Fuller et al.* (FSG) werden die folgenden Literaturwerte für die Diffusionsvolumen der Moleküle verwendet [30]:

Tabelle 5.3: Diffusionsvolumen für die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach *Fuller et al.*

$\Sigma V_{ij}O_2$	$\Sigma V_{ij}N_2$	$\Sigma V_{ij}Ar$
16,6	17,9	16,1

5.2.4 Zusammenfassung

Für die Berechnung der Permeationsrate werden, falls nicht anders angegeben, die in Tabelle 5.4 zusammengefassten Parameter verwendet.

Tabelle 5.4: Material- und experimentelle Parameter für die Berechnung der Permeationsrate

Parameter	Value	
	BSCF	STF
Dichte Membran		
Membrandicke L_M [μm]	20	
Charakteristische Dicke L_c [μm]	28	
Ambipolare Leitfähigkeit σ_{amb} [S/m]	123,3	3,3
Poröser Träger		
Träger Dicke L_S [μm]	900	
Porosität ε [-]	0,43	
Tortuosität τ [-]	1,67	
Porendurchmesser d_p [μm]	4,8	
Experimentelle Bedingungen		
Temperatur T [K]	1173	
Absolutdruck $p_{t,F}$ und $p_{t,P}$ [hPa]	1000	
Molarer Anteil Feed $x_{O_2,F}$ [-] (balance N_2)	0,209 (Luft) / 1 (O_2)	
Molarer Anteil Permeat $x_{O_2,P}$ [-] (balance Ar) (Nur bei 1D)	0,0415	

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Analyse der experimentellen Ergebnisse

6.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung des Permeatgases

Die Kalibrierung des Massenspektrometers (MS) wird mit einem Kalibriergas das 0,984 Vol.-% O_2 und 0,104 Vol.-% N_2 in Ar enthält durchgeführt. Zur Überprüfung der Linearität der Messwerte bei höheren Konzentrationen wurden mithilfe von zwei Massendurchflussreglern Ar/O_2 -Gemische verschiedener Konzentrationen eingestellt und gemessen. Die in Abbildung 6.1 gezeigten Ergebnisse zeigen keinerlei Abweichung der Linearität. Die Abweichung der Steigung von dem idealen Wert 1 liegt innerhalb der Messfehler der Durchflussregler.

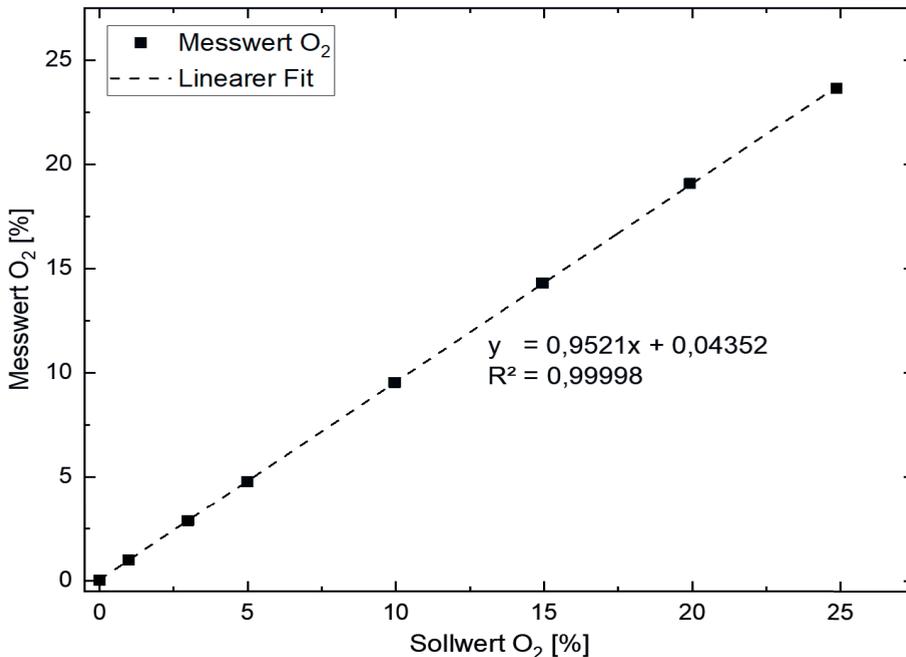


Abbildung 6.1: Überprüfung der Linearität des Massenspektrometers mit Kalibriergas und Gasgemischen aus zwei Massendurchflussreglern

Diese Kalibrierung mit Kalibriergas wird während eines Versuchs regelmäßig wiederholt. Aus den Messwerten der Stoffmengenanteile (MW_i) der Komponenten i und dem bekannten Wert der Komponenten im Kalibriergas (SW_i) wird der Kalibrierfaktor (K_i) berechnet.

$$K_i = MW_i / SW_i \quad (6.1)$$

Die Messwerte ($x_{r,i}$) des Versuchs werden mit dem jeweils zeitnächsten Kalibrierfaktor verrechnet, um einen möglichen Drift des MS auszugleichen. Dadurch erhält man den korrigierten Messwert $x_{k,i}$.

$$x_{k,i} = x_{r,i} / K_i \quad (6.2)$$

Rundungsfehler führen dazu, dass die Normierung der Zusammensetzung auf 100 % in Summe nicht mehr stimmt. Daher werden die Werte wie folgt neu normiert.

$$x_i = x_{k,i} / \sum x_{k,i} \quad (6.3)$$

Der Einfluss dieser Rekalibrierung und Normierung ist typischerweise sehr klein. Treten größere Abweichungen auf, wird die Messung wiederholt.

6.1.2 Massendurchflussregler und -messer

Alle Massendurchflussregler und -messer des Prüfstands wurden vor Beginn der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche vom Hersteller neu kalibriert. Die Messwerte haben eine Bauart bedingte Messgenauigkeit, die vom Hersteller auf $\pm 1\%$ des maximalen Durchflusses angegeben wird. Die Übereinstimmung zwischen Durchflussregler und Durchflussmesser wurde durch eine direkte Verbindung der für die Versuche verwendenden Geräte überprüft, wodurch die gleiche Menge Gas durch beide Geräte fließt und die Messwerte idealerweise übereinstimmen müssten. Das in Abbildung 6.2 gezeigte Ergebnis der Überprüfung zeigt Abweichungen von bis zu 1,7%. Welches der Geräte näher am wahren Wert liegt, bleibt unklar. Die Abweichungen befinden sich im Bereich der vom Hersteller angegebenen Messgenauigkeit, sind aber so nicht geeignet, kleinere Argon Leckagen festzustellen.

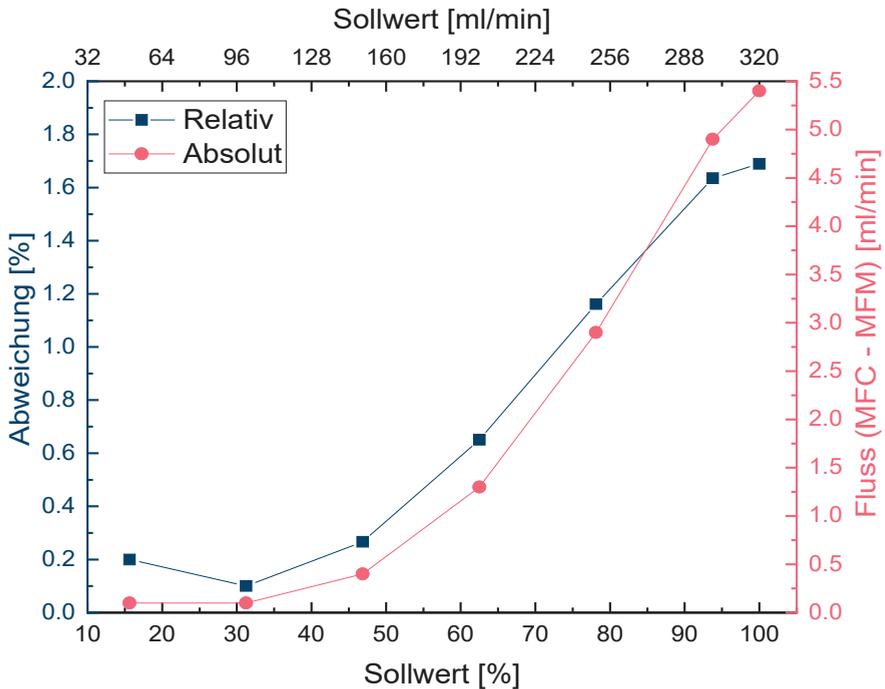


Abbildung 6.2: Übereinstimmung MFC_{Ar} - MFM_{Ar} nach Kalibrierung

Aufgrund der in Abbildung 6.3 gezeigten Druckverhältnisse wird insbesondere bei hohen Sweepflüssen eine Argon-Leckage begünstigt. Auch ist nicht auszuschließen, dass auf diesem Weg ein Rückfluss von O_2 und N_2 stattfindet. Dies wird bislang nicht berücksichtigt, weil dieser ebenfalls nicht messbar ist. Im Falle einer intakten Membran und funktionierender Dichtung ist der Effekt auch nur von theoretischem Interesse. Die Ergänzung des Prüfstands mit einer Messung der Retentatzusammensetzung und des Retentatvolumenstroms würde helfen, auch Argon-Leckagen in Richtung der Feedseite aufzuspüren.

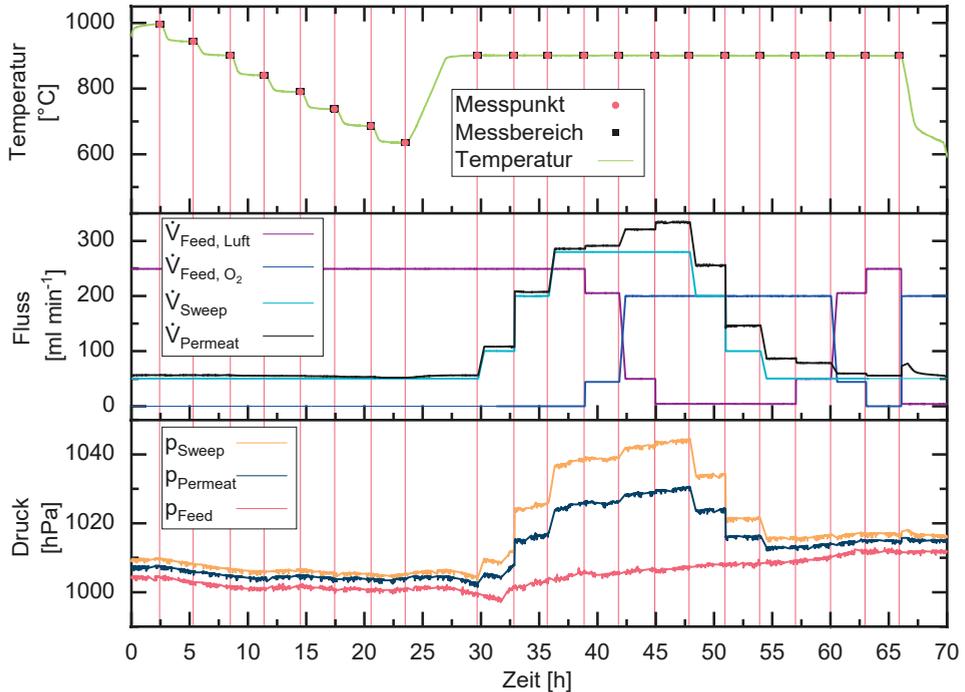


Abbildung 6.3: Übersicht des Versuchsablaufs; Kontrolle der vom Programm gefundenen Messpunkte; Beispiel: Messung SF2

6.1.3 Auswertung

Die vom Prüfstand erfassten Rohdaten müssen über eine Kaskade von Formatierungs- und Rechenschritten bearbeitet werden, um an die zur Berechnung der Permeationsraten benötigten Werte zu gelangen. Für die Erweiterung und Verbesserung der bestehenden Datenauswertung in Excel, wurde in Python ein Programm geschrieben, das alle Schritte der Auswertung automatisch durchführt. Die Aufgaben des Programms sind:

1. Konvertierung der Rohdaten in eine verarbeitbare Form.
2. Identifizierung der Messpunkte jeweils am Ende eines Messabschnitts kurz vor Änderung von Temperatur oder Durchfluss (s. Abbildung 6.3). Hier werden anstelle eines einzelnen Messwerts die Mittelwerte von 10 Minuten verwendet, um mögliche Ausreißer in den Daten zu glätten.
3. Verrechnung der gemessenen Konzentrationen mit den aktuellen Kalibrierwerten des Massenspektrometers und deren Normierung.
4. Berechnung der relevanten Flüsse und Konzentrationen mithilfe der Massen-/ Stoffbilanz (s. Kapitel 3.2.1.1)

Ergebnisse und Diskussion

Da eine Messung der O_2 -Leckage bei reinem Sauerstoff als Feed nicht möglich ist, werden in diesem Fall die Leckagen der gleichen Probe aus den Messungen mit N_2 im Feed verwendet (vgl. Gleichung (3.12) und Gleichung (3.14)).

In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der von *Schulze-Küppers* [24] mit der in Abbildung 3.1 dargestellten Testzelle durchgeführten Experimente (SF1, SP1) und die Ergebnisse mit der in der Abbildung 3.2 gezeigten neu gefertigten Testzelle mit verbessertem Feedeinlauf (SF2-6, SP2-4) dargestellt. Die Proben SF2 und SP2 sind Proben aus dem Archiv. Die Proben SF3-6 und SP3-4 wurden nach der von *Schulze-Küppers* beschriebenen Prozedur neu hergestellt (vgl. Kapitel 3.1) [24].

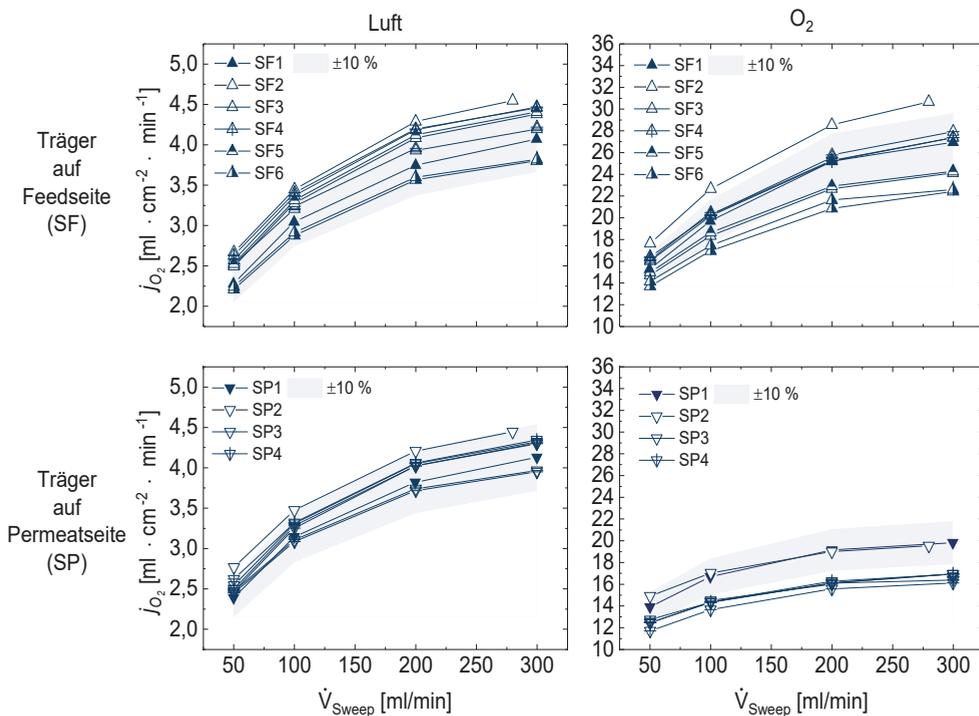


Abbildung 6.4: Auswertung aller durchgeführten Versuche; SF1 und SP1 sind Literaturdaten und die angenommene Reproduzierbarkeit von $\pm 10\%$; 2-6 Wiederholungsmessungen mit verbesserter Testzelle

Es ist kein deutlich erkennbarer Zusammenhang zwischen der verwendeten Testzelle und den Permeationsraten erkennbar. Die Ergebnisse zeigen eine Streuung mit einer Abweichung von bis zu 18 %, die zum Teil auf die möglicherweise unterschiedliche Mikrostruktur zurückgeführt werden kann. Dies wird jedoch hier nicht weiter untersucht [24].

Es können jedoch auch Leckagen für die Unterschiede verantwortlich sein. Die Feststellung und Quantifizierung der verschiedenen Leckagen erfolgt, wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, nach den Gleichungen (3.6)-(3.10). Abbildung 6.5 zeigt die absolute Abweichung der nach den verschiedenen Ansätzen aus den Durchflusswerten des Permeatdurchflussmessers (Gleichungen (3.11) bzw. (3.12), y-Achse) und des Sweepdurchflussreglers (Gleichungen (3.13) bzw. (3.14), x-Achse) berechneten Permeationsraten. Die Werte weisen unter Berücksichtigung der Messfehleranalyse (Abbildung 6.2) ein hohes Maß an Übereinstimmung auf.

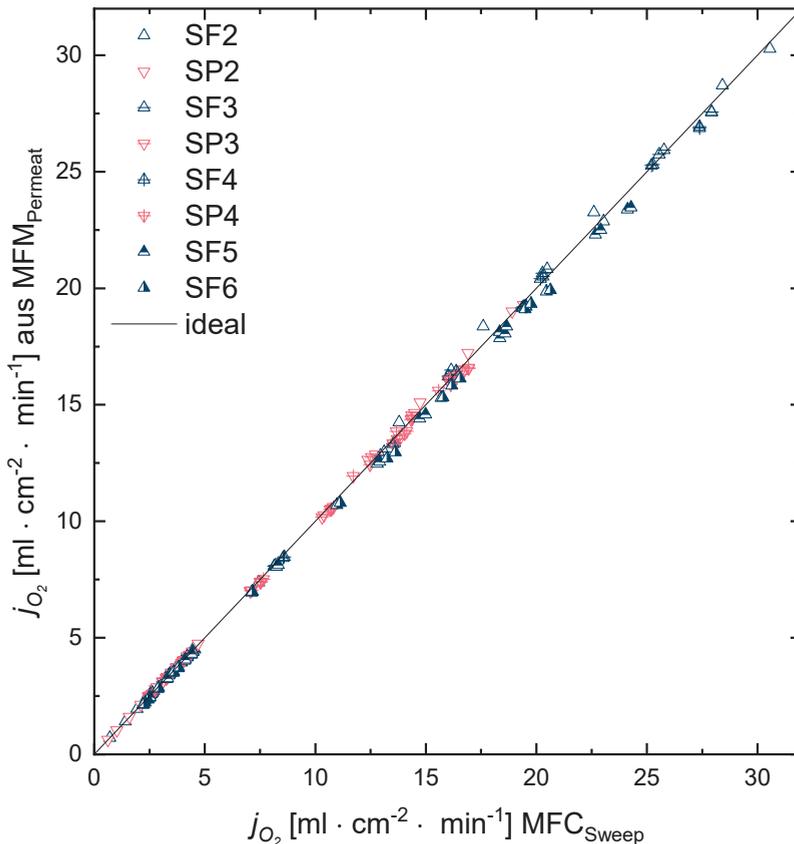


Abbildung 6.5: Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden berechneten Permeationsraten nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) (y-Achse) und (3.13) und (3.14) (x-Achse)

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, dass diese Ansicht nicht ausreichend ist, um signifikante Abweichungen durch Leckagen zu erkennen. Die in Abbildung 6.6 gezeigte prozentualen Abweichungen über die Sweepflussrate liegen für die meisten Experimente in einem sehr ähnlichen Streubereich. Nur drei Messungen (SF2, SF5 und SF6) liegen zumindest teilweise außerhalb dieses Bereichs.

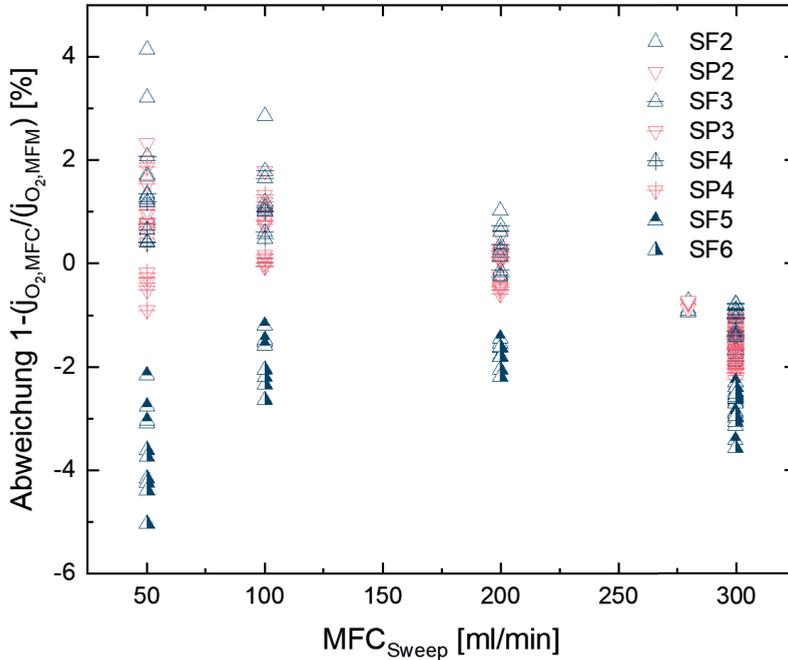


Abbildung 6.6: Prozentuale Abweichung zwischen den aus MFC und MFM berechneten Permeationsraten

Abbildung 6.7 zeigt die berechneten Leckagen (siehe Kapitel 3.2.1.1). Wie bereits in Abbildung 6.6 zu sehen, weichen die für SF2, SF5 und SF6 errechneten Werte von den übrigen Ergebnissen ab. Die errechneten Leckagen für SF5 und SF6 sind deutlich höher als die der anderen Proben. Die für Probe SF2 errechneten Leckagen hingegen sind sehr gering.

Unklar bleibt, warum die Ar-Leckage bei Sweepflussraten kleiner 300 ml/min negativ sind. Nach den in Abbildung 6.2 gezeigten Voruntersuchungen sollten alle Werte größer Null sein. Die Leckageflüsse sind mit Ausnahme der Messungen SF5 und SF6 nicht signifikant ($\ll 1\%$ Permeatfluss), was diese Unklarheit zu einem eher theoretischen Problem macht.

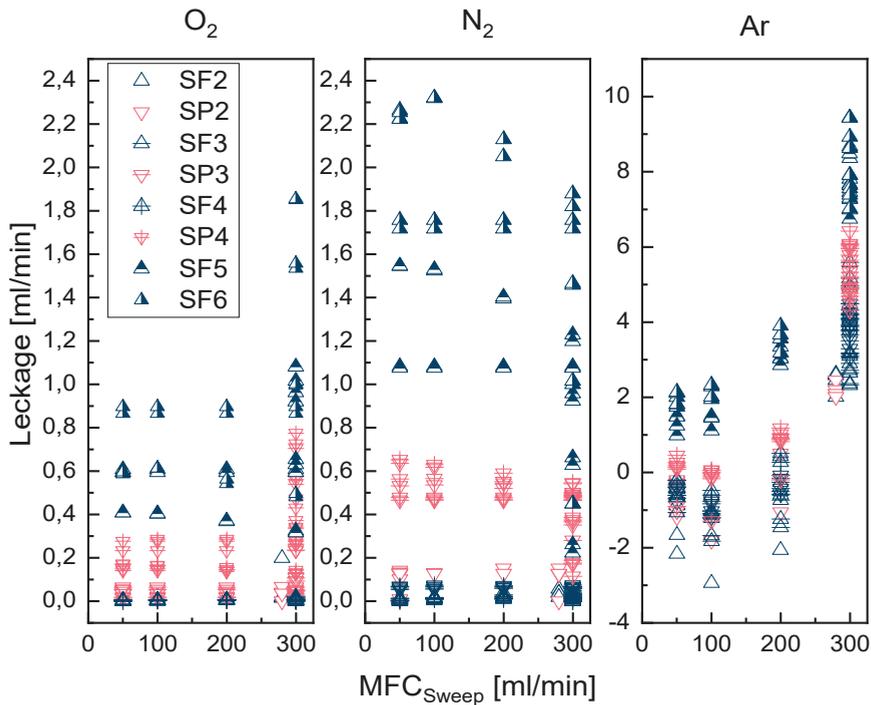


Abbildung 6.7: Leckageflüsse nach Gleichungen (3.6), (3.7) und (3.10)

Der Vergleich der Permeationsraten von Literaturdaten (SF1 und SP1) mit den Wiederholungsmessungen lässt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der verwendeten Testzelle und der Permeationsrate erkennen (vgl. Abbildung 6.4). Bei der Verwendung von Luft als Feed liegen die Ergebnisse innerhalb der als Wiederholgenauigkeit angenommenen 10 % der Literaturdaten. Ausnahmen sind die Proben SF5 und SF6, welche deutlich erhöhte Leckagen aufweisen. Dies zeigt, dass die Korrekturrechnung der Leckagen nicht funktioniert und der Leckagebestimmung und ihrem Einfluss auf die Messergebnisse in Zukunft noch mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Im besten Fall sollten Leckagen natürlich vermieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Messungen SF5 und SF6 deshalb nicht weiter verwendet.

Bei den Messungen mit O₂-Feed zeigen die Ergebnisse der Probe SF2 signifikant bessere Werte als die restlichen auswertbaren Proben. Da es jedoch keinen erkennbaren Grund gibt, die Messergebnisse zu verwerfen, werden sie weiterverwendet. Für die im SP-Betrieb gemessenen Proben zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Probe SP2 mit den Literaturwerten (SP1). Die Permeationsraten von SP3 und SP4 zeigen untereinander eine gute Übereinstimmung, weichen aber nach unten von den beiden anderen Ergebnissen ab. Auch die Probe SP2 zeichnet sich durch

sehr kleine Leckagen aus. Dies legt den Schluss nahe, dass auch die Ergebnisse von SP3 und SP4 durch die Leckagen niedriger ausfallen, als sie es bei einer guten Abdichtung bzw. bei Defektfreiheit tun würden.

Der nicht erkennbare Einfluss der veränderten Geometrie im Feedbereich kann auf unterschiedliche Weise interpretiert werden. Entweder ist der Einfluss der Geometrie in diesem Bereich nicht ausgeprägt, wird durch andere Effekte überlagert oder der Umbau der Testzelle führt nicht zu einer signifikant verbesserten Anströmung der Membran. Trotz Umbau kann die gewünschte Ausrichtung zwischen Feedeinlauf und Membran nicht als gesichert betrachtet werden. An dieser Stelle besteht die Notwendigkeit die Testzelle neu zu konzipieren. Dies war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht zu realisieren.

Zur besseren Detektion von Leckagen sollte der experimentelle Aufbau durch die Messung der Retentatzusammensetzung und des Retentatvolumenstroms erweitert werden. Außerdem sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Durchflussmessung Feed/Retentat und Sweep/Sweep+Permeat zu „synchronisieren“. Beides mit dem Ziel, die Erkennung von Leckagen zu verbessern und die Qualität der Messergebnisse zu erhöhen. Durch die neu entwickelte Auswertung können jetzt zwar relative Abweichungen besser erkannt werden, eine Quantifizierung der Leckagen ist aber nicht erfolgreich, wie insbesondere die Ergebnisse der Proben SF5 und SF6 zeigen. Ein möglicher Grund für die fehlerhafte Berechnung der O₂- und N₂-Leckage ist die Druckdifferenz zwischen Permeatbereich und Feedbereich. Die in Abbildung 6.3 dargestellten Druckverhältnisse legen nahe, dass O₂ und N₂ nur entgegen dem konvektiven Fluss des Argons diffundieren. Also ist der im Rahmen dieser Arbeit verwendete konvektive Fluss zur Berechnung der Leckage nicht korrekt. Knudsendiffusion tritt nur bei sehr kleinen Defekten auf. Bei den vorliegenden Bedingungen und „größeren“ Leckagen ($\geq 5 \mu\text{m}$, der Einfluss des Porendurchmessers auf die Knudsendiffusion wird im folgenden Kapitel 6.2.1.1 genauer untersucht. s. Abbildung 6.10) müsste molekulare Diffusion der dominante Transportmechanismus sein. Diese sollte demnach zur Berechnung der Leckageflüsse angewendet werden. Dies wurde bislang noch nie ausgearbeitet.

Die direkte Messung aller für die Massenbilanz erforderlichen Größen würde dazu beitragen, auch kleinere Leckagen besser bestimmen zu können. Darüber hinaus ließen sich so Fehler einzelner Messgeräte besser erkennen.

Aufgrund der nicht gegebenen Unterscheidbarkeit der verschiedenen Testzellen und der vergleichbaren Leckagen, wird aus den Versuchen 1-4, wie in Abbildung 6.8 dargestellt, der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet und im Folgenden zum Vergleich mit den simulierten Werten verwendet.

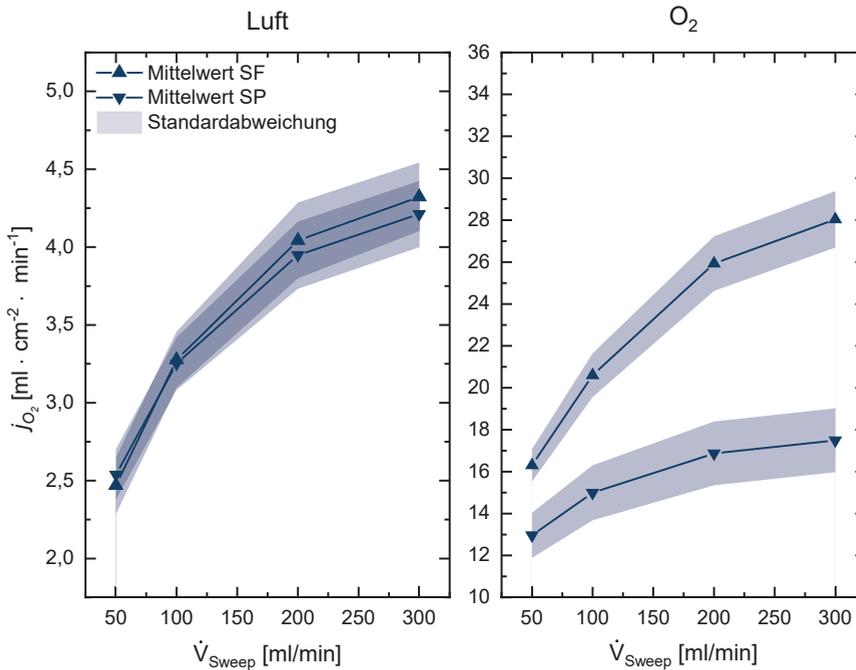


Abbildung 6.8: Mittelwert und Standardabweichung der auswertbaren Versuche SF 1-4 und SP 1-4

6.2 1D-Simulationsergebnisse

6.2.1 Sensitivität

Der Einfluss der verschiedenen Parameter des in Kapitel 4.1 beschriebenen Modells auf die Permeationsrate wird im folgenden, mit einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Durch Variationen von $\pm 5\%$ jedes einzelnen in Tabelle 5.4 aufgelisteten Parameter bei gleichzeitiger Beibehaltung der anderen Parameter ist es möglich, den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Permeationsrate im Vergleich zum Referenzparametersatz zu quantifizieren. Die Auswirkungen sind in Abbildung 6.9 dargestellt. 1D-Simulation bedeutet, dass nur das Transportmodell aus Membran und Träger, mit zeitlich und örtlich konstanten Sauerstoffpartialdrücken auf Feed- und Permeatseite der asymmetrischen Membran berechnet wird. Die folgenden Ergebnisse sind Teil der Veröffentlichung von *Wilkner et al.* [77].

Ergebnisse und Diskussion

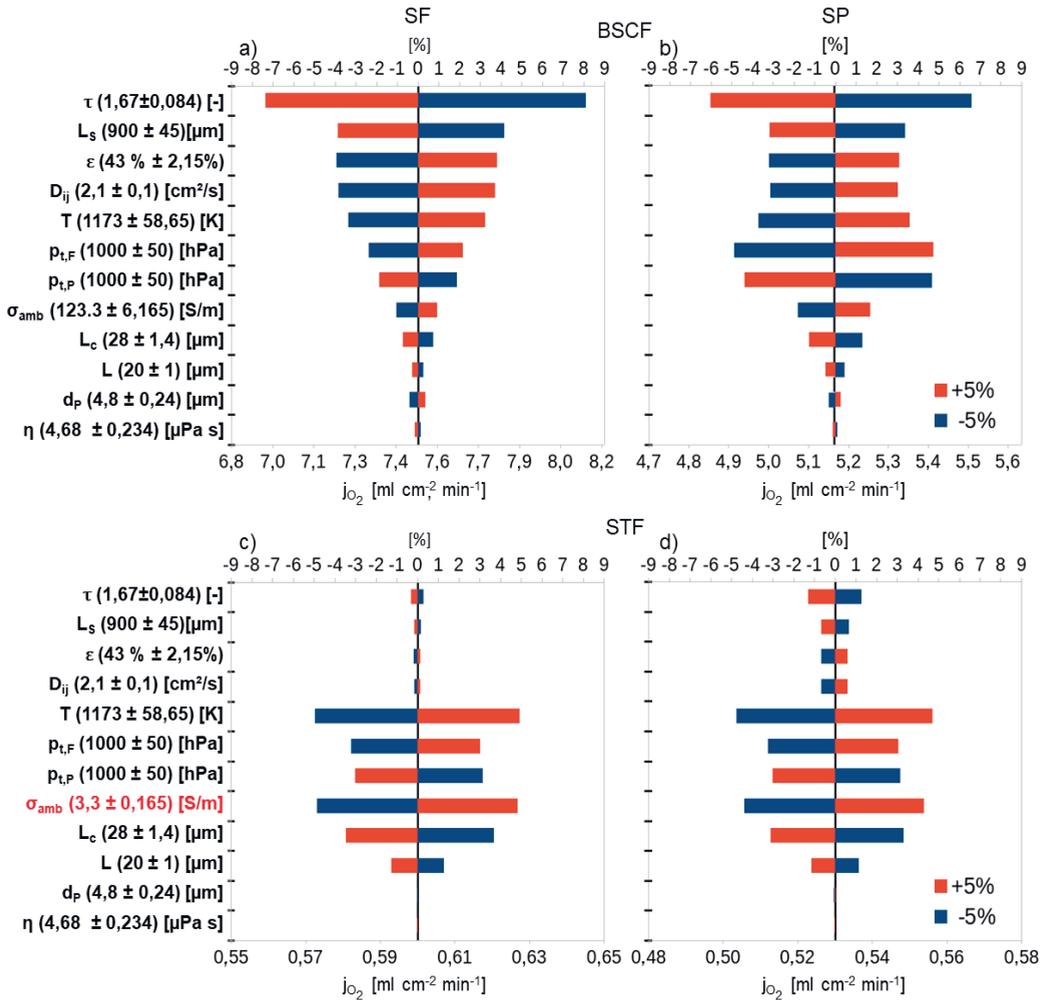


Abbildung 6.9: Sensitivitätsanalyse: Auswirkung der Veränderung einzelner Parameter um $\pm 5\%$ ihres ursprünglichen Wertes auf das Gesamtergebnis der Berechnung für den 4-End-Modus.

Obere Skala: prozentuale Abweichung des ursprünglichen Flusses.
 Untere Skala: Flüsse, die mit den vorgegebenen Werten aus Tabelle 5.4 berechnet wurden.

(a) BSCF-Träger auf der Feedseite (SF), (b) BSCF-Träger auf der Permeatseite (SP),
 (c) STF SF, (d) STF SP.

Die Parametervariation ergibt für BSCF, stellvertretend für alle Materialien mit einer hohen ambipolaren Leitfähigkeit, dass der wichtigste Parameter die Tortuosität des Trägers ist (τ), gefolgt von der Dicke des Trägers (L_s) und der Porosität des Trägers (ϵ). Diese Parameter gehören alle zum

Träger. Der binäre Diffusionskoeffizient der permeierenden Gase (D_{ij}), die Temperatur (T) und der Gesamtdruck in Feed und Permeat (p_t) sind Betriebsparameter. Auch diese haben einen Einfluss von bis zu 5 % auf die Permeationsrate. Die Variation der Membranparameter, der ambipolaren Leitfähigkeit (σ_{amb}), der charakteristischen Dicke (L_c) und der Membrandicke (L_M) beeinflussen das Gesamtergebnis weniger als $\pm 2\%$ für jeden Parameter in allen Betriebsmodi. Dies zeigt den geringen Einfluss der Membran auf den Transportwiderstand bei einem hochleitfähigen Membranmaterial und solch geringer Membrandicke. Am wenigsten sensitiv sind der Porendurchmesser des Trägers (d_p) und die dynamische Viskosität (η) des Gasgemischs in den Poren. Eine Variation von 5 % bei diesen Parameter ändert das Ergebnis der Berechnung nur um $\pm 0,3\%$ oder weniger, was darauf hinweist, dass der Beitrag des viskosen Flusses innerhalb dieses Trägers ebenso wie die Knudsendiffusion vernachlässigbar ist (vgl. Gleichung (2.73)). Alle Parameter, die einen Einfluss von mehr als $\pm 2\%$ aufweisen, sind entweder Betriebs- oder Trägerparameter. Deutlich werden auch die Auswirkungen der Lage des Trägers im Betrieb. So ist die Sensitivität des Modells im SF-Betrieb für die Trägerparameter höher. Im SP-Betrieb reagiert das Modell im Vergleich sensibler auf Veränderungen des Absolutdrucks auf Feed und Permeatseite.

Für ein Material mit einer niedrigeren ambipolaren Leitfähigkeit, wie STF, führt die Sensitivitätsanalyse zu völlig anderen Ergebnissen. Alle Parameter des Trägers (τ , L_S , ε , D_{ij} , d_p) sind von geringer Bedeutung, da die Membran der Flaschenhals (rate determining step, RDS) für den Transport ist. Die Verwendung eines höheren Wertes für die charakteristische Dicke, wie bei STF zu erwarten ist, würde deren Einfluss erhöhen und den Einfluss der Membrandicke aufgrund des kleineren Verhältnisses (L_M / L_c) verringern. Die Aussage, dass das die dichte Membran der RDS ist, bliebe aber auch dann gültig. Im Falle dieses hypothetischen STF beziehen sich alle Parameter mit einem Einfluss von mehr als $\pm 2\%$ auf die Membran- oder Betriebsparameter.

Die Auswirkung der Parametervariation ist jedoch nur für diesen speziellen Parametersatz gültig und kann bei anderen Parametern ein anderes Bild ergeben, wie im Folgenden anhand des Porendurchmessers gezeigt wird. Die hier gezeigte Vorgehensweise kann aber als Werkzeug verwendet werden, um innerhalb der durch den Zielprozess vorgegebenen Grenzen (Druck, Temperatur, chemische Beständigkeit) eine zielgerichtete Optimierung der Membran zu ermöglichen.

6.2.1.1 Poren

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Porendurchmesser für alle Materialien einen geringen Einfluss auf die Permeationsrate hat. Der Porendurchmesser wirkt sich im BFM (s. Gleichungen (2.73)) auf den Knudsendiffusionskoeffizienten (s. Gleichung (2.52)) und den Permeabilitätskoeffizienten des viskosen Flusses (s. Gleichung (2.60)) aus.

Die in Abbildung 6.10 dargestellte Variation des Porendurchmessers im Bereich zwischen $d_p = 0,5 \mu\text{m}$ und $d_p = 15 \mu\text{m}$ zeigt jedoch, dass sowohl die Empfindlichkeit als auch der Einfluss auf die Permeationsrate mit abnehmendem Porendurchmesser erheblich zunimmt. Bei größeren Porendurchmessern nimmt der Einfluss des Porendurchmessers auf die Permeationsrate weiter ab. Oberhalb von $d_p = 15 \mu\text{m}$ wird der Einfluss auf die Permeationsrate vernachlässigbar. Durch die logarithmische Skalierung bleibt der rote Bereich, der die relative Abweichung von $\pm 5\%$ angibt,

unabhängig vom tatsächlichen Porendurchmesser konstant. Ähnliche Berechnungen mit vergleichbaren Ergebnissen finden sich auch bei *Unije et al.* [6] für diese Art von Membran. Darüber hinaus wurde dort die Auswirkung des 3-End-Modus (Vakuum auf der Permeatseite) berechnet. Bei diesem Betriebsmodus zeigt sich der Einfluss des Porendurchmessers auch noch bei deutlich größeren Poren [58].

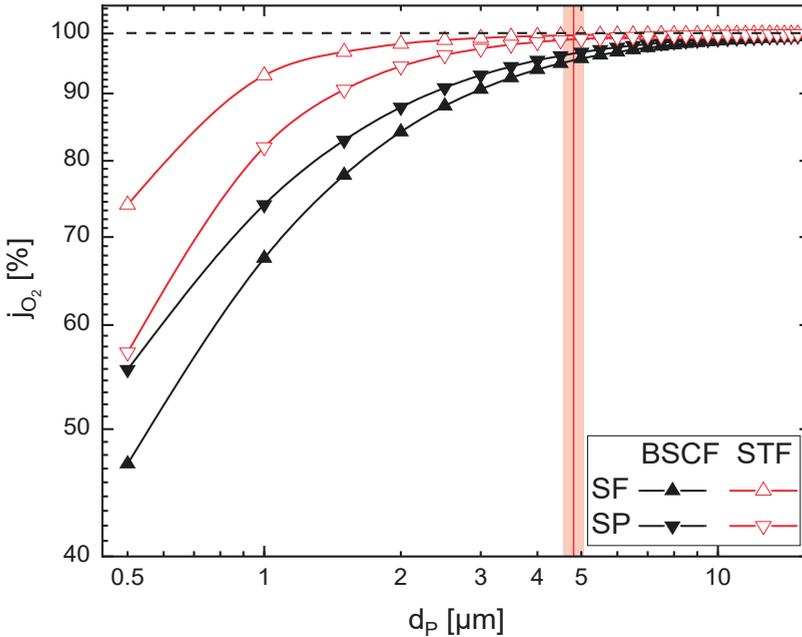


Abbildung 6.10: Einfluss des Porendurchmessers; die vertikale rote Linie und der rote Bereich zeigen den in dieser Arbeit verwendeten Wert und die $\pm 5\%$ ige Abweichung der Sensitivitätsanalyse.

6.2.1.2 Druck

Gesamtdruck und Partialdruck, p_t bzw. p_{O_2} , können nicht unabhängig voneinander behandelt werden, da sie durch den molaren Anteil von Sauerstoff x_{O_2} miteinander verbunden sind. Gleiches gilt ebenfalls für alle anderen Gasspezies. Der Stoffmengenanteil wird sowohl in Feed und Sweep als auch in Retentat und Permeat als primäre Regel- bzw. Messgröße verwendet. Der Partialdruck wird nach Gleichung (6.4) berechnet.

$$p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p_t \tag{6.4}$$

In der Wagner-Gleichung (Gleichung (2.52)) wird das chemische Potenzial mithilfe der Partialdrücke p_{O_2} auf Feed- und Permeatseite beschrieben. Da diese auf die beschriebene Weise vom Gesamtdruck abhängig sind, wirken sich Änderungen im Absolutdruck auch direkt auf die O_2 -Partialdrücke aus.

Im BFM (Gleichung (2.73)) spielen sowohl p_t als auch p_{O_2} eine Rolle, insbesondere in dem Term, der die binäre Maxwell-Stefan-Diffusion beschreibt (s. Gleichung (6.5)).

$$p_t \frac{P_{O_2,A} - P_{O_2,B}}{2} \frac{\varepsilon}{K} D_{O_2j} p_t \quad (6.5)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{O_2j} ist wie der Permeabilitätskoeffizient des viskosen Flusses (s. Gleichung (2.60)) ebenso $f(p_t)$. Aus diesen Gründen wirken sich Veränderungen des Absolutdrucks auf die errechneten Permeationsraten aus.

Die in Abbildung 6.11 dargestellten Ergebnisse zeigen für die Variation des Absolutdrucks einen Einfluss von $\sim \pm 2\%$ im SF-Betrieb und bis zu $\sim \pm 5\%$ im SP-Betrieb für Hochflussmembranen. Dabei wirkt sich ein hoher Druck auf der Feedseite positiv auf die Permeationsrate aus, wohingegen eine Erhöhung des Drucks auf der Permeatseite die errechnete Permeationsrate senkt. Bei gleichzeitiger Variation beider Drücke in die gleiche Richtung heben sich die Effekte weitestgehend auf. Bei Membranmaterialien mit niedriger Leitfähigkeit sind die Auswirkungen unabhängig von der Betriebsart $\sim \pm 3\%$. Die Variation der Partialdrücke beschreibt an dieser Stelle eine Änderung des Stoffmengenanteils bei Referenzabsolutdruck, durch Abweichungen in der Feedzusammensetzung (Verwendung von verschiedenen MFC zur Einstellung des Feedgemisches), Verunreinigungen im Sweepgas oder Konzentrationspolarisation auftreten.

Ergebnisse und Diskussion

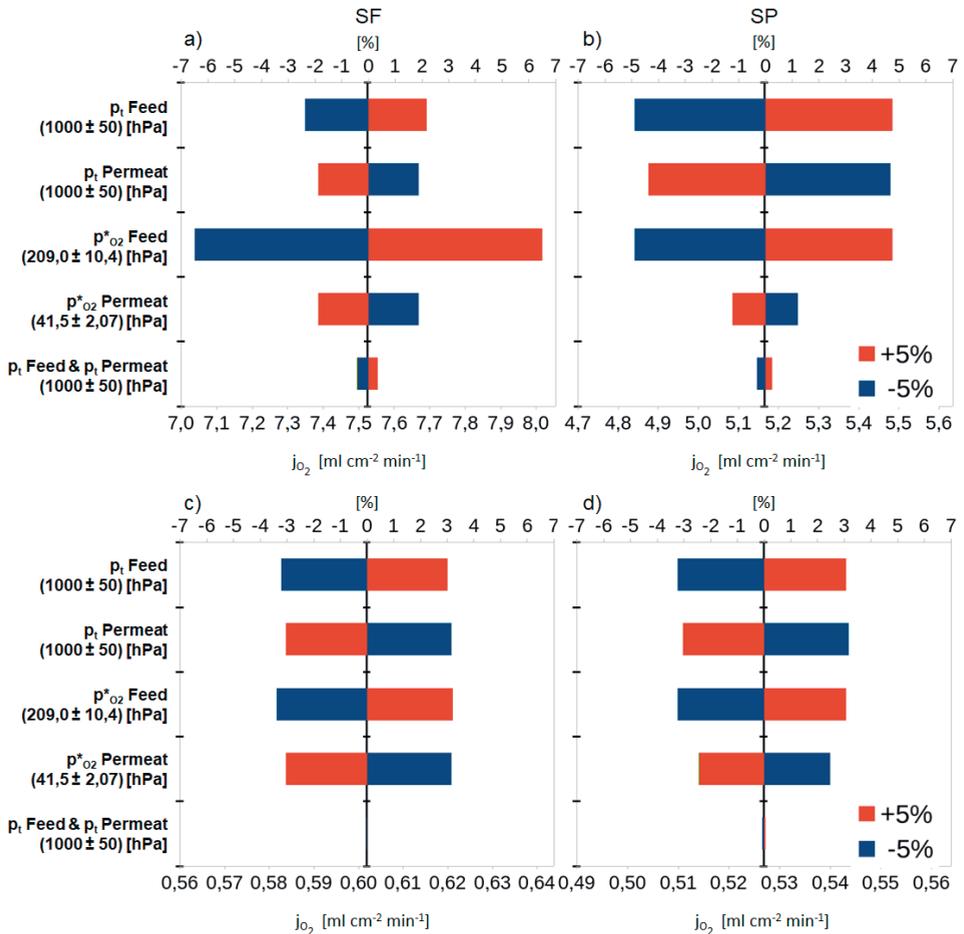


Abbildung 6.11: Absolutdrucksensitivität: Auswirkung der Veränderung des Absolutdrucks in Feed und Sweep sowie der Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran um $\pm 5\%$ ihres ursprünglichen Wertes auf das Gesamtergebnis der Berechnung für den 4-End-Modus. Obere Skala: Prozentuale Abweichung des ursprünglichen Flusses. Untere Skala: Flüsse, berechnet mit Werten aus Tabelle 5.4. (a) BSCF-Träger auf der Feedseite (SF), (b) BSCF-Träger auf der Permeatseite (SP), (c) STF SF, (d) STF SP.

6.2.1.3 Trägerlimitierung

Der Sauerstofffluss durch eine asymmetrische Membran und die identische frei stehende Membranschicht ohne porösen Träger kann mit dem 1D-Transportmodell (vgl. Kapitel 4.1) bzw. mit Gleichung 2.31 berechnet werden. Bei gleichen Sauerstoffpartialdrücken auf der Feed- und Permeatseite kann die begrenzende Wirkung des Trägers (Trägerlimitierung TL) definiert werden als

$$TL = 100 \cdot \left(1 - \frac{j_{O_2, \text{mit Träger}}}{j_{O_2, \text{ohne Träger}}} \right) \quad (6.6)$$

wobei $j_{O_2, \text{mit Träger}}$ der Fluss der asymmetrischen Membran und $j_{O_2, \text{ohne Träger}}$ der Fluss der dichten Membran ohne Träger ist. Die TL ist nicht konstant, sondern abhängig vom Gesamtfluss und damit vom Membranmaterial. Aus der Sensitivitätsanalyse geht hervor, dass für Materialien mit hoher ambipolarer Leitfähigkeit die Tortuosität des Trägers der Parameter mit dem größten Einfluss ist. Für Materialien mit niedriger ambipolarer Leitfähigkeit ist es unter der Annahme eines gleich guten Oberflächenaustauschs die ambipolare Leitfähigkeit selbst. Aus diesem Grund wurden diese beiden Parameter für die Untersuchung der Trägerlimitierung ausgewählt, bei der beide in einem großen Bereich variiert wurden, um den wechselseitigen Einfluss auf die TL darzustellen. Natürlich kann man solche Untersuchungen auch mit mehr als zwei Parametern durchführen, aber eine Darstellung in mehr als drei Dimensionen wird schnell unübersichtlich. Auch ist klar, dass die Tortuosität bei sphärischen Poren, wie sie im Falle des hier untersuchten foliengegossenen Trägers vorliegen, in direkter Abhängigkeit zur Porosität stehen (vgl. Gleichung 2.66, 2.67). Da es jedoch auch Fertigungsarten poröser Träger gibt, bei denen größtenteils tubulare Poren entstehen, wie Gefrier gießen oder Phaseninversionsverfahren, ist die Variation der Tortuosität bis auf 1 sinnvoll. Ziel der Variation ist es, das Zusammenspiel zwischen dem Transportwiderstand der Membran und der Trägerschicht zu veranschaulichen. Die in Abbildung 6.12 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen eine ganze Reihe von Effekten. So ist der begrenzende Einfluss des Trägers höher, wenn er sich auf der Permeatseite (SP) befindet, da die Triebkraft für die dichte Membran aus dem Quotienten der Drücke auf Feed- und Permeatseite gebildet wird. Beim SP-Betrieb ist dies der Interfacedruck, was die limitierende Wirkung des Trägers in dieser Betriebsart vergrößert. Außerdem ist der binäre Diffusionskoeffizient für O_2 -Ar im Vergleich zu O_2 - N_2 etwas niedriger. Bei Materialien mit sehr hoher ambipolarer Leitfähigkeit (BSCF) übersteigt die begrenzende Wirkung des Trägers leicht 67 %, während derselbe Träger bei Verwendung eines Materials mit viel geringerer ambipolarer Leitfähigkeit (STF) eine geringe Rolle spielt ($TL < 15 \%$). Für Materialien mit hoher Leitfähigkeit ist die Möglichkeit zur Verbesserung der Leistung durch die Optimierung des Trägers entsprechend sehr groß. Im Falle einer geringen Leitfähigkeit des Membranmaterials wird dieselbe Optimierung des Trägers den Gesamtfluss nicht wesentlich verbessern. Erst ab einer Leitfähigkeit von ca. 20 S/m beginnt der Einfluss der Tortuosität zu steigen. Auch sieht man beispielsweise, dass eine ambipolare Leitfähigkeit von ca. 50 S/m die gleiche Trägerlimitierung bzw. Permeationsrate wie die Referenzmembran aus BSCF mit 123,3 S/m erreichen könnte, wenn es gelänge, die Tortuosität auf 1 zu verringern.

Ergebnisse und Diskussion

Es wird auch deutlich, dass die Tortuosität allein die Transportbeschränkung des Trägers für hochleitfähige Membranen nicht überwinden kann. Andere Parameter, wie die Dicke des Trägers, die Porosität und die Porengröße müssten ebenfalls angepasst werden. Eine TL unter 10 % im SF-Betrieb könnte beispielsweise mit dem in Tabelle 6.1 zusammengefassten Parametersatz erreicht werden. Für den SP-Betrieb führen selbst diese Werte zu einer TL von 32 %.

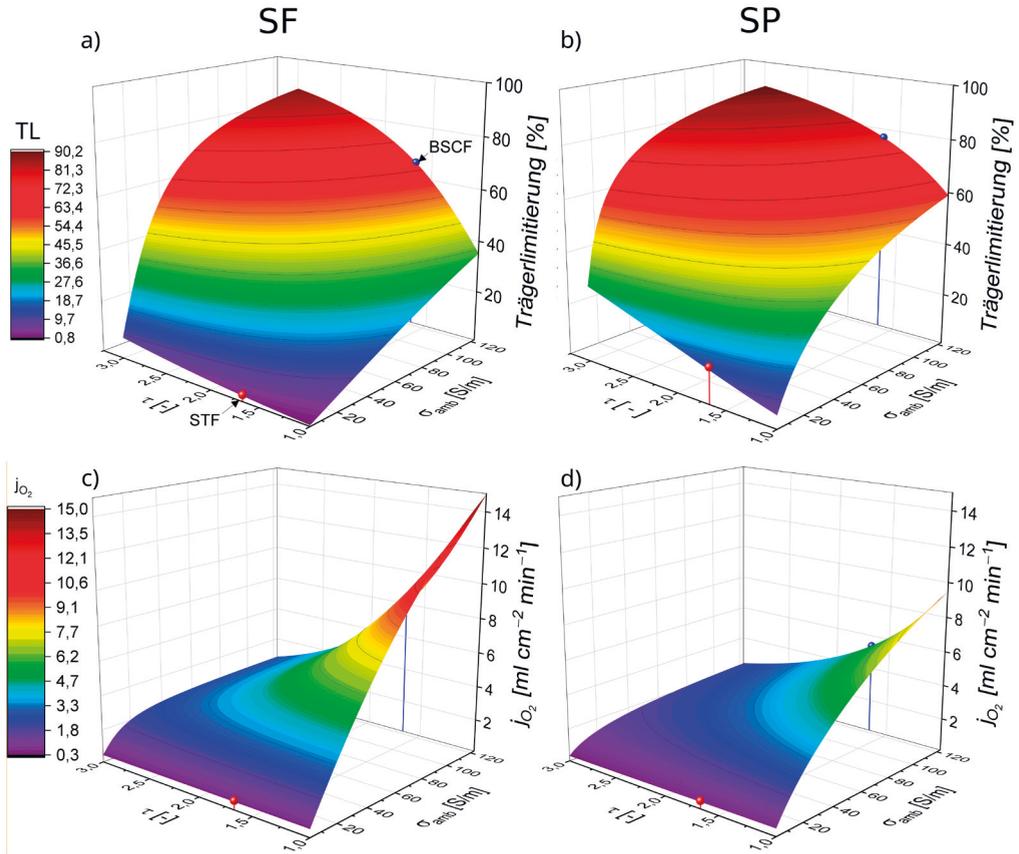


Abbildung 6.12: Einfluss der Tortuosität und der ambipolaren Leitfähigkeit auf die Stützbegrenzung (a,b) und den Fluss (c,d). Die roten Punkte bezeichnen den in der Sensitivitätsanalyse für STF verwendeten Parametersatz. Die blauen Punkte zeigen den Parametersatz für BSCF.

Der hier vorgestellte Modellansatz kann eine Orientierungshilfe für die künftige Entwicklung von Membranen bieten. Dabei müssen technische Beschränkungen sowie die Wechselbeziehungen zwischen den Parametern berücksichtigt werden. Wie bereits erwähnt besteht zumindest bei Trägern mit kugelförmigen Poren immer ein Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität (vgl. Kapitel 2.2.2.4). Bei diesen würde eine Tortuosität von 1 eine Porosität von 100 % erfordern, was natürlich kein sinnvolles Ergebnis ist. Mit alternativen Herstellungsmethoden wie der Gefriertrock-

nung, dem Phaseninversionsverfahren oder auch additiver Fertigung könnte jedoch ein Parametersatz mit einer Porosität von $\sim 43\%$ und einer Tortuosität nahe 1 möglich sein. Darüber hinaus muss die mechanische Festigkeit berücksichtigt werden, wodurch wiederum einige Parameter, z.B. die Trägerdicke, auf einen bestimmten von Material- und Anwendungsbedingungen abhängigen Bereich beschränkt sind, was hier nicht weiter betrachtet wird.

Tabelle 6.1: Beispielhafter erforderlicher Parametersatz, um $TL \leq 10\%$ im SF-Betrieb für eine hochleitfähige Membran wie BSCF mit den gegebenen Parametern zu erreichen; Versuchsbedingungen wie in Tabelle 1.

Parameter	Wert
Dichte Membran	
Membran Dicke L_M [μm]	20
Charakteristische Dicke L_c [μm]	28
Ambipolare Leitfähigkeit σ_{amb} [S/m]	123,3
Poröser Träger	
Träger Dicke L_S [μm]	300
Porosität ε [-]	0,6
Tortuosität τ [-]	1
Porendurchmesser d_p [μm]	7,5

6.3 3D-CFD-Simulationsergebnisse

6.3.1 Auswirkung der Testzellegeometrie auf die Ergebnisse

6.3.1.1 Konzentrationspolarisation

Die Geometrie der Testzelle wirkt sich auf die Konzentrationspolarisation aus. Wie in Kapitel 2.2.3 und Kapitel 4.1 beschrieben, hängt diese unter anderem als $f(\vec{V})$ direkt von Betrag und Richtung des Feed- bzw. Sweepflusses ab. Dadurch wirkt sich die Geometrie auch auf die experimentellen und simulierten Permeationsraten aus. Dies wird im Folgenden anhand von 3D-CFD-Simulationen untersucht, die Membrantabletten aus BSCF ohne Träger mit Dicken von 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 2,5 mm abbilden. Für die Simulationen werden die in Abbildung 4.3 a) (0°) und b) (25°) gezeigten Geometrien als best- bzw. worst-case verwendet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Für die Modellierung der Permeationsrate wird Gleichung (2.31) verwendet.

In Abbildung 6.13 a) ist die Permeationsrate über die Triebkraft aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die mit verschiedenen dicken Membranen durchgeführten Experimente nicht bei gleichen Triebkräften stattfanden. Die simulierten Triebkräfte an den Auslässen stimmen gut mit den experimentell ermittelten Triebkräften überein. Gleiches gilt für die Permeationsraten, wodurch auch die nahe den Oberflächen simulierten Triebkräfte als vergleichbar mit dem Experiment angesehen werden können. Die Berechnung der Permeanz (vgl. Gleichung (2.59)) in Abbildung 6.13 b) ermöglicht es, die Triebkraftunterschiede innerhalb einer Messreihe rauszurechnen. Dadurch wird der Unter-

Ergebnisse und Diskussion

schied zwischen der experimentell messbaren und der laut Simulation tatsächlich an der Membranoberfläche anliegenden Triebkraft deutlicher. Auch der Einfluss der Membrandicke auf die Permeanz kann so besser dargestellt werden. Die Konzentrationspolarisation nimmt mit zunehmender Membrandicke ab und kann ab 2 mm Membrandicke als insignifikant betrachtet werden.

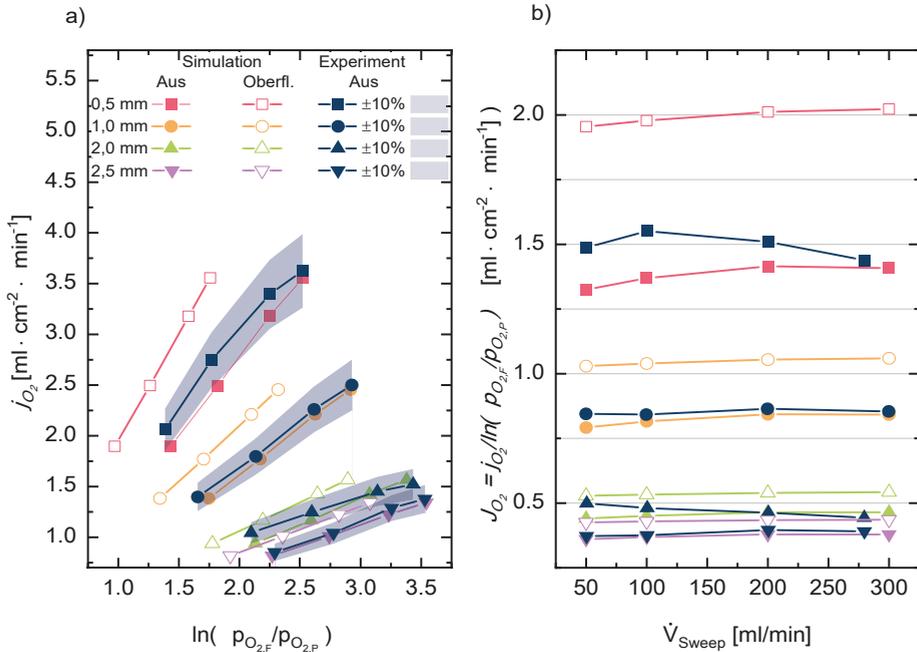


Abbildung 6.13: a) Experimentelle und simulierte Permeationsraten aufgetragen über die Triebkraft; b) Permeanz über Sweepfluss; Geometrie 25° ; Feed: Luft; Aus = Auslass Testzelle; Oberfl. = Membranoberfläche

Durch die Berechnung der Permeabilität kann die Permeanz zusätzlich noch auf die Membrandicke normiert werden (vgl. Gleichung (3.15)). Dadurch zeigt sich in Abbildung 6.14 der reziprok zur Membrandicke verlaufende Einfluss der Konzentrationspolarisation noch deutlicher. Im Prinzip sollten jetzt alle Permeabilitäten übereinander liegen, da diese nur von den Materialparametern abhängt. Dies ist aber selbst bei den aus den simulierten Triebkräften an den Membranoberflächen, bei Verwendung der realen Membrandicke nicht der Fall. Bei der Simulation wurde auch der Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke berücksichtigt. Auch dieser kann erst ab einer Membrandicke von 2 mm als insignifikant betrachtet werden, da ab dieser Dicke die simulierten Ergebnisse aus den Partialdrücken an den Oberflächen mit denen der 2,5 mm dicken Membran hinreichend übereinstimmen.

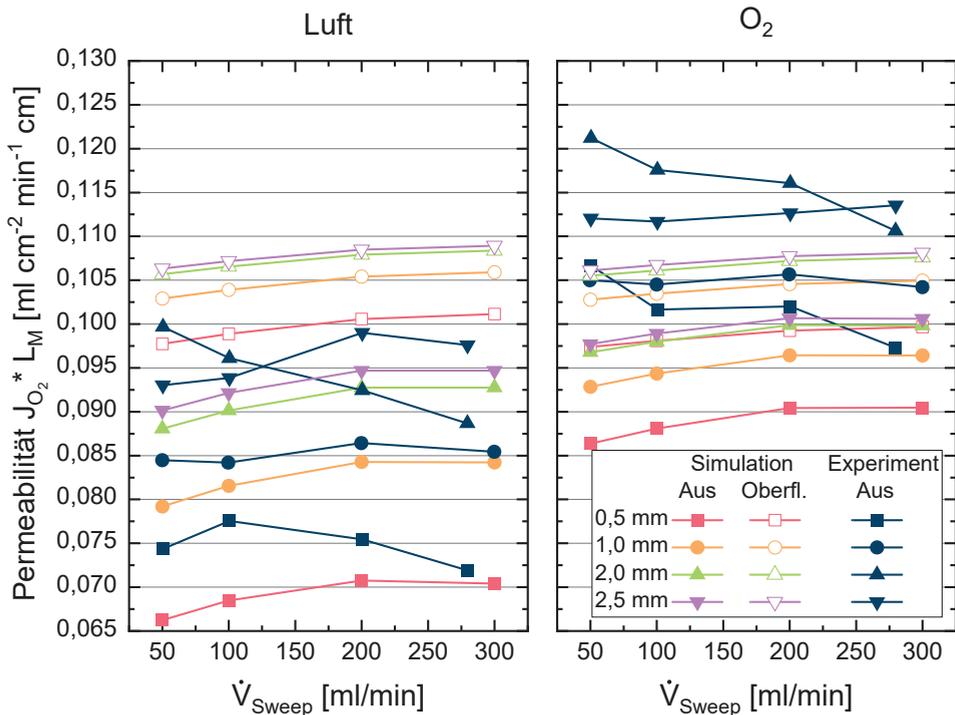


Abbildung 6.14: Permeabilität von Simulationen und Experimenten berechnet mit der Membrandicke

Berechnet man die Permeabilität nicht nur mit der Membrandicke nach Gleichung (2.4), sondern berücksichtigt noch $L_c = 28 \mu\text{m}$ so erhält man Gleichung (6.7).

$$P_{O_2} = J_{O_2} \cdot (L_M + 2L_c) \quad (6.7)$$

Mit dieser stimmen die simulierten Ergebnisse aller mit den Partialdrücken der Membranoberfläche berechneten Kurven nahezu überein, wie in Abbildung 6.15 zu sehen. Die mit geringeren Membrandicken zunehmende Abweichung bei hohen Sweepflüssen ist wahrscheinlich auf die zunehmende Unterschiede der lokalen Partialdrücke zurückzuführen. Die Permeationsraten der CFD-Simulation werden mit den lokalen Triebkräften der einzelnen Zellen berechnet. Zur Berechnung der Permeabilität werden zur Triebkraftberechnung die Mittelwerte der Partialdrücke aller 27806 Zellen der Membranoberfläche verwendet. Dies gilt auch schon für die Berechnung der Permeanz, wird aber erst hier deutlich. Auch für die unter Berücksichtigung der charakteristischen Dicke aus den experimentellen Daten berechneten Permeabilitäten werden die Abstände der Reihen zuein-

Ergebnisse und Diskussion

ander kleiner. Wegen der Abhängigkeit der Konzentrationspolarisation von der Membrandicke bzw. von der Permeationsrate kann hier aber mit den Triebkräften aus den Ausgängen keine Übereinstimmung erzielt werden.

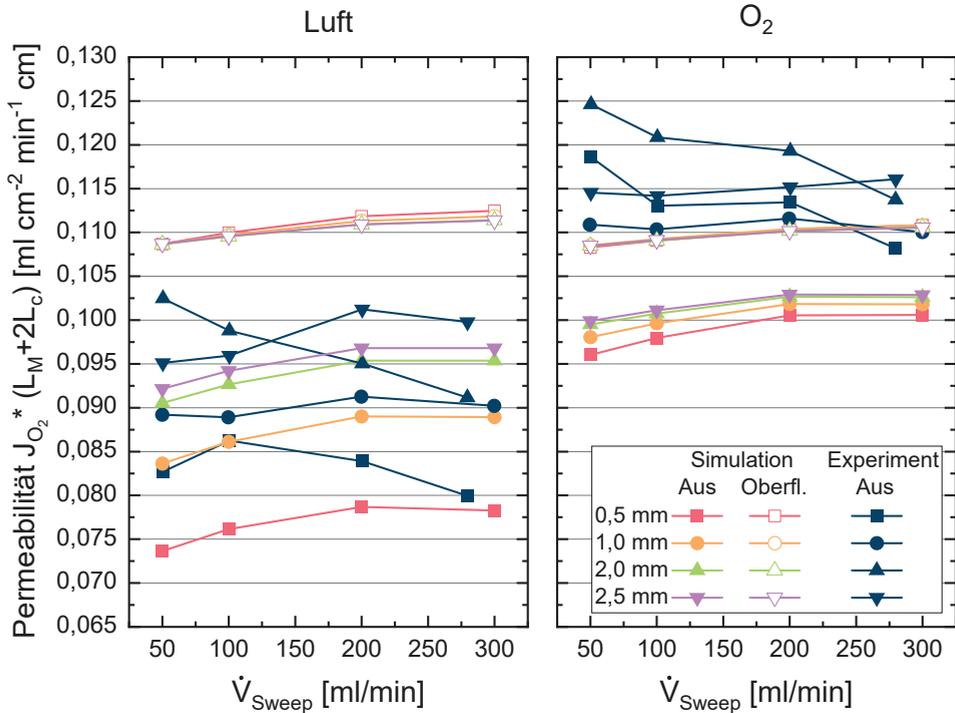


Abbildung 6.15: Permeabilität von Simulationen und Experimenten berechnet mit der Membrandicke und dem Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke; Geometrie: 25°

Die Auswirkungen der Konzentrationspolarisation auf die Mittelwerte der Partialdrücke in Retentat- und Permeatauslass sowie die simulierten Partialdrücke an den Membranoberflächen sind in Abbildung 6.16 am Beispiel einer 0,5 mm dicken Membran für die Geometrien 0° und 25° dargestellt. Die gute Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Partialdrücke in den Auslässen sowie die zuvor gezeigte Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Permeationsraten erlauben hier, die simulierten Partialdrücke an der Oberfläche als vergleichbar zum Experiment anzusehen. Während die mit der 0° Geometrie simulierten Ergebnisse sind höher als das Experiment, liegen die mit der 25° Geometrie berechneten Permeationsraten unterhalb der experimentellen Ergebnisse. Dies kann so interpretiert werden, dass die tatsächlichen anströmungsbedingten Effekte irgendwo zwischen den beiden Geometrien liegen. Alle simulierten Ergebnisse liegen jedoch innerhalb der angenommenen Wiederholungsgenauigkeit der Experimente von

$\pm 10\%$. Es fällt auf, dass trotz der je nach Geometrie sehr verschiedenen Partialdrücke auf der Feedseite der Membran die Unterschiede im Retentat Ausgang sehr klein sind. Insbesondere bei großen Sweepflüssen und der Verwendung der 25° Geometrie ist der Partialdruck an der Oberfläche der Feedseite deutlich niedriger als bei Verwendung der 0° Geometrie. Die dadurch niedrigere Triebkraft wird aber teilweise durch die geringere Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite kompensiert, was den Effekt auf die Permeationsrate dämpft.

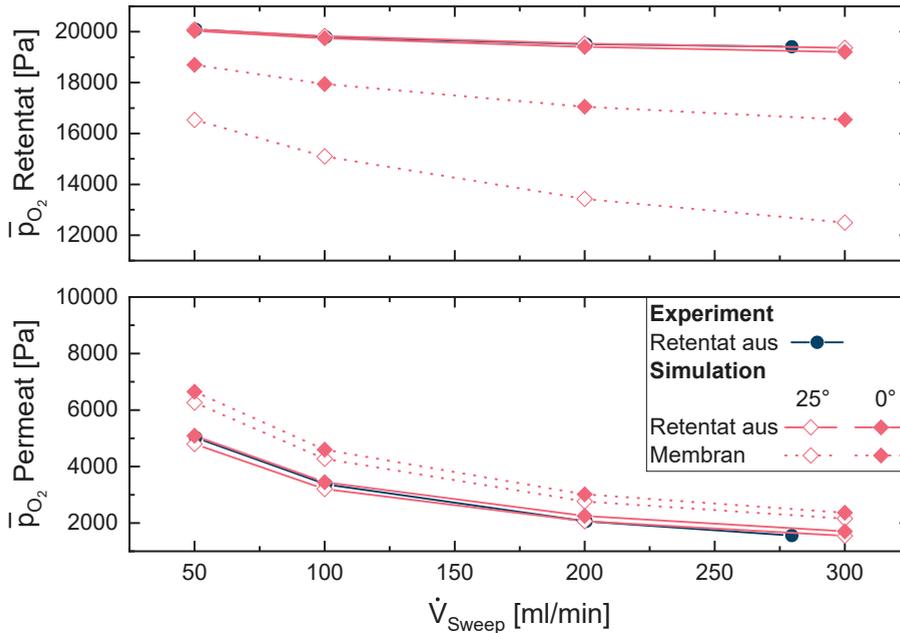


Abbildung 6.16: Vergleich der Partialdrücke zwischen Experiment und Simulation; Membran: 0,5 mm; Geometrien 0° und 25°

Die in Abbildung 6.16 gezeigten Mittelwerte lassen sich mithilfe der CFD-Simulation weiter auflösen, indem man die lokalen Partialdrücke an der Membranoberfläche betrachtet.

Der in Abbildung 6.17 dargestellte Unterschied zwischen den Mittelwerten und lokalen Partialdrücken bei einem Sweepfluss von 200 ml/min Argon zeigt die Unterschiede zwischen den verschiedenen Bereichen der Membranoberfläche. Der Mittelwert der Partialdrücke an der permeatseitigen Oberfläche liegt in diesem Fall bei 28 hPa. Die lokalen Werte reichen von 12 hPa bis 40 hPa.

Ergebnisse und Diskussion

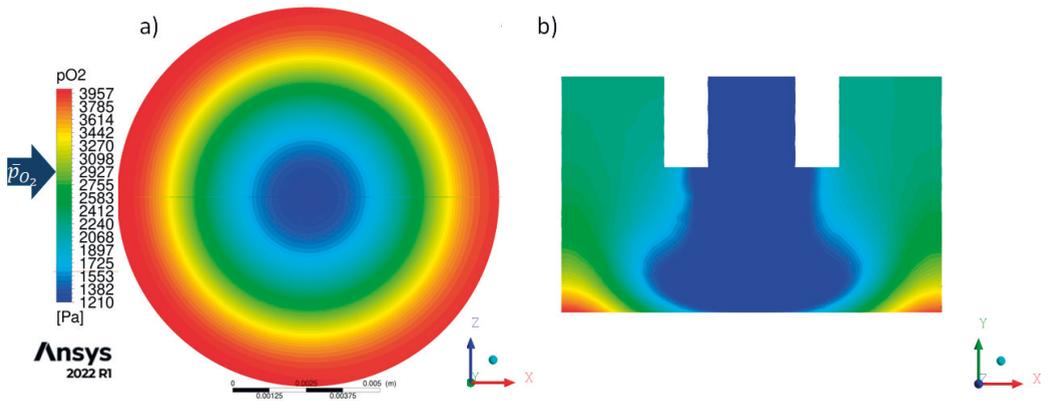


Abbildung 6.17: Simulierte Partialdruckunterschiede an der Sweepseite der Membran; Membran: 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep: 200 ml/min Argon; 900 °C; Geometrie: 0°
 a) Membranoberfläche, b) Schnitt durch die Mitte der Membran.

Bei den in Abbildung 6.18 dargestellten Partialdrücken der Feedseite der Membran liegt der Mittelwert bei 171 hPa, die Spreizung über die Membranoberfläche ist mit 161 hPa bis 179 hPa kleiner als auf der Permeatseite.

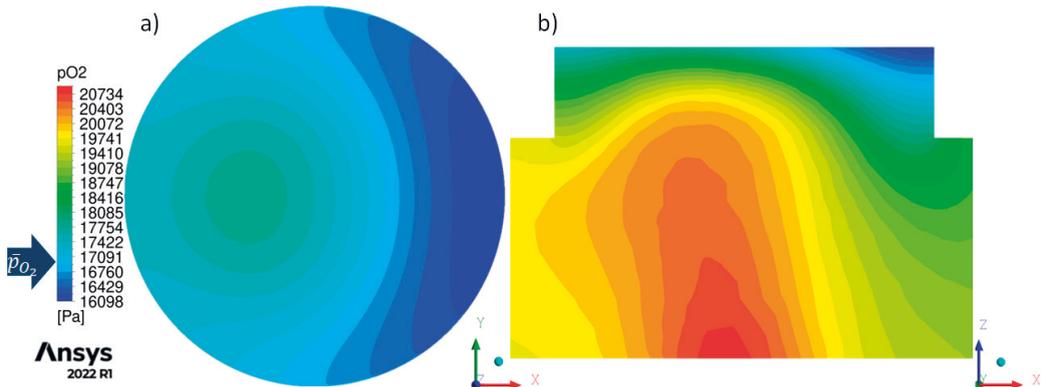


Abbildung 6.18: Simulierte Partialdruckunterschiede an der Feedseite der Membran; Membran: 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep: 200 ml/min Argon; 900 °C; Geometrie: 0°
 a) Membranoberfläche; b) Schnitt durch die Mitte der Membran.

Der Einfluss der Konzentrationspolarisation ist also auch bei Membrantabletten ohne Träger schon erkennbar. Die gezeigten lokalen Unterschiede in der Triebkraft verdeutlichen, dass der Grundgedanke des Experiments, das intrinsische Materialverhalten zu erfassen, im Fall von BSCF schon bei Membrandicken von weniger als 2 mm nicht mehr erfüllt wird. Selbst bei Einsatz wesentlich größerer Volumenströme für Feed und Sweep würden die Probleme der lokalen Konzentrationspolarisation bei solchen Testzellengeometrien bestehen bleiben.

Bei Verwendung von dünnen asymmetrischen Membranen ist eine noch ausgeprägtere Konzentrationspolarisation zu erwarten. Der Vergleich asymmetrischer Membranen untereinander sowie auch mit Membrantabletten ist aufgrund der Tatsache, dass die Triebkraft für den Träger nicht dem chemischen Potential ($RT \ln(p_{O_2,A}/p_{O_2,B})$) entspricht, sondern von der Partialdruckdifferenz über den Träger abhängt, schwierig. So ist die Darstellung von Permeanz und Permeabilität nur für Membrantabletten, aber nicht für asymmetrische Membranen möglich. Diese Tatsache macht das Thema der asymmetrischen MIEC Membranen schwer greifbar, da sowohl der Vergleich von verschiedenen Trägern als auch der Vergleich verschiedener Membranmaterialien untereinander durch die fehlende Normierung auf Triebkraft und Dicke extrem erschwert wird. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit die Triebkraft als Bezug für die Ergebnisse von asymmetrischen Membranen zu verwenden wird daher im folgenden bevorzugt die Permeationsrate über die Sweepflussrate aufgetragen.

6.3.1.2 Feedseite Membrantabletten

Die in Abbildung 6.19 dargestellte Auftragung der Permeationsraten über den Sweepvolumenstrom der bereits beschriebenen Membrantabletten zeigen bei Verwendung von Luft als Feed eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten und nur einen geringen Einfluss der für die Simulation verwendeten Geometrie. Wie bereits beschrieben, liegen die Ergebnisse auch bei 0,5 mm dicken Membranen innerhalb der als Reproduzierbarkeit angenommenen $\pm 10\%$ der experimentellen Ergebnisse. Wobei wie bereits erwähnt, die geometriebedingte Konzentrationspolarisation der Experimente zwischen den beiden verwendeten Geometrien zu liegen scheint.

Bei Sauerstoff als Feed sind die Ergebnisse der Simulation wie erwartet unabhängig von der verwendeten Geometrie, da keine feedseitige Konzentrationspolarisation auftreten kann. Jedoch sind die Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen größer. Alle simulierten Werte weichen systematisch nach unten von den experimentellen Ergebnissen ab. Wobei die Abweichungen reziprok zur Membrandicke abnehmen. Dies ist auch schon in der Darstellung der Permeabilität (s. Abbildung 6.14, Abbildung 6.15) klar erkennbar. Die möglichen Gründe für diese Tatsache werden später noch eingehender diskutiert.

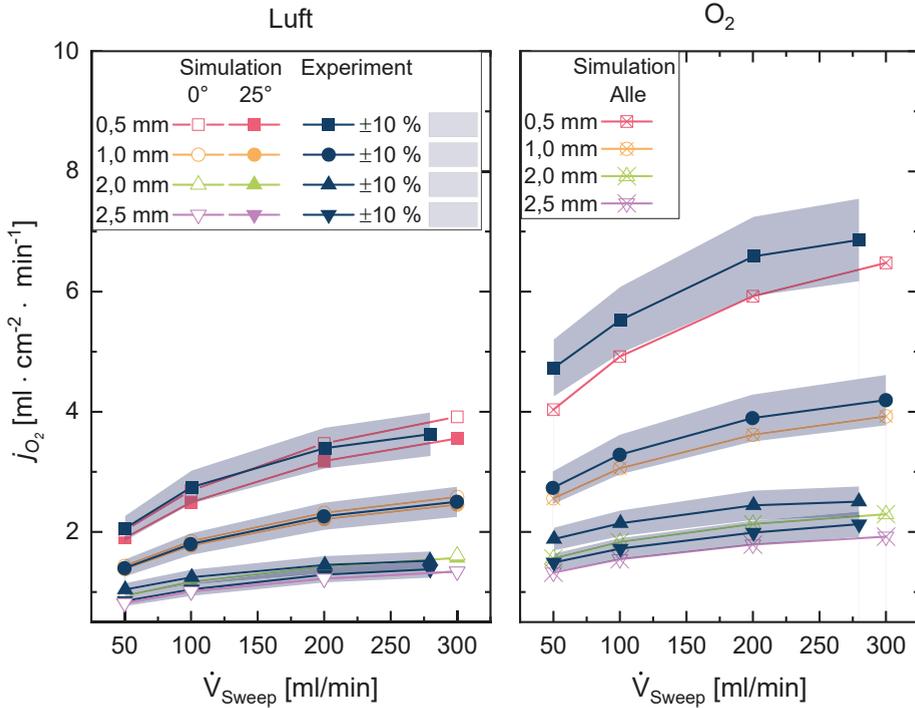


Abbildung 6.19: Ergebnisse der Simulationen mit Membrantabletten von $d=0,5$ mm, 1 mm, 2 mm, 2,5 mm; links: Feed Luft; rechts: Feed O₂

Asymmetrische Membranen

Für asymmetrische Membranen wird der Transport nach dem 1D-Transportmodell aus Kapitel 4.1 innerhalb der UDF der CFD-Simulation berechnet. Die Auswirkungen der Geometrien auf das errechnete Ergebnis sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Zusätzlich zu den bereits verwendeten Geometrien wurden hier auch Simulationen mit der Geometrie 0°v2 (s. Abbildung 4.3 c)) durchgeführt.

Abbildung 6.20: Auswirkung der verschiedenen Geometrien auf das simulierte Ergebnis

Die errechneten Unterschiede zwischen den verschiedenen Geometrien sind deutlich und können auch plausibel durch die in Abbildung 6.21 dargestellten Partialdrücke nahe der Feedseite der Membran erklärt werden. Sichtbar wird hier auch das Zusammenspiel von feedseitiger und sweepseitiger Konzentrationspolarisation. Während bei Sweepflüssen von 50 ml/min eine Anreicherung auf bis ~100 hPa stattfindet, erfolgt nur eine geringe Abreicherung im Feed. Bei einem Sweepfluss von 300 ml/min beträgt die sweepseitige Anreicherung nur noch maximal 50 hPa. Der Einfluss der Geometrie auf die feedseitige Abreicherung ist hier besonders ausgeprägt. Bei der 25° Geometrie beträgt der Partialdruck nahe der Oberfläche nur 100 hPa im Vergleich zu ca. 160 hPa bei den Geometrien 0° und 0°v2. Laut Simulationsergebnissen ist also bei Hochflussmembranen der Partialdruck nahe der Membranoberfläche stärker von der feedseitigen Geometrie abhängig als bei den zuvor gezeigten Ergebnissen der Membrantabletten. Daher ist nur bei einer hinreichend genauen Modellierung der Geometrie eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erwarten.

Ergebnisse und Diskussion

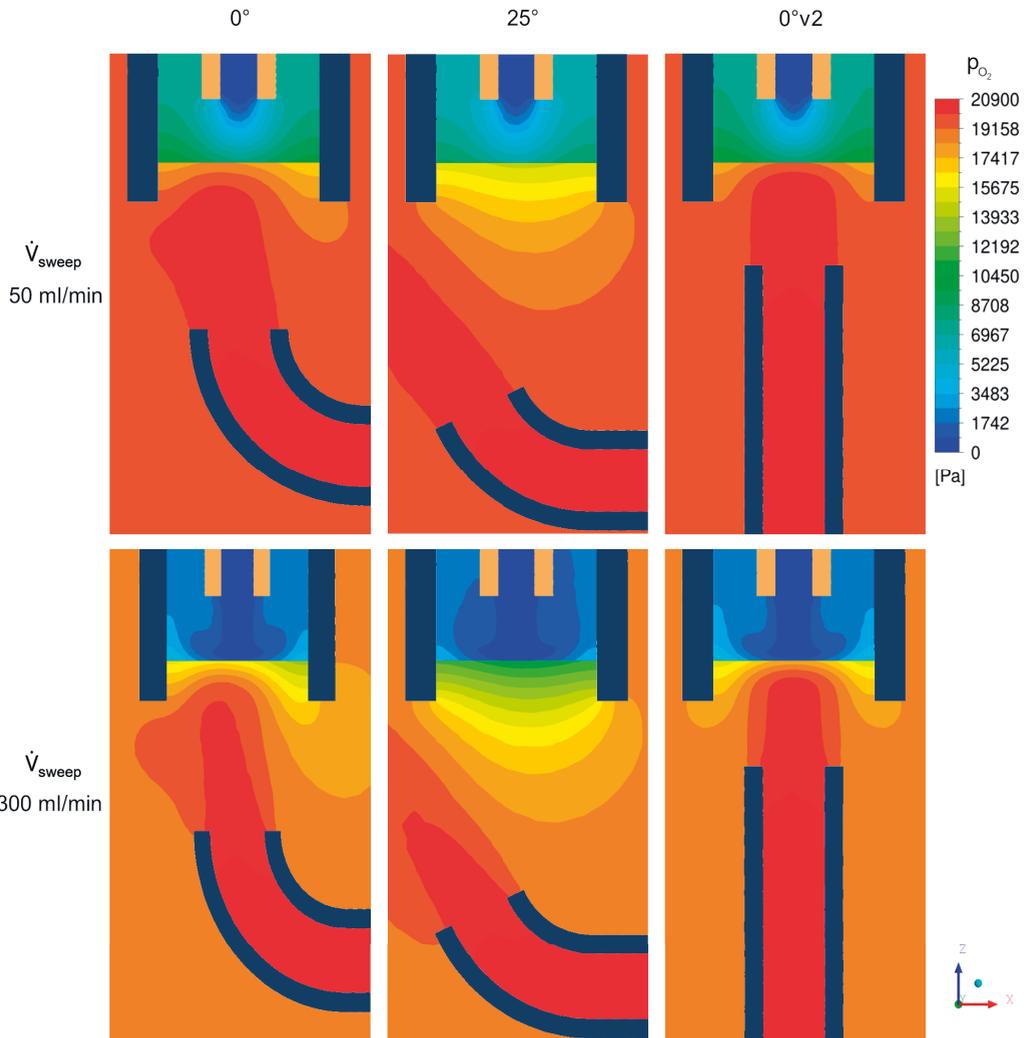


Abbildung 6.21: Einfluss der feedseitigen Geometrie auf die Sauerstoffpartialdrücke nahe der Membran.

Der in Abbildung 6.22 gezeigte Vergleich zwischen den mit verschiedenen Geometrien simulierten Ergebnisse und den Mittelwerten der experimentellen Ergebnisse zeigt bei Verwendung von Luft als Feed, insbesondere für Geometrie 0° und $0^\circ v2$ deutliche Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben ist eine Abhängigkeit von der verwendeten Test-

zelle in den Experimenten nicht zu erkennen, weshalb hier nicht zwischen den Ergebnissen mit alter und neuer Testzelle unterschieden wird. Die mit der 25° Geometrie errechneten Ergebnisse liegen sowohl für SF als auch für SP besser im Feld der experimentellen Ergebnisse.

Es fällt auf, dass die vom Modell unabhängig von der Geometrie prognostizierte, mit dem Sweepfluss größer werdende Spreizung zwischen den Permeationsraten des SF und SP Betriebs mit Luft als Feed im Experiment nicht auftritt. Bei Verwendung von O₂ als Feed sind die simulierten Ergebnisse wie bereits beschrieben unabhängig von der feedseitigen Geometrie und liegen systematisch unterhalb der experimentellen Werte, so wie es auch schon bei den Simulationen mit Membrantabletten ohne Träger schon beobachtet wurde. Hier kommt es aufgrund der unterschiedlichen Auswirkung des Trägers im SF- oder SP-Betrieb sowohl im Experiment als auch in der Simulation zu einer Spreizung der Ergebnisse in Abhängigkeit vom Sweepfluss.

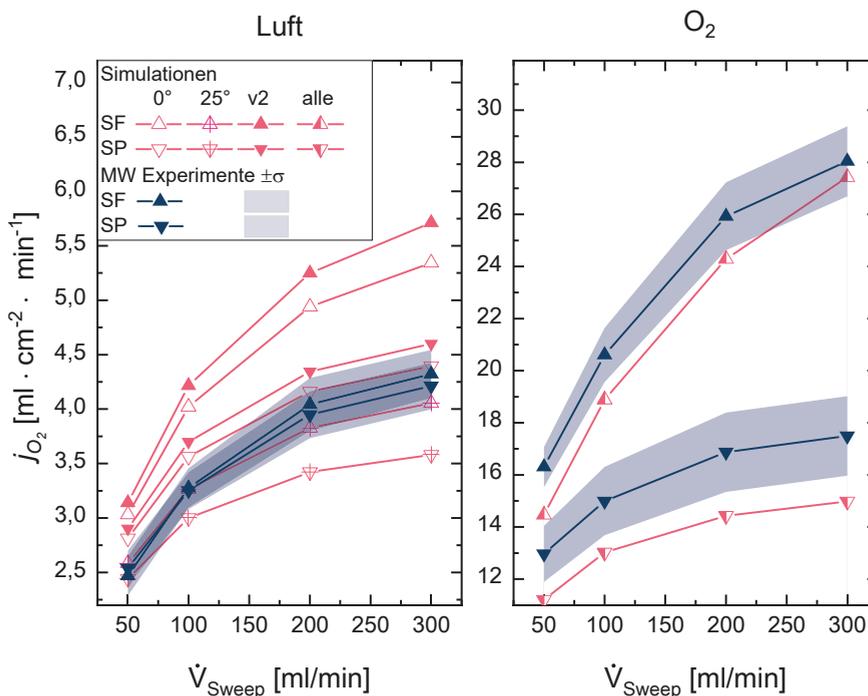


Abbildung 6.22: Feedseitige Konzentrationspolarisation; Simulationen und Mittelwerte der Experimente und der Standardabweichung

6.3.1.3 Sweepseite

Der Einfluss der sweepseitigen Geometrie wurde nur mit O₂ als Feed durchgeführt, um eine Überlagerung mit den Effekten der feedseitigen Geometrie auszuschließen. Für die Simulationen wurden Varianten der in Abbildung 4.3 d) dargestellten Geometrie verwendet, bei denen der Abstand zwischen Sweepeinlass und Membran zwischen 2 mm und 8 mm variierte.

Ergebnisse und Diskussion

Der Fluss durch die Membranen wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben berechnet. Sowohl für die in Abbildung 6.23 gezeigten Simulationen der 1 mm dicken Membrantablette als auch für die in Abbildung 6.24 gezeigten Ergebnisse der asymmetrischen Membranen ergibt sich qualitativ das gleiche Bild. Bei einem Sweepfluss von 50 ml/min ist die Auswirkung der Abstandsänderung am stärksten ausgeprägt. Prozentual ist der Effekt bei der asymmetrischen Membran im SF-Betrieb am stärksten ausgeprägt (+12,7 % / -11,8 %) im SP-Betrieb ist die Auswirkung der Abstandsänderung mit (+7,9 % / -6,7 %) weniger ausgeprägt. Bei der Membrantablette sind es (+7,1 % / -6,6 %).

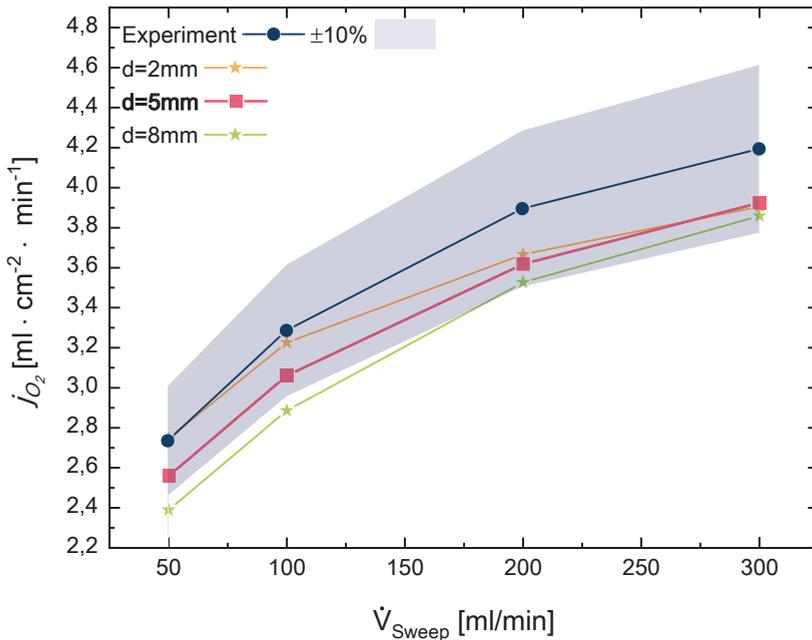


Abbildung 6.23: Variation Sweepabstand; Membrantablette 1 mm; Feed O₂

Der Einfluss des Abstands zwischen Sweepinlass und Membran nimmt sowohl für den SF-Betrieb als auch für den SP-Betrieb mit zunehmendem Sweepfluss ab. Auch dies gilt für Tabletten und asymmetrische Membranen gleichermaßen. Bei asymmetrischen Membranen im SF-Betrieb verbleiben jedoch auch bei Sweepflüssen von 300 ml/min noch sichtbare Unterschiede wohin im SP-Betrieb schon bei 200 ml/min Argon kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen von 2 mm und 8 mm zu erkennen ist.

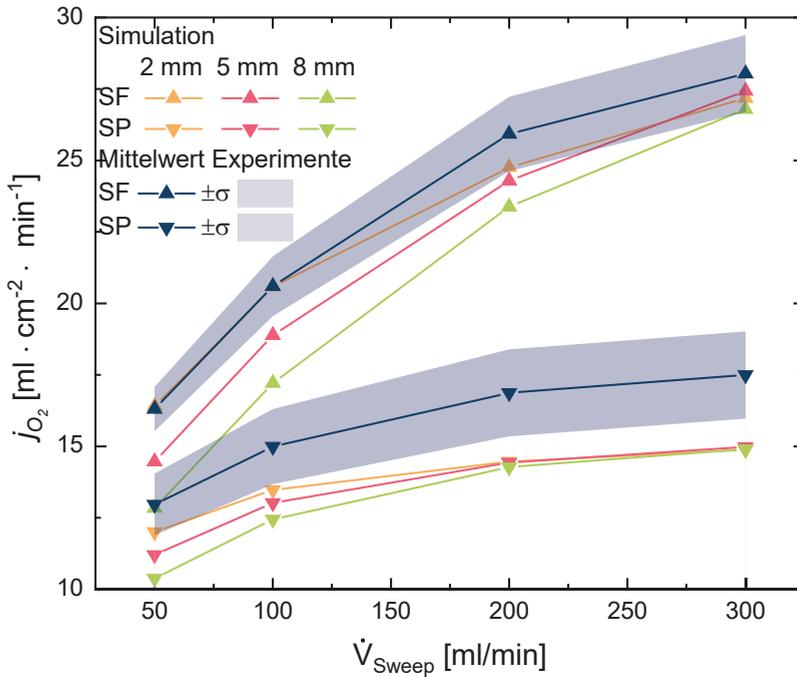


Abbildung 6.24: Simulationen Variation Sweepabstand bei asymmetrischen Membranen; Feed O_2

Die laut Simulation möglichen Änderungen der Permeationsrate bei kleinen Sweepflüssen können im Vergleich der verschiedenen Experimente in Abbildung 6.4 nicht beobachtet werden, auch wenn nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass der Abstand bei den Experimenten wirklich immer 5 mm betrug, so war er offensichtlich bei allen Experimenten sehr ähnlich. Wenn überhaupt deuten die Messdaten der Experimente SP1 und SP2 darauf hin, dass bei SP2 der Abstand zwischen Sweepeinlass und Membran etwas größer war als bei SP1 (vgl. Abbildung 6.4). Ob andere Effekte den Einfluss der Geometrie möglicherweise überlagern, wird im Folgenden geprüft.

6.3.2 Auswirkungen des Absolutdrucks auf die Permeationsrate

Üblicherweise finden sich bei Experimenten in der Literatur die Angaben „Umgebungsdruck“, „1 bar“, „1 atm“ oder „atmosphärisch“. Oder der Absolutdruck, bei dem die Experimente stattfanden, wird gar nicht erwähnt.

Laut Sensitivitätsanalyse beträgt der Einfluss des Absolutdrucks bei einer Variation von 5 % um den Referenzwert 1 bar (entspricht der Größenordnung üblicher Luftdruckschwankungen) Abweichungen von bis zu ± 5 % der Permeationsrate im SP-Betrieb und ± 2 % im SF-Betrieb. Bei gleichzeitiger Änderung des Drucks auf beiden Seiten der Membran heben sich die Effekte nahezu auf. Durch Einbau von Drucksensoren in den Prüfstand (s. Abbildung 3.4) konnte der Druckverlauf während der Versuche aufgezeichnet werden. Abbildung 6.25 zeigt am Beispiel der Versuche SP2 und SF2 die Unterschiede der Messwerte zum Umgebungsdruck sowie die Druckdifferenzen zwischen verschiedenen Stellen des Prüfstands. Die Vergleichsdaten des atmosphärischen Drucks

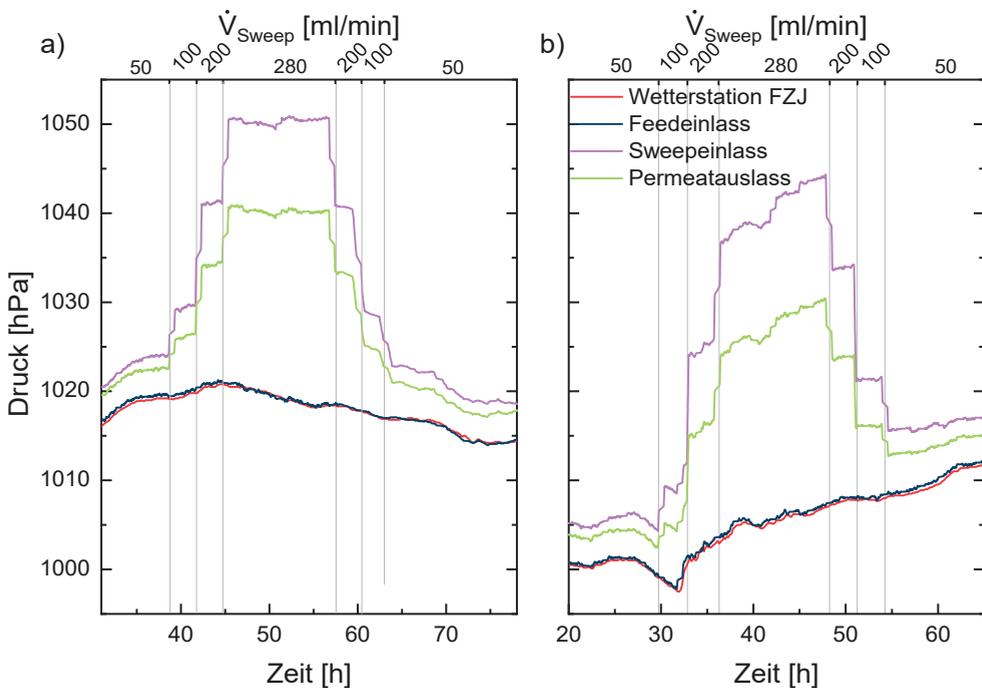


Abbildung 6.25: Druckverlauf auf Feed- und Sweepseite der Testzelle während der Messungen; a) SP2, b) SF2

wurden von der Wetterstation des Forschungszentrum Jülich bezogen [78]. Während der ca. 40 h dauernden Versuche variierte der Umgebungsdruck um bis zu 10 hPa (ca. 1 % von „atmosphärisch“).

Die dadurch zu erwartenden Änderungen und der Permeationsrate liegen ebenfalls bei ca. 1 % und sind nicht entscheidend für das experimentelle Ergebnis. Ebenso betrug die Differenz des Umgebungsdrucks zwischen den beiden Versuchen im Mittel 10 hPa. Deutlich wird, dass auf der Feedseite zwischen Ein- und Auslass bzw. Atmosphäre bei dem Feedvolumenstrom von 250 ml/min kein messbarer Druckverlust auftritt. Auf der Sweepseite kommt es in zwei Bereichen zu signifikanten Druckverlusten, die wie zu erwarten eine Abhängigkeit von der verwendeten Sweepflussrate aufweisen. Zum einen ist am Ausgang der Testzelle ein geringer Strömungsquerschnitt, der für den Druckverlust Sweepereinlass-Permeatauslass verantwortlich ist, zum anderen wird durch die Instrumentierung des Prüfstands vor dem Massenspektrometer ein weiterer Druckverlust erzeugt ($p_{\text{Permeatauslass}} - p_{\text{Wetterstation FZJ}}$). Aufgrund der Sensitivitätsanalyse ist also zu erwarten, dass insbesondere bei hohen Sweepflüssen die Permeationsrate im Vergleich zu einem bei 1000 hPa auf beiden Seiten der Membran durchgeführten Experiment geringer ausfällt. Die Abhängigkeit des Permeatdrucks vom Sweepfluss führt laut Modell dazu, dass die Permeationsrate bei hohen Sweepflüssen geringer ausfällt, als wenn mit einem konstanten Druck gerechnet wird.

Da der experimentelle Aufbau keine Variation des Drucks erlaubt, wurden CFD Simulationen für die beiden Experimente durchgeführt, bei denen die experimentell ermittelten Drücke zum Zeitpunkt des jeweiligen Messpunkts verwendet wurden. Die in Abbildung 6.26 dargestellten Differenzen der Ergebnisse decken sich mit den durch die Sensitivitätsanalyse prognostizierten Ergebnissen und müssen bei der Interpretation der restlichen bei einem Umgebungsdruck von 1000 hPa durchgeführten Simulationsergebnisse berücksichtigt werden. Sie sind aber nicht geeignet, die gefundenen Abweichungen zu erklären.

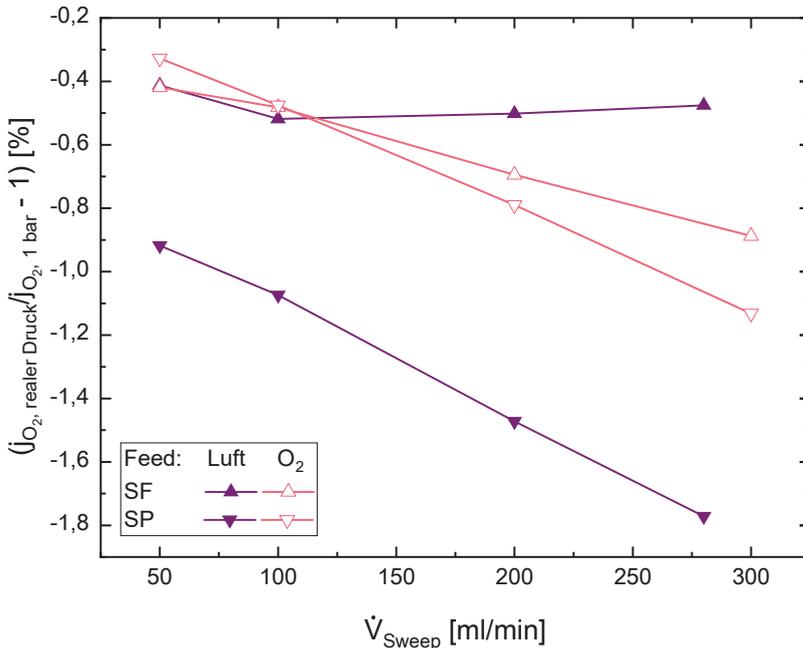


Abbildung 6.26: Differenzen zwischen mit 1000 hPa und mit den tatsächlich bei den Experimenten SF2 und SP2 vorliegenden Drücken durchgeführten Simulationen

6.4 Erweiterte physikalische Beschreibung des Trägers

6.4.1 Vergleich der Modelle für den binären Diffusionskoeffizienten

Die in vergleichbaren Arbeiten oft recht willkürliche scheinende Auswahl für das Modell zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen. Aus den Veröffentlichungen von *Fuller et al.* geht hervor, dass insbesondere für polare Gase wie z.B. H_2O , NH_3 und CO_2 sowie weitere komplexere Moleküle das Modell von *Fuller et. al* besser geeignet ist, da für diese Gase nach Chapman-Enskog (CE) eine andere Berechnung des Stoßintegrals als das Lennard-Jones 12-6 benötigt wird.

Zur Überprüfung, welches Modell eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert, wurden beide Modelle mit Literaturwerten experimenteller Ergebnisse verglichen. Da experimentelle Ergebnisse von O_2/N_2 - und O_2/Ar -Gemischen nicht gefunden wurden, wurden Ergebnisse von H_2/He -, H_2/N_2 - und N_2/CO_2 -Messungen verwendet [35], [79]–[82].

Die in Abbildung 6.27 dargestellten Ergebnisse zeigen insbesondere bei hohen Temperaturen große Unterschiede zwischen den Modellen. Für H_2/He stimmt das CE Modell, mit Stoßdurchmessern und Energieparametern aus Tabelle 5.2 besser mit den Experimenten überein [31].

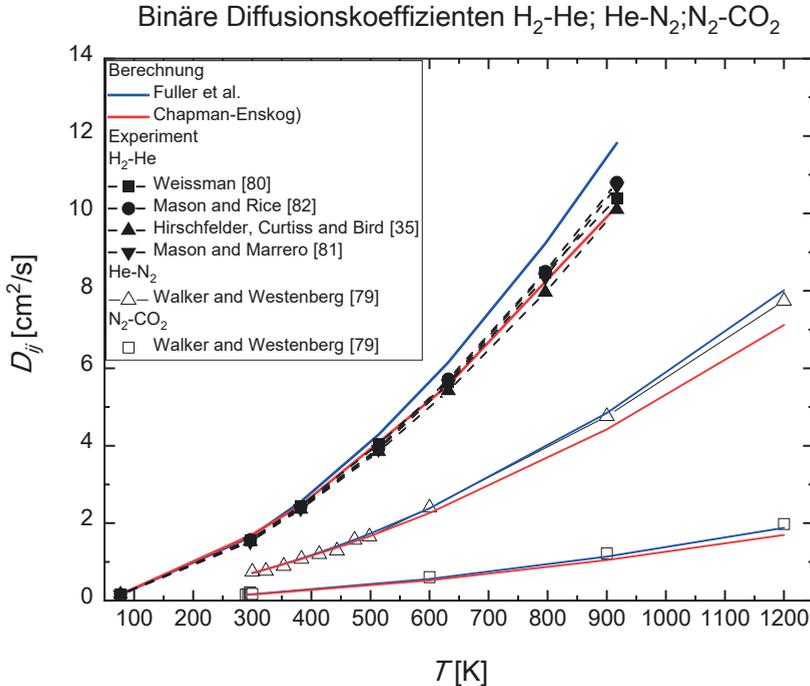


Abbildung 6.27: Vergleich Chapman-Enskog mit *Fuller et al.* an experimentellen Ergebnissen von $\text{H}_2\text{-He}$ -, $\text{H}_2\text{-N}_2$ - und $\text{N}_2\text{-CO}_2$ -Gemischen

Für He/N_2 - und N_2/CO_2 -Gemische erreicht das FSG-Modell die bessere Übereinstimmung. In beiden Fällen überschätzen FSG die experimentellen Werte, während die nach CE errechneten Werte niedriger als die experimentell ermittelten Werte sind.

Zur weiteren Überprüfung wurden 3D-CFD-Simulationen durchgeführt, um die Auswirkungen der nach den verschiedenen Modellen berechneten binären Diffusionskoeffizienten auf das BFM und somit auf die errechnete Permeationsrate zu überprüfen.

Ergebnisse und Diskussion

Die in Abbildung 6.28 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Berechnung nach CE für die in dieser Arbeit relevanten Gase bei Luft als Feed zu Ergebnissen führt, die näher an den experimentellen Ergebnissen liegen. Bei Verwendung von Sauerstoff als Feed bestätigen die Simulationen für den SF-Betrieb den vernachlässigbaren Einfluss des Trägers auf das Ergebnis der Simulationen. Dadurch stimmen die Ergebnisse beider Modelle überein. Im SP-Betrieb führt die Verwendung des Modells nach Fuller *et al.* zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Simulationen und Experimenten. Daraus lässt sich also keine klare Aussage für oder gegen eins der Modelle gewinnen. Grundsätzlich kann man aus den Ergebnissen aber noch einmal sehen, wie sensibel die Simulation auf die Veränderung von einzelnen Parametern reagiert.

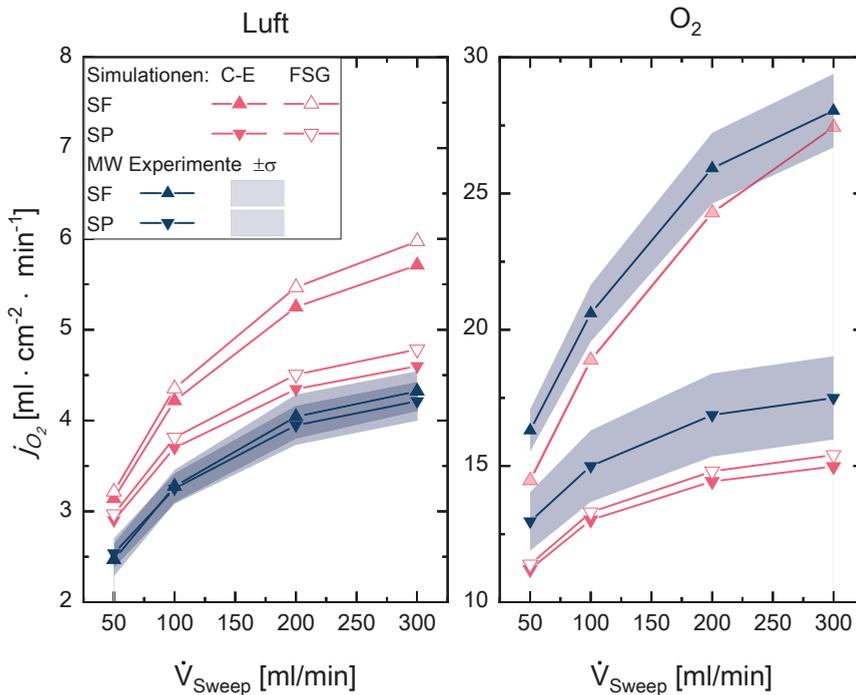


Abbildung 6.28: Vergleich Simulationsergebnisse mit verschiedenen Modellen für den binären Diffusionskoeffizienten. CE: Chapman-Enskog (vgl. Gl. (2.57)); FSG: Fuller et al. (vgl. Gleichung (2.58)); Feed: Luft; Sweep: Argon; Geometrie: $0^\circ v_2$; Bei O_2 -Feed und SF-Betrieb liegen die Kurven beider Modelle übereinander.

Aufgrund des fundamentaleren theoretischen Ansatzes und der Tatsache, dass in dieser Arbeit ausschließlich die nicht polaren Gase O_2 , N_2 und Ar behandelt werden, sowie den Ergebnissen der vergleichenden CFD-Simulationen, ist die Verwendung von CE hier besser geeignet.

6.4.2 Mesoskaliges Modell / Überprüfung des Einflusses konvektiver Strömungen

Bekannt ist, dass das BFM als eindimensionales Transportmodell keinen Transport parallel zur Membran berücksichtigen kann, wie er theoretisch durch Druckdifferenzen an verschiedenen Stellen der Trägeroberfläche erzeugt werden könnte. Um zu überprüfen, ob diese konvektiven Flüsse einen signifikanten Einfluss auf die Permeationsrate haben, sowie zur Überprüfung des BFM insgesamt, wurden Simulationen mit vereinfachten geometrischen Modellen des Trägers durchgeführt. Dadurch wird der Gastransport im Träger innerhalb der CFD-Simulation berechnet. Hierzu werden die in Abbildung 4.4 dargestellten Geometrien verwendet. Die in Abbildung 4.4 a) gezeigte Geometrie ohne Querverbindungen zwischen den Poren sollte ein dem BFM entsprechendes Ergebnis liefern. Der Einfluss der konvektiven Strömungen kann durch die Variation der Quervernetzungen (Abbildung 4.4 b)–d) untersucht werden. Nur der Transport durch die dichte Membran wird bei diesen Simulationen innerhalb der UDF berechnet. Bei der in Abbildung 4.4 e) dargestellten Geometrie wird der Transport durch den Träger mit BFM berechnet. Durch die gleiche Geometrie der Gasräume und die gleichen Parameter (s. Tabelle 4.1) dienen die Ergebnisse dieser Simulationen als Referenz.

Um den Vergleich zwischen den mesoskaligen Modellen und dem 1D-Transportmodell zu ermöglichen, müssen jedoch Anpassungen im Membranmodell vorgenommen werden. Bei Verwendung der Wagner-Gleichung (Gleichung (2.30)) zur Berechnung des Transports in der Membran und Geometrie a) (Abbildung 4.4 a), „Poren nicht verbunden“) für die CFD-Simulation treten die in Abbildung 6.29 gezeigten Abweichungen zu den mit dem 1D-TM und der Referenzgeometrie (Abbildung 4.4 d), 1D-Transportmodell) berechneten Permeationsraten auf.

Grund für die Abweichung zwischen 1D-Transportmodell und dem mesoskaligen Modell sind die unterschiedlichen Membranoberflächen der beiden Modelle.

Wie bei allen eindimensionalen Membranmodellen ist auch bei der Wagner-Gleichung ein Transport quer zur Membran definitionsgemäß nicht möglich. Real ist dies aber bei entsprechenden Konzentrationsgradienten innerhalb des Materials durchaus der Fall und bei Verwendung eines artgleichen Trägers, wie im Falle der hier untersuchten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) Membran, kann die Ionenleitung auch durch den Träger stattfinden.

Das mesoskalige Modell verfügt über eine Oberflächenporosität (Anteil an Poren mit Kontakt zur dichten Membran) von 35 % der Gesamtfläche zwischen Membran und Träger, bei einer volumetrischen Porosität zwischen 35 % bis 42 % je nach verwendetem Modell. Diese ist vergleichbar mit der Porosität von 43 % des realen Trägers. Wie in Abbildung 6.30 b) dargestellt beträgt dadurch der maximale Winkel von einer Pore zu dem entferntesten Punkt der gegenüberliegenden Membranoberfläche $38,3^\circ$, was einer Verlängerung des Wegs um den Faktor 1,27 entspricht. Dies kann man als eine effektive Verdickung der Membran um deutlich weniger als 27 % bei Nutzung der kompletten Membranoberfläche interpretieren.

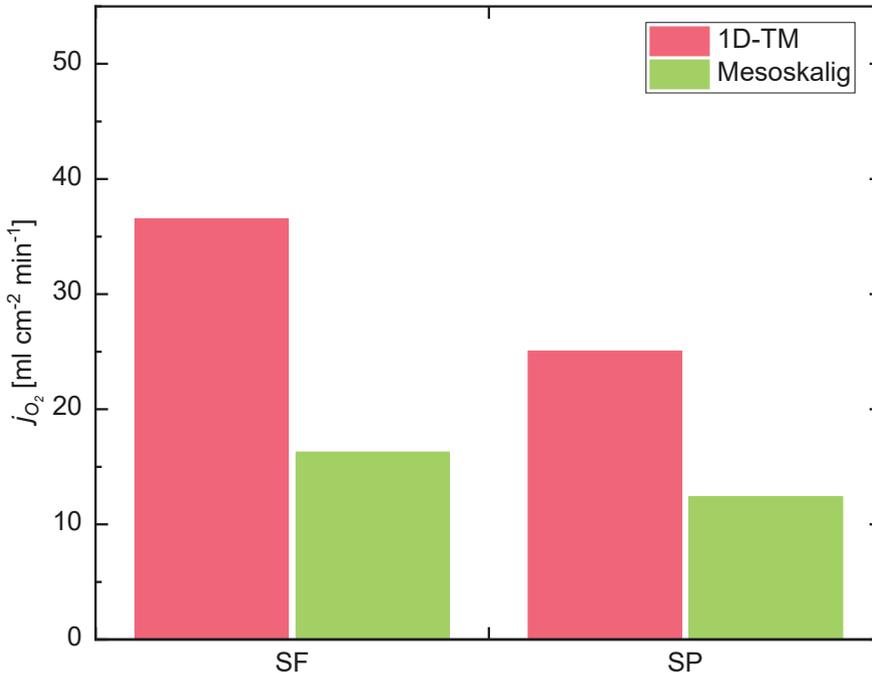


Abbildung 6.29: Vergleich der Permeationsrate zwischen mesosakligem Modell ohne quer verbundene Poren mit den Ergebnissen des 1D-TM ohne Anpassung der Wagner-Gleichung.

Dabei wird der Transport durch den Träger vernachlässigt, der diesen Einfluss weiter minimiert. In Anbetracht der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse wird hier deutlich, warum die Anpassung der effektiven Oberfläche durch den Träger im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt wird. Bei der Simulation von Materialien bei denen der Einfluss des Membrantransports größer ist, wie z. B. bei STF muss dieser Einfluss jedoch neu bewertet werden. Dort wäre es dann notwendig den in Kapitel 2.2.1.4 beschriebenen Ansatz weiterzuentwickeln oder eine zielgleiche Alternative zu entwickeln [48,68].

Wie in Abbildung 6.30 c) dargestellt, wird bei dem 1D-Transportmodell die gesamte Grundfläche des Quaders ($90 \cdot 90 \mu\text{m}^2 = 8100 \mu\text{m}^2$) zur Berechnung des Flusses verwendet (Abbildung 6.30 a)). Dies entspricht der vollständigen Vernachlässigung des Trägereinflusses. Das mesoskalige Modell verwendet zur Beschreibung der Membran nur eine 2D-Geometrie (s. Abbildung 6.30 d)). Dadurch kann der Transport nur innerhalb der Poren berechnet werden. Die Membranfläche beträgt beim mesoskaligen Modell daher nur $4 \cdot (30 \mu\text{m}/2)^2 \cdot \pi = 2827,4 \mu\text{m}^2$.

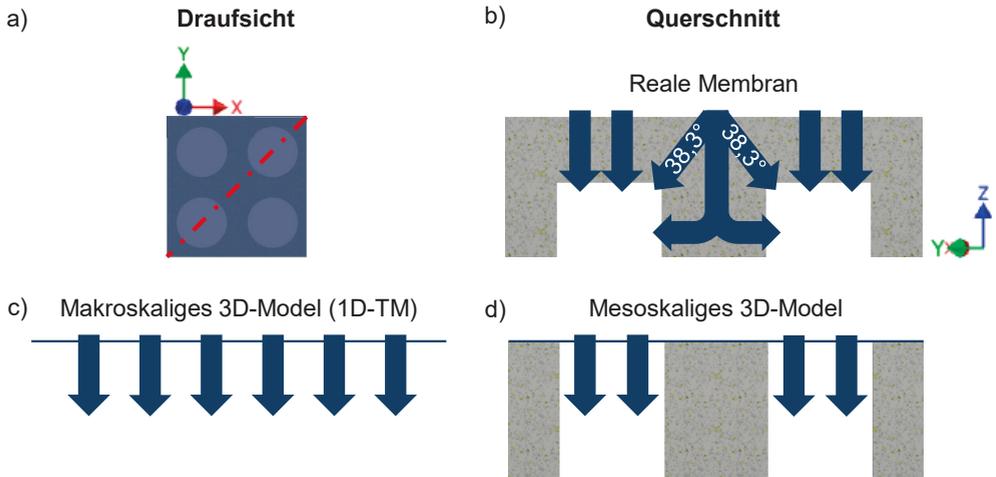


Abbildung 6.30: Vergleich reale Membran bzw. 1D-TM zu mesoskaligem Modell; a) Draufsicht mit eingezeichneter Schnittlinie; b) Querschnitt reale Membran; c) Querschnitt makroskaliges Modell (1D-Transportmodell); d) Querschnitt mesoskaliges Modell

Um also eine Übereinstimmung der Modelle untereinander, sowie eine bessere Übereinstimmung mit den realen Transportvorgängen zu erreichen, muss die Wagner-Gleichung für das mesoskalige Modell um den Reziprokwert der Oberflächenporosität ε_s erweitert werden (s. Gleichung (6.8)).

$$j_{i,Wagner} = \frac{1}{\varepsilon_s} \frac{RT}{(nF)^2} \frac{1}{L_M + 2L_c} \sigma_{amb} \ln \left(\frac{p_{i,MA}}{p_{i,MB}} \right) \quad (6.8)$$

Dadurch erhält man Flüsse, die mit denen des 1D-TM vergleichbar sind. Zur Überprüfung wurden mit den Werten aus Tabelle 4.1 Simulationen durchgeführt, um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen. Für die mesoskalige Simulation wurde das Modell ohne Querverbindung zwischen den Poren (Abbildung 4.4 a)) verwendet. Die in Abbildung 6.31 dargestellten Permeationsraten zeigen durch die Berücksichtigung der Oberflächenporosität eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Modellen.

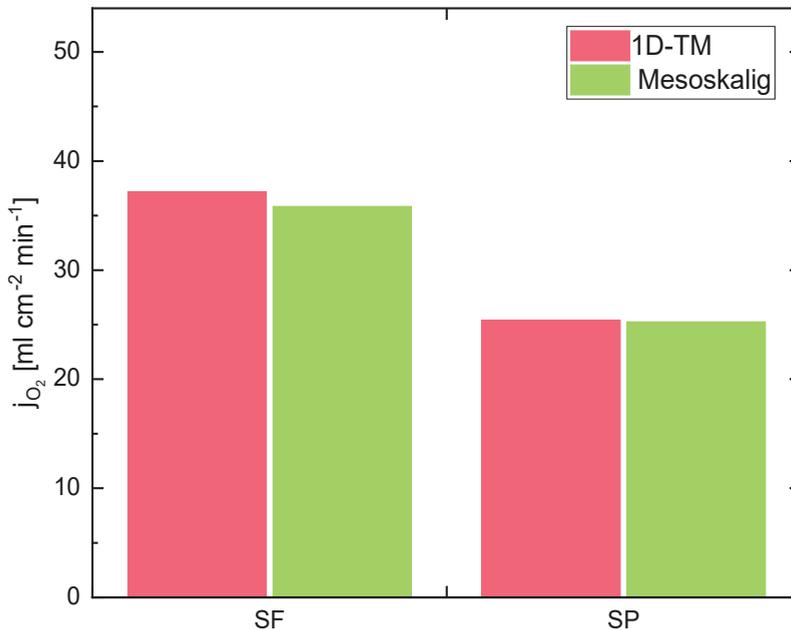


Abbildung 6.31: Vergleich der mit dem 1D-TM und dem mesoskaligen Modell berechneten Permeationsraten, unter Berücksichtigung der verschiedenen Oberflächen in den beiden Modellen durch die Oberflächenporosität; Feed: Luft

6.4.2.1 Einfluss des konvektiven Flusses auf die Permeation

Zu der Fragestellung des Einflusses der konvektiven Strömungen innerhalb der Poren, wurden Simulationen mit den in Abbildung 4.4 b), c) und d) gezeigten Geometrien durchgeführt. Es handelt sich dabei um Variationen von Geometrie a) die verschiedene Formen der von Querverbindungen zwischen den vertikalen Poren enthalten. Ziel war es einen Eindruck zu bekommen, wie sich die Querverbindung der Poren auf das zu erwartende Ergebnis auswirkt und ob der Einfluss der Querverbindungen nahe der Membran oder nahe der Gasphase (Feed/Sweep abhängig vom Betriebsmodus der Membran) einen größeren Einfluss hat. Wie bereits in Kapitel 6.2.1.1 gezeigt, ist der Einfluss von Knudsendiffusion und viskosem Fluss für die Porendurchmesser von 30 µm vernachlässigbar.

Dies wird durch die in Tabelle 6.2 dargestellten Knudsenzahlen bestätigt. Die Werte liegen zwar nicht alle im Bereich der Kontinuumsströmung, aber alle im Bereich der Gleitströmung weit unterhalb des Beginns des Übergangsbereichs (0,1) (s. Kapitel 2.2.2). Der Übergangsbereich beginnt laut Knudsenzahl ab einem Porendurchmesser von 3 µm. Dies bedeutet, dass die Knudsendiffusion keinen signifikanten Einfluss hat. Diese Ergebnisse decken sich mit Berechnungen des 1D-TM

mit/ohne Einfluss des viskosen Flusses und der Knudsendiffusion im BFM sowie mesoskaligen CFD Simulationen mit/ohne Reibung an den Porenwänden, bei denen ebenfalls kein signifikanter Unterschied festgestellt wurde.

Tabelle 6.2: Knudsenzahlen der Gase für die in den Berechnungen verwendeten Bedingungen

Gas	Knudsenzahl
O ₂	0,010
N ₂	0,009
Ar	0,010

Die in Abbildung 6.32 dargestellten Ergebnisse der Berechnungen zeigen den Einfluss der konvektiven Flüsse auf die Permeationsrate, die durch die Querverbindungen zwischen den Poren ermöglicht werden.

Für den SF-Betrieb der Membran ergibt sich kein signifikanter Effekt im Vergleich zu dem Modell ohne Querverbindungen. Die berechneten Permeationsraten liegen für das Modell mit zwei Querverbindungen lediglich 0,12 % höher. Noch ungeklärt ist, warum die Geometrien mit nur einer Querverbindung einen - wenn auch nur geringen - negativen Effekt im Vergleich zum Referenzfall ohne Querverbindungen aufweisen. Für den SP-Betrieb ist ein minimaler Einfluss der Konvektion erkennbar (+2,9 %). Der Einfluss der beiden Porenebenen an der Verbesserung beträgt jeweils rund 50 %.

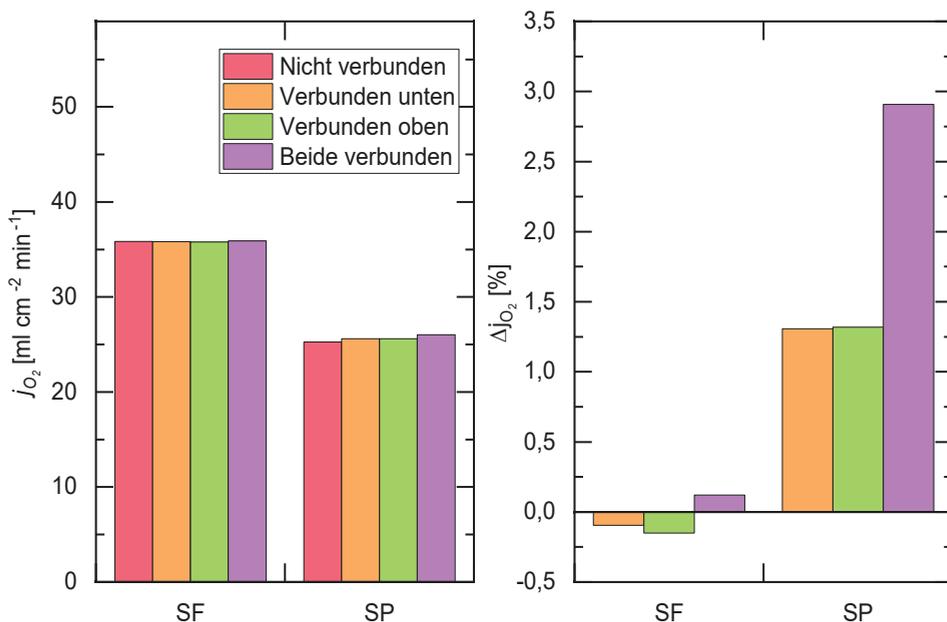


Abbildung 6.32: Auswirkung von Querverbindungen auf die Permeationsrate; Links: Permeationsraten; Rechts: Prozentuale Änderung im Bezug zu dem Modell ohne Verbindung zwischen den Poren; Feed: Luft

Es wird auch hier deutlich, dass die binäre Diffusion der dominierende Faktor beim Transport des Sauerstoffs durch die Poren ist und selbst bei Poren dieser Größe ($30\ \mu\text{m}$ im Vergleich zu ca. $5\ \mu\text{m}$ im realen Träger) konvektive Strömungen keine entscheidende Rolle spielen. Insbesondere beim SP-Betrieb können sie jedoch nach den Ergebnissen der Simulationen zu einer Verbesserung des Transports beitragen.

6.4.2.2 Einfluss des Anströmwinkels

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Anströmwinkels wurde die Richtung des Strömungsvektors in den Einlässen von Feed und Sweep für die Geometrie mit verbundenen Poren (Abbildung 4.4 d)) variiert. Wie in Abbildung 6.33 zu sehen ist, wurde neben der üblichen parallelen Strömungsführung die Richtung der einströmenden Gase so verändert, dass sie im 45° und im 60° Winkel auf die Membran bzw. den Träger auftreffen.

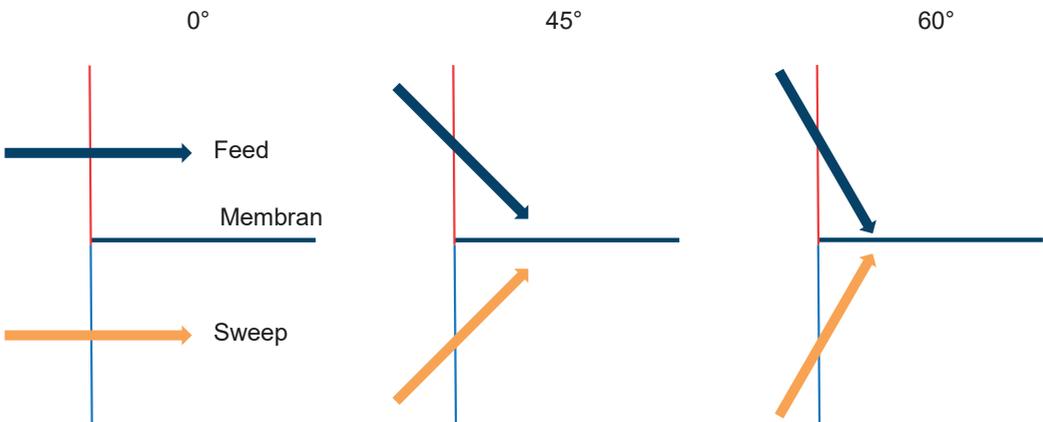


Abbildung 6.33: Skizze der verwendeten Anströmwinkel in der CFD-Simulation.

Die in Abbildung 6.34 dargestellten Ergebnisse zeigen für den SF-Betrieb eine Steigerung der Permeationsraten von $3,74\ \%$ bei 45° sowie $6,2\ \%$ bei 60° . Auch im SP-Betrieb steigert der Anströmwinkel die Permeationsrate bei einem Winkel von 45° um $3\ \%$. Für den Winkel von 60° kommt im SP-Betrieb aufgrund entstehender Wirbel keine Konvergenz zustande und die Simulation musste abgebrochen werden.

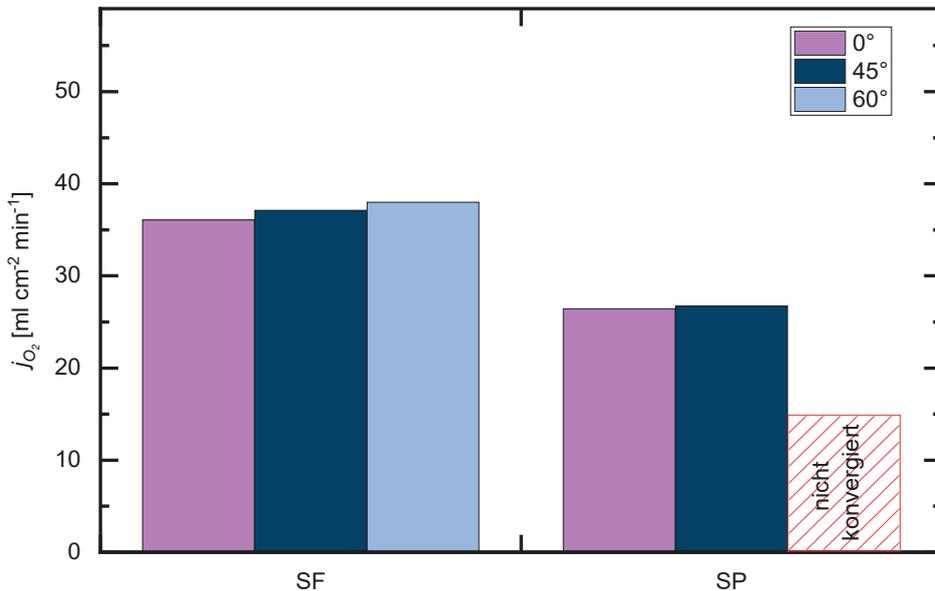


Abbildung 6.34: Einfluss des Anströmwinkels auf die Permeationsrate des mesoskaligen Modells

Auch für den SF-Betrieb konvergiert die Simulation mit zunehmendem Winkel schlechter. Als Grund werden Wirbel vermutet, die zu Rückflüssen am Ausgang des Modells führen. Diese Rückflüsse wurden durch *ANSYS Fluent* unterdrückt, sind jedoch der einzig erkennbare Unterschied zu den Simulationen mit 0° und 45°. Möglicherweise könnte die Konvergenz durch Hinzufügen einer Auslaufstrecke verbessert werden.

Insgesamt sind die Effekte des konvektiven Flusses innerhalb der Poren aber, soweit es von den durchgeführten Simulationen abgeleitet werden kann, gering. Eine weitere Ausarbeitung dieses Ansatzes mit größeren Geometrien, die sowohl eine Einlauf-Strecke zur Ausbildung eines realen Strömungsprofils als auch eine Auslaufstrecke zur Unterdrückung von Rückflüssen aus dem Ausgang sowie eine größere Anzahl an Poren enthalten, würde die Aussagekraft der Ergebnisse noch weiter verbessern.

6.5 Erweiterte physikalische Beschreibung der Membran

Für das verwendete Membranmodell (Gleichung (2.31)) sind insbesondere die Parameter ambipolare Leitfähigkeit σ_{amb} und charakteristische Dicke L_c relevant. Die aus den Literaturquellen verwendeten Werte wurden unter den Annahmen bestimmt, dass beide Parameter innerhalb der in den Experimenten auftretenden Partialdruckbereiche konstant, d. h. von p_{O_2} unabhängig sind. Außerdem wird angenommen, dass Konzentrationspolarisation keine Rolle spielt.

Für die Berechnung der ambipolaren Leitfähigkeit gilt zudem, dass die Dicke der Membran viel größer als die charakteristische Dicke sein muss, damit letztere vernachlässigbar wird ($L_M \gg L_c$).

Laut Literatur wurden zur Berechnung die experimentellen Ergebnisse von Membranen der Dicke $500\ \mu\text{m} - 2500\ \mu\text{m}$ verwendet [58]. In Kapitel 6.3.1.1 konnte jedoch anhand der CFD-Simulationen nachgewiesen werden, dass erst ab einer Dicke von 2 mm davon ausgegangen werden kann, dass sowohl die Konzentrationspolarisation hinreichend klein ist als auch L_M/L_c hinreichend groß ist, um die Berechnung nach der verwendeten Methode zu erlauben. Für die Berechnung von L_c gilt zudem die Annahme, dass der feedseitige Träger bei Verwendung von reinem Sauerstoff als Feed keinen Einfluss hat.

6.5.1 Kombinierte Berechnung von ambipolarer Leitfähigkeit und charakteristischer Dicke

Die ambipolare Leitfähigkeit wird in der Literatur wie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben unter Vernachlässigung des Oberflächenaustauschs und Konzentrationspolarisation aus dem Mittelwert der experimentellen Daten von Membrantabletten der Dicke 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 2,5 mm bestimmt.

Der Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke wird aus experimentellen Daten von verschiedenen Membranen der Dicken $20\ \mu\text{m}$, $70\ \mu\text{m}$, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 2,5 mm nach der χ^2 -Methode gefittet. Dabei wird die ambipolare Leitfähigkeit eingesetzt. Die hierzu notwendigen Annahmen sind in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben.

Laut Theorie sind sowohl die ambipolare Leitfähigkeit als auch die charakteristische Dicke unter anderem abhängig von der Diffusion der Ionen/Vakanzen $f(D_v)$. Daher stehen sie in der Bestimmung nach der χ^2 -Methode in Abhängigkeit zueinander. Zur Berücksichtigung dieses Zusammenhangs der beiden Parameter, wurde ein Programm geschrieben, was iterativ gleichzeitig L_c und σ_{amb} nach der χ^2 -Methode fittet und das absolute Minimum von χ^2 bestimmt. Wie schon zuvor wurde dieses Programm auf Messergebnisse von *Niehoff* und *Schulze-Küppers* [24], [25] angewendet, die schon in der Literatur zur Bestimmung von L_c verwendet werden.

Die in Abbildung 6.35 dargestellten Ergebnisse weichen je nach verwendetem Datensatz mehr oder weniger stark von den bisher verwendeten Werten ab. Als beste Kombination unter Berücksichtigung von χ^2 und der Anzahl der verwendeten Datenpunkte wurde Linie 3) identifiziert. Begründet wird das Auslassen der experimentellen Werte mit offensichtlichen Abweichungen von den restlichen Messungen (Ausreißer), was eine fehlerhafte Messung nahelegt. Die Berechnung der Permeanz ist in diesem Fall auch für asymmetrische Membranen zulässig, da der Träger bei Verwendung von O_2 als Feed keinen signifikanten Einfluss hat und somit ausschließlich das Membranmodell angesetzt werden kann.

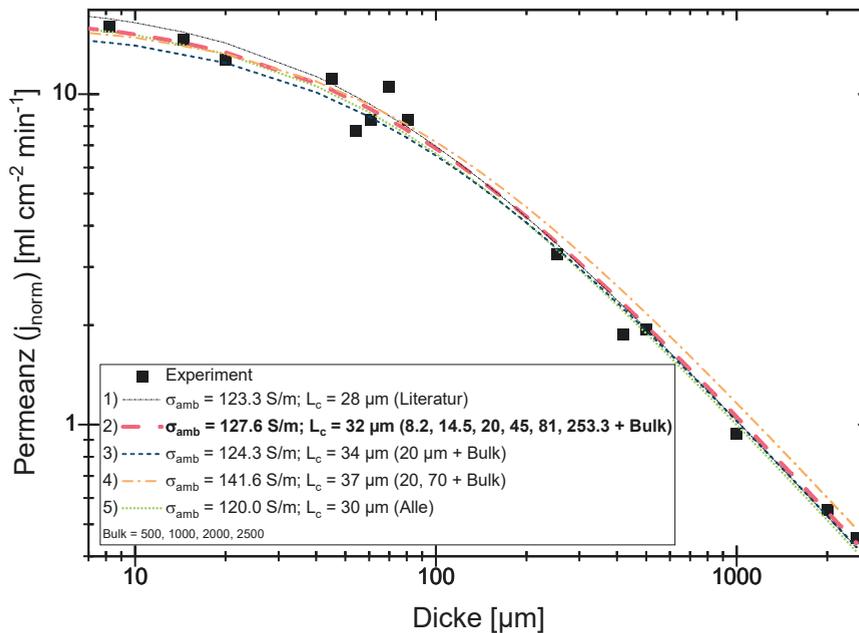


Abbildung 6.35: Iterative Bestimmung von L_c und σ_{amb} aus verschiedenen Datensätzen; Feed 200 ml/min O_2 ; Sweep 300 ml/min Ar

Die Annahme, dass Unterschiede im p_{O_2} keinen Einfluss auf L_c und σ_{amb} haben, bleibt jedoch auch bei dieser Methode bestehen. Ebenso wird die Konzentrationspolarisation weiterhin vernachlässigt.

Für die Membran von 20 μm Dicke liegen die experimentellen Werte 4,9% oberhalb von Linie 3) und 12,1% unterhalb der mit den Literaturdaten berechneten Linie 5). Demnach sollten auch die mit 3D-CFD simulierten Ergebnisse mit dem nach der neuen Methode bestimmten Parametersatz besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Für die 3D-CFD-Simulationen ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Abbildung 6.36 zeigt den Mittelwert der Experimente zusammen mit dem Wert der Probe SF1, die für die Bestimmung der Leitfähigkeit und die charakteristische Dicke verwendet wurde. Die geringen Abweichungen zeigen, dass auch bei der Verwendung des Mittelwerts keine anderen Ergebnisse bei der Bestimmung der Parameter zu erwarten sind.

Die geringen Unterschiede zwischen den Permeanzen, die mit den Partialdrücken an den Membranoberflächen (Feed) bzw. dem Interface berechnet wurden, bestätigen den geringen Einfluss des Trägers.

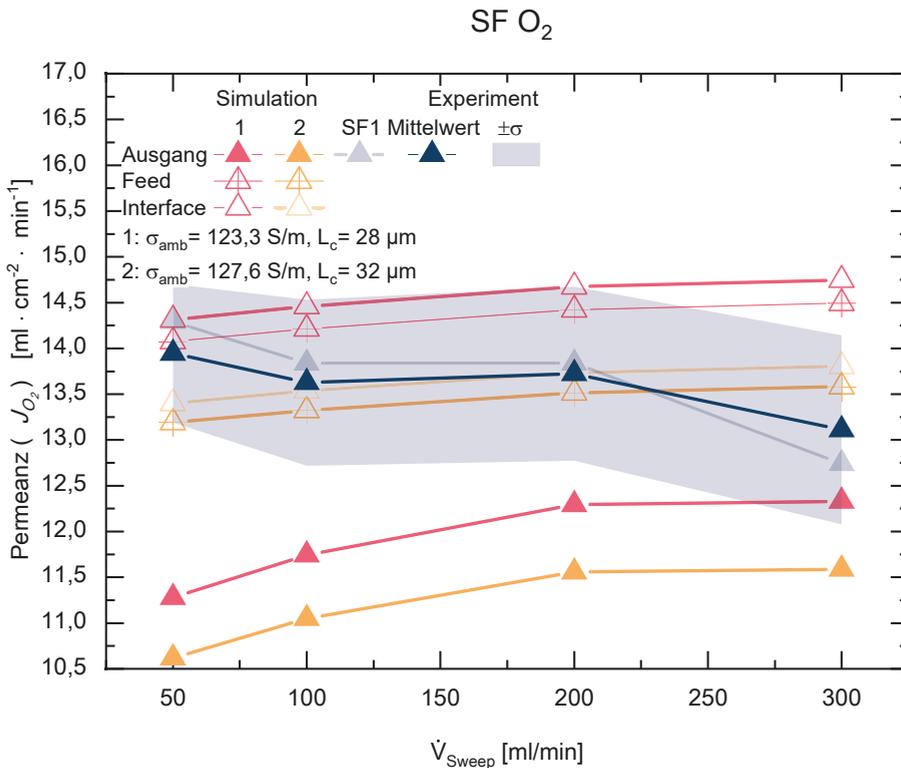


Abbildung 6.36: Darstellung experimentell ermittelter und simulierter Permeanzen; Ausgang = Permeatseitiger Auslass des Sweep-Permeatgemischs; Feed = Feedseitige Oberfläche des Trägers; Interface = Grenzfläche zwischen Träger und Membran; SF-Betrieb; Feed: O₂; Sweep: 300 ml/min Argon

Wie in Abbildung 6.36 dargestellt, sind die simulierten Abweichungen zwischen Simulation und Experiment mit dem Parametersatz aus der Literatur (1) geringer, als die mit dem nach der zuvor beschriebenen Methode ermittelten (2). Verglichen werden müssen hier die mit den Partialdrücken der Ausgänge berechneten Werte. Der große Unterschied zu den Ergebnissen mit den Partialdrücken in den Ausgängen zeigt den Einfluss der Konzentrationspolarisation. Bei der χ^2 -Methode werden sowohl in der Literatur als auch in der hier vorgestellten Erweiterung der Methode feste Werte für die Triebkraft eingesetzt. Unter der Annahme, dass der Oberflächenaustausch und die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck sind, ist das zulässig.

Da aufgrund des Trägereinflusses die Berechnung der Permeanz nur für den SF-Betrieb mit O₂-Feed zulässig ist, sind in Abbildung 6.37 die Permeationsraten für alle Betriebsarten abgebildet. Sie zeigen, dass die Ergebnisse bei der Verwendung von Luft kaum voneinander abweichen. Hier führt der neue Parametersatz zu einer minimal besseren Übereinstimmung von Simulation und

Experiment. Bei Verwendung von O_2 als Feed sind die Unterschiede auch im SP-Betrieb größer. Die Abweichung zu den experimentellen Ergebnissen ist hier für den neu ermittelten Parametersatz 2 auch im SP-Betrieb etwas schlechter als vorher.

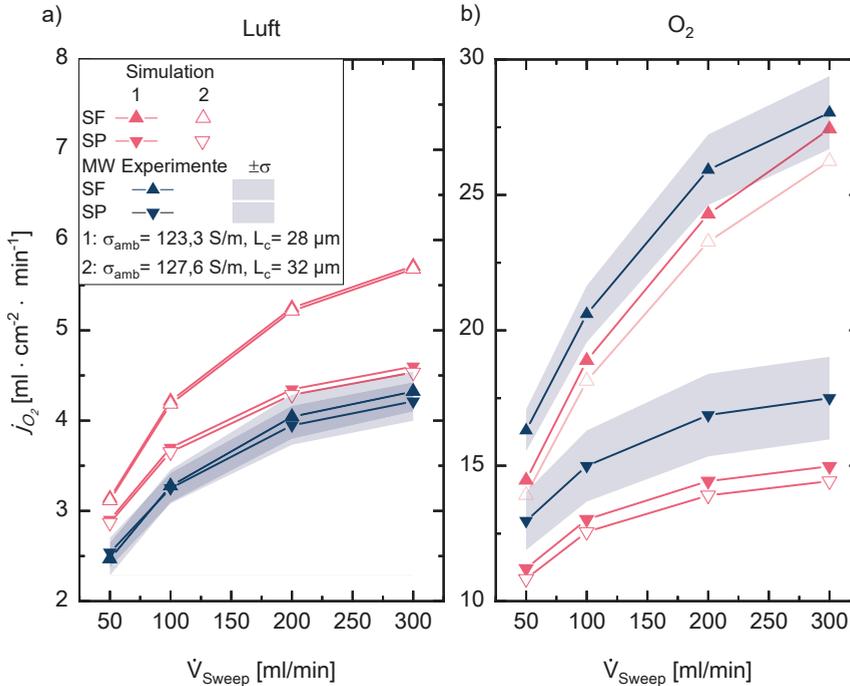


Abbildung 6.37: Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten σ_{amb} - und L_c -Werten; a) Feed Luft; b) Feed O_2

Insbesondere bei Verwendung von O_2 als Feed wird deutlich, dass keine von beiden Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit und der charakteristischen Dicke zielführend ist. Für eine Membrandicke von $20 \mu\text{m}$ ist der Transport klar oberflächenlimitiert, sodass die höhere ambipolare Leitfähigkeit nur wenig Einfluss hat, die 12 % größere charakteristische Dicke jedoch die Permeationsrate mindert. Vornehmlich im SF-Betrieb, wo der Träger nahezu keinen Einfluss hat, vergrößern sich die Abweichungen zwischen Simulation und Träger mit den neu bestimmten Werten. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Einflüsse der Membranparameter durch die Einflüsse der Konzentrationspolarisation und des Trägers überlagert werden. Darüber hinaus wird deutlich, dass kein Parameter von Membran oder Träger durch Änderung um einen fixen Faktor in der Lage ist, alle simulierten Punkte gleichzeitig in bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu bringen. Aus der Tatsache, dass sowohl die experimentellen Permeanzen (s. Abbildung 6.36) als auch die experimentellen Permeationsraten im SF-Betrieb mit O_2 -Feed größer sind als die simulierten Werte kann man erkennen, dass die simulierten Triebkräfte zumindest vergleichbar sind. Somit ist unterschiedliche Konzentrationspolarisation zumindest für die mit O_2 als Feed durchge-

fürten Experimente und Simulationen keine Erklärung für die Abweichungen. Die negative Steigung der Permeanz der experimentellen Werte in Abbildung 6.36 kann jedoch als Partialdruckabhängigkeit des Membrantransports interpretiert werden. Dies ist auch eine mögliche Erklärung, warum die Abweichungen zwischen Experiment und den Berechnungen in 1D mit konstanten Triebkräften und den 3D-CFD-Simulationen so unterschiedlich ausfallen.

6.5.2 Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs

Sowohl für die Bestimmung der charakteristischen Dicke in der Literatur als auch für die im vorigen Kapitel vorgestellte Weiterentwicklung gilt die Annahme, dass der Oberflächenaustausch im betrachteten Bereich als unabhängig vom Partialdruck betrachtet werden kann und keine signifikante Konzentrationspolarisation vorliegt.

Für die Feedseite wurde bei allen Versuchen zur L_c -Bestimmung reiner Sauerstoff verwendet, wodurch Konzentrationspolarisation ausgeschlossen ist und der Partialdruck nur noch als $f(p_i)$ vom Wetter abhängt (s. Abbildung 6.3 bzw. Abbildung 6.25). Somit ist feedseitig bei allen Versuchen von einem hinreichend ähnlichen O_2 -Partialdruck auszugehen. Jedoch sind, wie in Abbildung 6.16 zu sehen, die permeatseitigen Partialdrücke an der Membranoberfläche aufgrund von Konzentrationspolarisation bereits bei Membranen einer Dicke von 1 mm jeweils im Mittelwert höher als im Permeatausgang. Dies zeigte sich auch in Abbildung 6.36 für den Vergleich der aus den Partialdrücken an Oberflächen und Auslässen berechneten Permeanzen für asymmetrische Membranen. Zusätzlich ist der Partialdruck, wie in Kapitel 6.3.1.1 beschrieben, aufgrund der Anströmung normal zur Membran nahe der Oberfläche nicht konstant (vgl. Abbildung 6.17). Bislang wurden die Unterschiede als hinreichend klein betrachtet, um keinen signifikanten Einfluss auf L_c zu haben. Die in Abbildung 6.38 gezeigten Unterschiede der permeatseitigen Partialdrücke zwischen den verschiedenen zur iterativen Bestimmung des Oberflächenaustauschs verwendeten Messdaten betragen jedoch ungefähr eine Größenordnung (10 hPa – 130 hPa) im Permeatausgang.

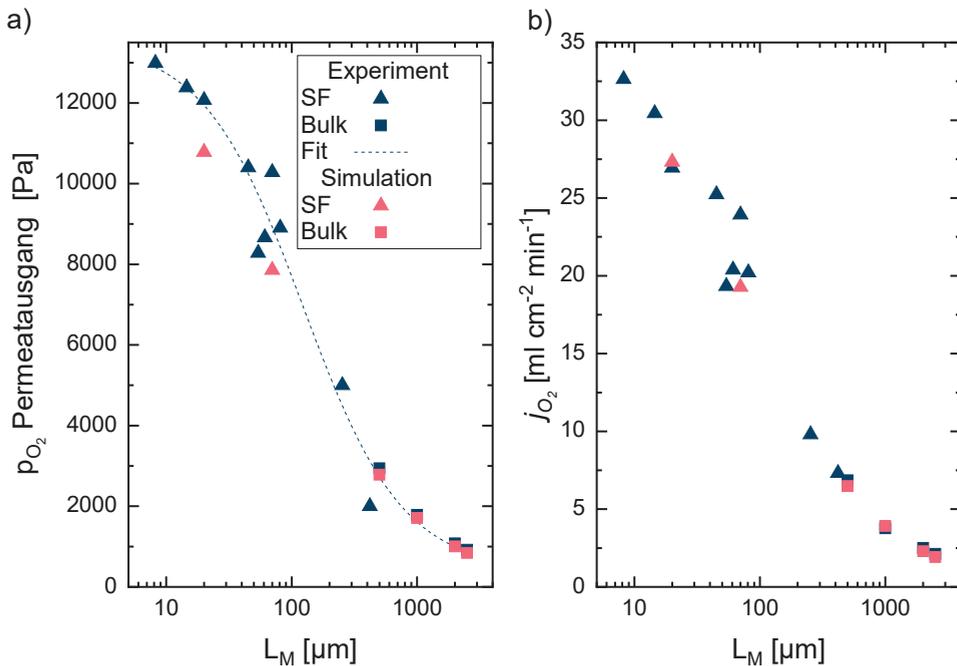


Abbildung 6.38: Vergleich Experimente zur L_c - und σ_{amb} -Bestimmung und korrespondierende Simulationen a) Sauerstoff-Partialdruck am Permeatausgang; b) Permeationsraten; Feed: 200 ml/min O_2 ; Sweep: 300 ml/min Argon

In Abbildung 6.39 werden noch einmal die simulierten Partialdrücke im Querschnitt des Permeatbereichs nahe der Membran sowie die Partialdruckverteilung nahe der Oberfläche dargestellt. Bei der 20 μm dicken Membran treten hier an der Membranoberfläche Werte von 58 hPa – 212 hPa auf bei einem Mittelwert von 154 hPa. Im Permeatausgang ist das Gas homogen durchmischt. In der Simulation ergeben sich 108 hPa, im Experiment SF1 121 hPa und somit eine Abweichung von -10,7 %. Dies bedeutet, dass die Triebkräfte in Simulation und Experiment verschieden sind. Dahingegen weichen die Permeationsraten (27,3 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ simuliert und 26,9 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ im Experiment SF1) nur -1,3 % voneinander ab.

Bei der 2,5 mm dicken Membran reichen die simulierten Partialdrücke nahe der Membran von 4 hPa -17 hPa. Im Permeatausgang werden 8,4 hPa errechnet und im Experiment 9,2 hPa gemessen (8,7 %). Die errechneten Permeationsraten (simuliert 1,92 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, experimentell 2,13 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$) weichen 9,1 % voneinander ab. Der exakte Druck auf Feed und Permeatseite des Experiments wird jedoch nicht erfasst. Bei der Partialdruckberechnung wurde ein Gesamtdruck von 1000 hPa angenommen. Die Herausforderungen der Messgenauigkeit der Durchflussmessung wurden in Kapitel 6.1.3 schon eingehend beschrieben. Die Unterschiede durch die insignifikant erscheinenden 0,8 hPa errechnen sich beim Einsetzen in die Wagner-Gleichung (Gleichung (2.31)) zu 1,9 %, wobei aber aufgrund der größeren Triebkraft die Simulation zu einer höhe-

Ergebnisse und Diskussion

ren Permeationsrate kommt. Dies deutet, wenn auch weniger ausgeprägt als bei der 20 μm dicken Membran, darauf hin, dass Permeationsrate und Triebkraft in Experiment und Simulation verschieden sind. Dennoch können aufgrund dieser Ergebnisse die simulierten Partialdrücke als ausreichend ähnlich zu den experimentellen Partialdrücken betrachtet werden, um die nahe der Oberfläche auftretenden Werte abschätzen zu können. Wie in Abbildung 6.39 zu sehen, betragen die Partialdruckunterschiede auf der permeatseitigen Oberfläche zwischen der 2,5 mm Membran und der 20 μm Membran laut Simulationen bis zu 208 hPa.

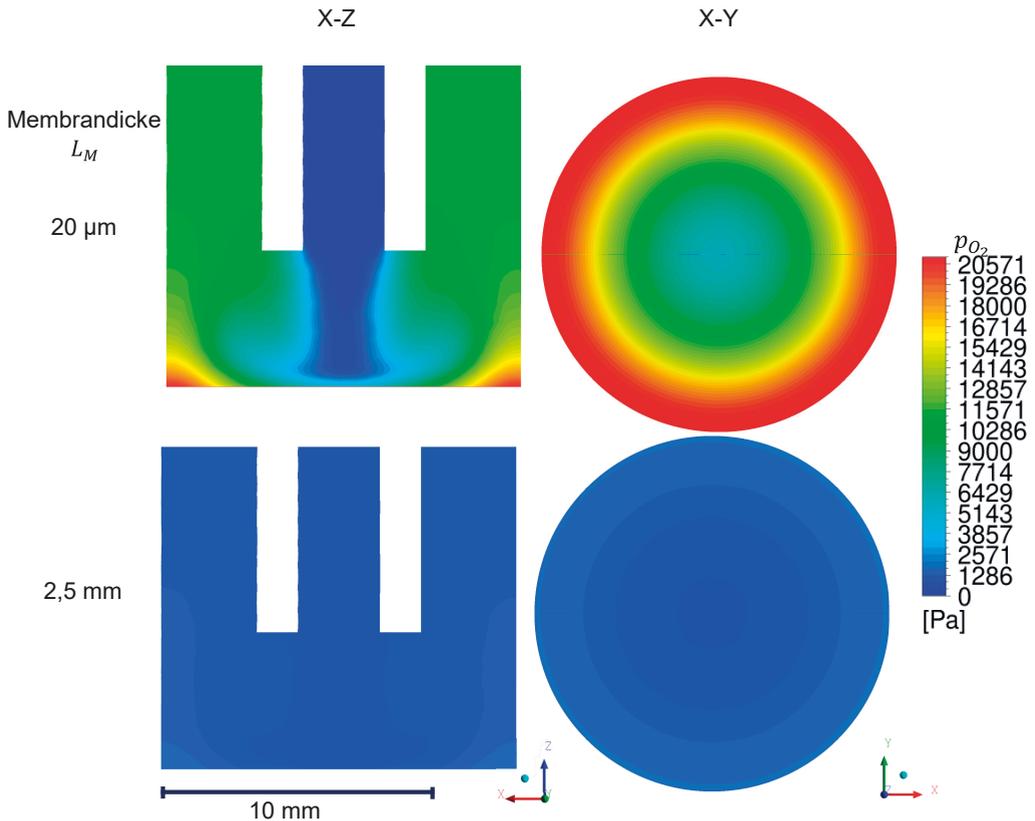


Abbildung 6.39: Simulierte Partialdrücke nahe der Oberfläche im Permeat mit Membrandicken von 20 μm (im SF-Betrieb) und 2,5 mm

Die bisher durchgeführten Simulationen zeigen qualitativ alle systematische Gemeinsamkeiten. Unabhängig ob die Simulationen für Membrantabletten oder asymmetrischen Membranen durchgeführt wurden, sind alle mit O_2 als Feed simulierten Permeationsraten geringer als die experimentellen Ergebnisse. Im Gegensatz dazu weichen bei den asymmetrischen Membranen alle mit Luft als Feed simulierten Ergebnisse nach oben ab. Zusätzlich errechnen die Simulationen für asymmetrische Membranen eine mit zunehmendem Sweepfluss größer werdende Spreizung zwi-

schen SF- und SP-Betrieb. Diese sind in den experimentellen Ergebnissen nicht zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Abbildungen 6.19, 6.22, 6.28 und 6.36 wo jeweils ein konstanter Parameter variiert wurde, lässt sich schlussfolgern, dass nur durch die Einführung (mindestens) einer partialdruckabhängigen Größe in das Membranmodell eine Übereinstimmung in allen simulierten und gemessenen Parametervariationen erreicht werden kann.

Grundsätzlich ist die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs und der ambipolaren Leitfähigkeit in der Literatur bekannt. Diese wurde bisher jedoch vernachlässigt. Die gute Übereinstimmung der Simulationen an Membrantabletten mit den experimentellen Daten schien die Angemessenheit dieser Vereinfachung zu bestätigen. Die angesprochene Abweichung bei O_2 -Feed ist hier zwar sichtbar, aber im Rahmen der angenommenen experimentellen Wiederholgenauigkeit. Erst die Abweichungen zwischen Simulationen und Experimenten an asymmetrischen Membranen machen die Einführung eines oder mehrerer partialdruckabhängiger Parameter notwendig, um die Abweichungen an allen Punkten zu erklären. Im Folgenden wird ein Ansatz entwickelt, die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs in den Membrantransport einzuführen. Im Transportmodell des Trägers gibt es keinen Hinweis auf eine Partialdruckabhängigkeit eines Parameters. Bei asymmetrischen Membranen ist zu beachten, dass die relevanten Partialdrücke im SF-Betrieb die Partialdrücke an der Grenzfläche zwischen Träger und Membran („hoch“) und der Permeatseite („tief“) sind. Dagegen sind im SP-Betrieb der Partialdrücke auf der Feedseite („hoch“) und an der Grenzfläche zwischen Membran und Träger (Interface) („tief“) für die Triebkraft relevant.

Eine Möglichkeit die charakteristische Dicke als $f(p_{O_2})$ innerhalb der Wagner-Gleichungen zu beschreiben wurde bereits von *Lane et al.* erarbeitet (s. Kapitel 2.2.1.3) [10]. Führt man D^* und k als $f(p_{O_2})$ ein, so erhält man eine partialdruckabhängige charakteristische Dicke. Die Tatsache, dass auch die Leitfähigkeit partialdruckabhängig ist, wird auch hier weiterhin vernachlässigt. Da der Transport bei $20\ \mu\text{m}$ klar vom Oberflächenaustausch dominiert ist, scheint diese Vereinfachung zulässig. Man erhält so die partialdruckabhängige charakteristische Dicke nach Gleichung (2.33). Die Literaturdaten zu Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten sind leider nicht eindeutig. Dies liegt möglicherweise an den verschiedenen experimentellen Methoden zur Bestimmung der Koeffizienten (Isotopenaustausch, Leitfähigkeitsrelaxation und Impedanzspektroskopie) sowie an den unterschiedlichen Probengeometrien. Auch werden mit den unterschiedlichen Methoden verschiedenen Oberflächenaustauschkoeffizienten und Diffusionskoeffizienten ($D_O, D_V, D^*, D^\delta, k^*, k^\delta$) ermittelt, die nicht immer vergleichbar sind (s. 2.2.1.3) [15]. Nach Anwendung des thermodynamischen Faktors ergibt sich nach *Lane et al.* für LSCF zwar eine gute Übereinstimmung für D^* und D^δ , aber keine Übereinstimmung für k^* und k^δ .

So kommen die mit den verschiedenen Methoden gemessenen Daten in der Literatur zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Wie in Abbildung 6.40 zu sehen ist, variieren die Werte bei einer Temperatur in den verschiedenen Quellen deutlich [17], [83]–[86]. Auch die temperaturabhängige Steigung fällt sehr unterschiedlich aus.

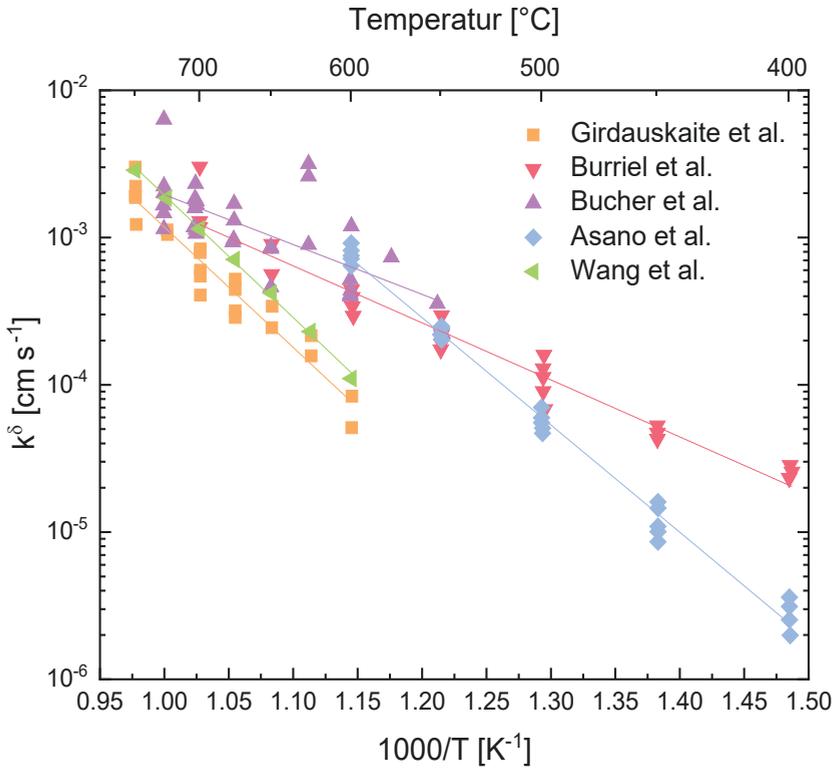


Abbildung 6.40: Vergleich verschiedener Quellen für den Oberflächenaustauschkoeffizienten k in Abhängigkeit von Temperatur und Partialdruck [17, 83-86].

Zur Modellierung der Partialdruckabhängigkeit von D und k kann ein $p_{O_2}^n$ -Ansatz verwendet werden [17].

$$\begin{aligned} D(p_{O_2}) &= D_0 p_{O_2}^n \\ k(p_{O_2}) &= k_0 p_{O_2}^n \end{aligned} \quad (6.9)$$

Jedoch gibt es in der Literatur Hinweise, dass der Exponent n für BSCF zumindest bei 600 °C auch in dem in dieser Arbeit relevanten Druckbereich ($> 10^{-2}$ atm) nicht konstant ist [87]. Zudem sind experimentelle Daten für BSCF bei 900 °C aufgrund messtechnischer Limitierungen nicht verfügbar.

Obwohl also keine exakten Daten für D und k als $f(p_{O_2})$ verfügbar sind, wurden entsprechende Kennlinien aus Literaturdaten entwickelt, die zumindest die grundsätzliche Auswirkung eines partialdruckabhängigen Oberflächenaustauschkoeffizienten k auf die simulierte Permeationsrate abbilden.

Die verwendeten Literaturdaten wurden bei maximal 750 °C ermittelt [17]. Der Oberflächenaustauschkoeffizient k wird mittels Impedanzspektrometrie und der Tracerdiffusionskoeffizient D^* mit Isotopenaustauschexperimenten ermittelt. Aus diesen Daten wird D^* mittels eines Arrheniusansatzes auf 900 °C extrapoliert (s. Abbildung 6.41 u. Gleichung (6.10)). Ebenso wird mit dem Oberflächenaustauschkoeffizienten k verfahren (s. Abbildung 6.41 u. Gleichung (6.11))

$$D^* = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

D_0	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	(6.10)
E_A	$57,9 \text{ kJ/mol}$	

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k_0	$1,6 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	(6.11)
E_A	154 kJ/mol	

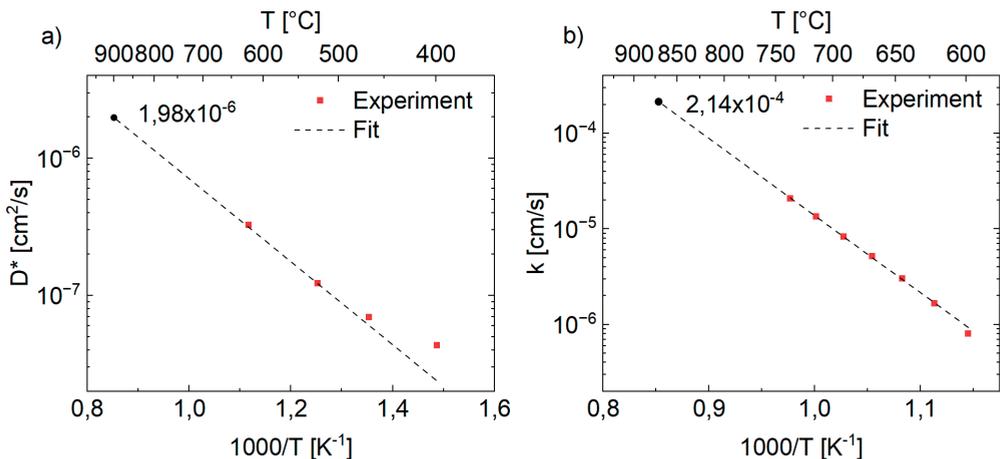


Abbildung 6.41: Extrapolation der Temperaturabhängigkeit von: a) Diffusionskoeffizient D^* und b) Oberflächenaustauschkoeffizient k

Für die p_{O_2} Abhängigkeit von k wurde ein $p_{O_2}^n$ -Ansatz gewählt (s. Abbildung 6.42 u. Gleichung (6.12)) [77]. Dabei wird angenommen, dass der Mechanismus der p_{O_2} -Abhängigkeit, d. h. der Exponent n , nicht temperaturabhängig ist. Unter dieser Annahme kann der Wert bei 0,2 bar und 900 °C errechnet werden (Abbildung 6.42).

$$k = k_0 \cdot p_{O_2}^n$$

	700 °C	900 °C
k_0	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$
n	0,73	0,73

(6.12)

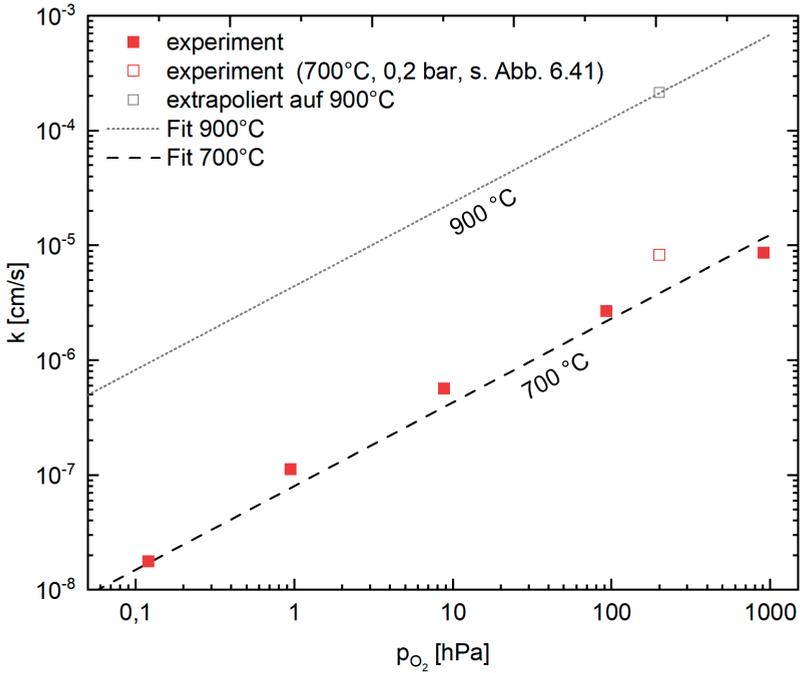


Abbildung 6.42: Extrapolierte Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustausch-koeffizienten bei 900 °C

Somit ergibt sich die partialdruckabhängige charakteristische Länge nach Gleichung (6.13).

$$L_c(p_{O_2}) = \frac{D^*}{k(p_{O_2})} \quad (6.13)$$

Für D^* sind in dieser Quelle nur Daten verfügbar, die bei einem $p_{O_2} = 0,5$ bar gemessen wurden ($D^* = 1,98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Deshalb wird D^* zunächst als unabhängig von p_{O_2} angenommen, obwohl eine p_{O_2} -Abhängigkeit bekannt ist. Der so berechnete p_{O_2} -abhängige Verlauf von L_c ist in Abbildung 6.43 dargestellt. Da aufgrund der Simulationen mit konstantem L_c bekannt ist, dass L_c ca.

28 μm beträgt, wurde nachträglich $D^*=0,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ gewählt. Hierdurch ist zu erwarten, dass die Berechnungen in der Größenordnung besser zu den experimentellen Daten passen werden. Wie eingangs bereits erwähnt, stellt die so erhaltene Relation $L_c=f(p_{\text{O}_2})$ nicht die exakten Materialparameter dar. Der Ansatz dient ausschließlich dazu, den grundsätzlichen Einfluss der Partialdruckabhängigkeit auf die Simulationsergebnisse zu untersuchen.

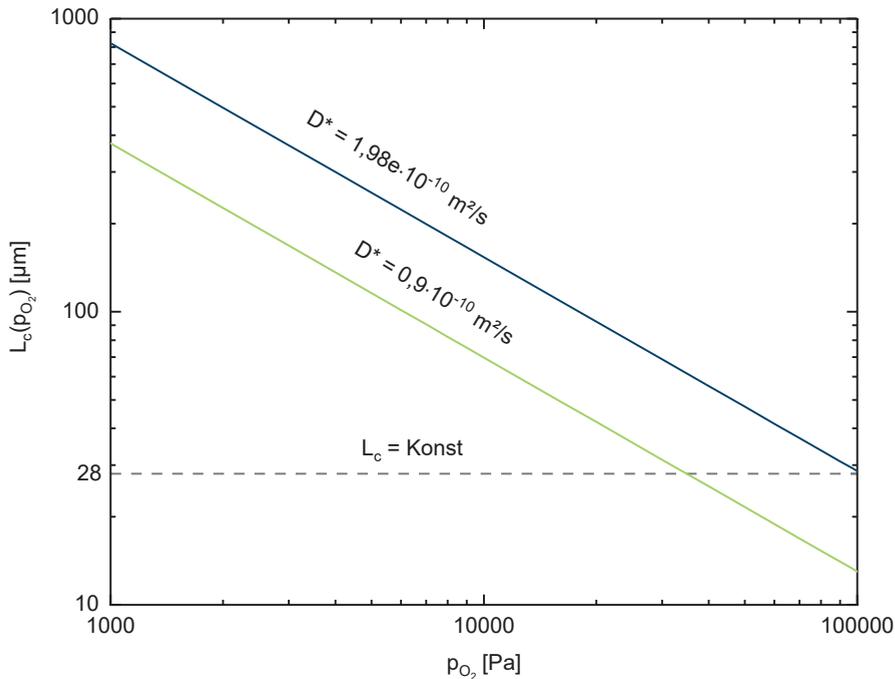


Abbildung 6.43: Partialdruckabhängigkeit der Charakteristischen Dicke nach Gleichung (6.13)

Die Ergebnisse der Simulationen, die mit diesen p_{O_2} -abhängigen L_c -Werten durchgeführt wurden, zeigen, wie in Abbildung 6.44 zu sehen, dass die simulierten Ergebnisse den Verlauf der experimentellen Kurven deutlich besser abbilden, als es mit einem konstanten L_c möglich ist. Nur durch die Implementierung einer partialdruckabhängigen Größe in die Wagner-Gleichung kann gleichzeitig die simulierte Permeationsrate bei Luft als Feed gesenkt und im SP-Betrieb bei Sauerstoff als Feed erhöht werden.

Die Einführung der Partialdruckabhängigkeit zeigt den großen Einfluss auf die Permeationsrate und eine gute Tendenz der simulierten Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Befunden.

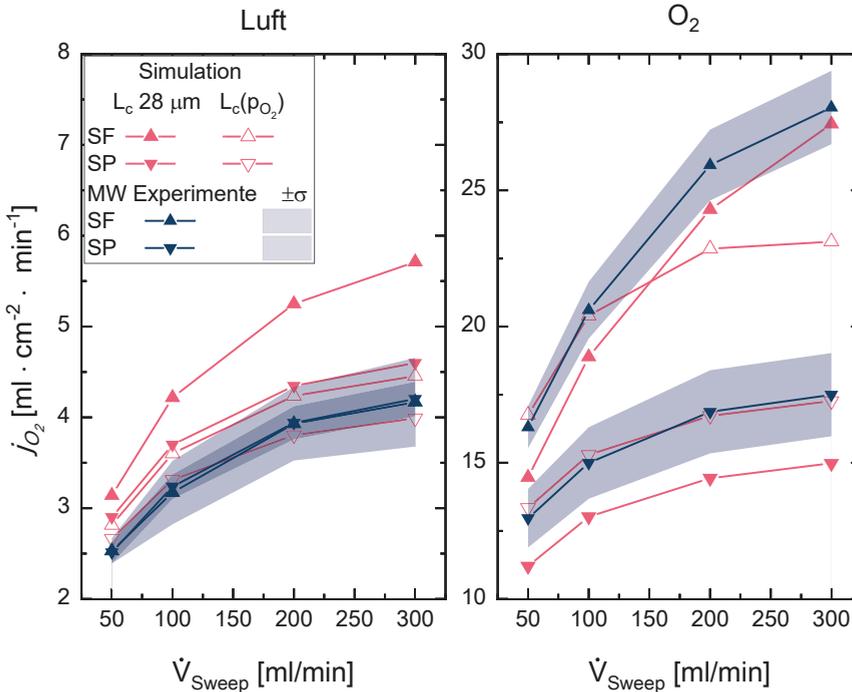


Abbildung 6.44: Vergleich experimenteller Ergebnisse und Simulationen mit konstantem und variablen L_c ; $D^*=0,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Das betrifft insbesondere:

- Steigung der Kurven bei Auftragung über die Triebkraft der Membran,
- Spreizung der Werte mit zunehmendem Sweepfluss.
- Übereinstimmung bei Variation des Sweepflusses mit Luft als Feed.
- Übereinstimmung für den SP-Betrieb bei O₂ als Feed.

Die Ergebnisse der im SF-Betrieb mit Sauerstoff als Feed simulierten Ergebnisse weichen bei Verwendung der so errechneten partialdruckabhängigen charakteristischen Dicke jedoch deutlich mehr von den experimentellen Ergebnissen ab als bei Verwendung des konstanten Werts von 28 μm . Entweder hat das so berechnete L_c nicht die richtige Steigung oder die Steigung muss für diesen Bereich anders definiert werden. Bei der Auftragung der Permeationsraten über die Triebkraft der Membran in Abbildung 6.45 zeigt sich aber, dass auch in diesem Fall der relative Verlauf der simulierten Werte besser mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

Grundsätzlich ist aufgrund der gezeigten Ergebnisse sicher, dass im Membranmodell die Partialdruckabhängigkeit der Transportparameter L_c sowie eventuell auch die Partialdruckabhängigkeit von σ_{amb} berücksichtigt werden muss.

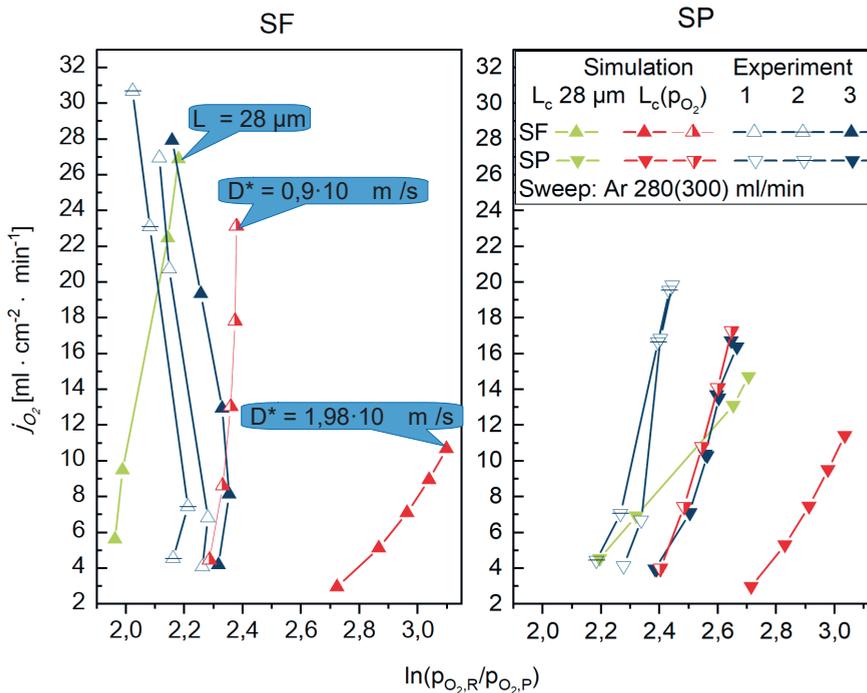


Abbildung 6.45: Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei Variation des O₂-Anteils im Feed mit Simulationen^o mit partialdruckabhängiger charakteristischer Dicke im Vergleich zu simulationsergebnissen mit konstantem L_c

-10 2

6.5.3 Alternative Membranmodelle

In der Literatur existieren Modelle, die nach Aussage der Autoren in der Lage sind, die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs zu berücksichtigen. Für das Modell von *Zhu et al.* (vgl. Kapitel 2.2.1.3) existieren in der Literatur alle notwendigen Parameter für eine BSCF Membrantablette bei 900 °C für die eine beeindruckende Übereinstimmung mit experimentellen Werten berichtet wird. Die Experimente wurden mit Luft als Feed- und Helium als Sweepgas an 0,5 mm dicken BSCF-Membranen durchgeführt. Die Parameter zur Beschreibung des Oberflächenaustauschs und des Transportwiderstands des Materials werden bei diesem Modell aus Permeationsdaten gefittet, wobei in verschiedenen Veröffentlichungen Unterschiede in den evaluierten Parametern bei scheinbar identischen Experimenten existieren [16], [88]. Für den Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen wurde das Zhu Modell inklusive der in [12] und [72] ermittelten Materialparameter in 1D und 3D-CFD implementiert und zusammen mit den verschiedenen Varianten der erweiterten Wagner-Gleichung gegen experimentelle Daten von einer 0,5 mm BSCF Membran analysiert [66]. Tabelle 5.2 zeigt die Ergebnisse des Experiments sowie die Ergebnisse der verschiedenen Modelle / Simulationen.

Tabelle 6.3: Vergleich der Permeationsraten der verschiedenen Modelle; experimentelle Daten; 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep 200 ml/min Argon; für 1D-Lösungen Retentat und Permeat Ausgangspartialdrücke des Experiments; nur die Partialdrücke, die Ergebnis von Experiment oder Simulation sind, werden dargestellt.

	$j_{O_2} [ml\ cm^{-2}\ min^{-1}]$	$p_{O_2,R} [Pa]$	$p_{O_2,P} [Pa]$
Experiment	3,39	19514	2058
1D			
1D Wagner $L_c = 28\ \mu m$	4,39		
1D Wagner $L_c(p_{O_2})$	2,27		
1D Zhu (Daten aus [16])	4,15		
1D Zhu (Daten aus [88])	4,65		
3D CFD			
3D-CFD Wagner $L_c = 28\ \mu m$	3,47	19401	2255
3D-CFD Wagner $L_c(p_{O_2})$	2,88	19663	1874
3D-CFD Zhu (Daten aus [88])	2,88	19677	1874

Die Ergebnisse der 1D-Rechnungen weichen bei der Wagner-Gleichung mit konstantem L_c ähnlich weit von den experimentellen Ergebnissen ab wie das Zhu-Modell. Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Parametersätzen des Zhu-Modells sind nicht signifikant. Bei der Wagner-Gleichung mit $L_c(p_{O_2})$ sind die berechneten Ergebnisse niedriger als die experimentellen Werte. Im Betrag sind alle Abweichung jedoch ähnlich.

Die Anwendung der 3D-CFD-Simulation zeigt für das Zhu-Modell und die Wagner-Gleichung mit partialdruckabhängigem L_c eine deutliche (erstaunlicherweise exakt gleiche) Abweichung von den experimentellen Werten. Die beste Übereinstimmung erreicht hier die Wagner-Gleichung mit konstantem L_c . In diesem Fall gilt wohl tatsächlich, dass $(L_{c,F} + L_{c,P})/2 = L_c = 28\ \mu m$ den realen Transportvorgang am besten beschreibt, obwohl die zugrunde liegenden Parameter unter der Annahme bestimmt wurden, dass die Konzentrationspolarisation keine Rolle spielt und die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs nicht vorliegt.

Sowohl die ambipolare Leitfähigkeit als auch der Oberflächenaustausch, die unter der Annahme bestimmt wurden, dass die Konzentrationspolarisation keine Rolle spielt, kommen nur bei Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation innerhalb der CFD-Simulation zu mit den Experimenten vergleichbaren Permeationsraten. Darin zeigt sich der Zirkelschluss, der entsteht wenn verschiedene Faktoren vermischt werden.

Für die hier entwickelte partialdruckabhängige charakteristische Dicke $L_c(p_{O_2})$ wie auch für das Zhu-Modell stimmen die Modelle zur Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs nicht mit dem realen Verhalten überein. Auch für das Zhu-Modell ist ein möglicher Grund, dass die Parameter aus experimentellen Daten mit einer Membrandicke von 0,5 mm gefittet sind. Hierzu werden wie üblich die Retentat- und Permeatausgangspartialdrücke ohne Berück-

sichtigung der Konzentrationspolarisation verwendet, was nach Abbildung 6.16 - Abbildung 6.18 zu einer Verzerrung führt und nicht universell für verschiedene Testzellen, Feed- und Sweepflüsse und Membrandicken anwendbar ist.

Die Probleme der Annahme des Zhu-Modells, dass die Konzentrationspolarisation keine Rolle spielt, zeigen sich beim Vergleich zwischen der 3D-CFD und 1D-Lösung bei allen Modellen. Obwohl die Retentat und Permeatpartialdrücke relativ ähnlich sind (bei 3D-CFD-Ergebnis; bei 1D Eingangsgröße), unterscheiden sich die Permeationsraten signifikant. Eine weitere mögliche Erklärung für die Abweichung der mit dem Zhu-Modell errechneten Werte von den hier als Vergleich verwendeten experimentellen Ergebnissen könnte die Verwendung von Helium als Sweepgas bei den Experimenten sein, die Grundlage für die Berechnung der Parameter waren. Von *Catalán-Martínez et al.* durchgeführte CFD-Simulationen legen einen Zusammenhang zwischen Sweepgasart und Permeationsrate nahe [55], der sich möglicherweise auch auf den Oberflächenaustausch auswirken könnte. Zusammenfassend beschreibt auch dieser alternative Modellierungsansatz – ebenso wie der hier verfolgte die (jeweils eigenen) Permeationsergebnisse sehr gut. Die Anwendung auf andere Permeationsexperimente lässt jedoch Mängel erkennen. Zum derzeitigen Stand deutet alles darauf hin, dass insbesondere die Partialdruckabhängigkeit des Membrantransports der bedeutendste Faktor für die bestehenden Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde aufbauend auf möglichst fundamentalen, unabhängig voneinander bestimmten Eigenschaften der dichten Membran und des porösen Trägers ein Modell erstellt, was durch die Einbindung in eine 3D-CFD Simulation in der Lage ist, alle relevanten Transportschritte abzubilden. Dadurch ist es möglich, die experimentellen Ergebnisse auch bei signifikanter Konzentrationspolarisation zu beschreiben. Dies liefert komplementäre Informationen, welche durch Messungen normalerweise nicht zugänglich sind. Bei ausreichend genauer Bestimmung der Parameter können mit diesem Ansatz auch sich vom Experiment unterscheidende Geometrien wie Membranmodulen die Ergebnisse prädiktiv ermittelt werden.

Zur Beschreibung des Trägers wurde die von *Unije et. al* entwickelte Vereinfachung des *binary friction model* (BFM) verwendet [6]. Die Bestimmung der Parameter (Porosität, Tortuosität und Porendurchmesser), die für das BFM benötigt werden, stellt eine Herausforderung dar. Der Weg binärisierte Tomografiedaten zu verwenden ist grundsätzlich vielversprechend. Jedoch besteht schon beim Schritt der Binärisierung (Festlegen der Graustufe, die Material von Poren trennt) die Möglichkeit für Fehler. Die ermittelte Graustufe wirkt sich direkt auf die Porosität und den Porendurchmesser aus und indirekt auf die ermittelte Tortuosität. Durch Abgleich der Tomografiedaten mit der mittels Quecksilberporosimetrie gewonnenen Gesamtporosität kann die ermittelte Graustufe jedoch überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden. Dem Parameter Tortuosität wurde in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Das Ergebnis der durchgeführten Literaturstudie ist, dass verschiedene Transportwiderstände als Tortuosität beschrieben werden. Die verschiedenen Tortuositäten dürfen jedoch nicht miteinander verwechselt werden, da sie nicht die gleiche Bedeutung haben. Für den Transport in Poren wird zur Erklärung oft ein stark vereinfachter Fall der geometrischen Tortuosität verwendet. Der Argumentation von *Clennell* folgend hängt die relevante Art der Tortuosität von dem dominierenden Transportvorgang eines Prozesses ab. Im Falle des Transports durch den porösen Träger ist dies binäre Diffusion [39]. Somit ist für Membranprozesse die physikalische oder diffusive Tortuosität anstelle der geometrischen Tortuosität anzuwenden.

Für die Beschreibung des binären Diffusionskoeffizienten werden in der Literatur meist das Modell von Chapman-Enskog (CE) oder das Modell nach *Fuller et al.* (FSG) verwendet [29], [30]. Durch die Implementierung beider Submodelle wurde die bislang oft scheinbar willkürlich getroffene Entscheidung verschiedener Veröffentlichungen für eins der beiden Modelle näher betrachtet. Die Veröffentlichungen von *Fuller et al.* belegen eine bessere Übereinstimmung ihres Modells mit experimentellen Ergebnissen relativ großer und polarer Moleküle, was aber für die in dieser Arbeit verwendeten Gase nicht zutrifft. Laut Literatur ist das bei CE verwendete Lenard-Jones 6-12 Stoßintegral nur für kleine unpolare Moleküle gültig, bei denen der Stoß als inelastisch betrachtet werden kann. Der Vergleich beider Modelle mit experimentellen Daten legt nahe, dass die mit FSG berechneten Diffusionskoeffizienten tendenziell zu groß und die mit CE berechneten tendenziell zu klein sind. Bei der Implementierung in 3D-CFD Simulationen lagen die mit CE errechneten Ergeb-

nisse geringfügig näher an den experimentellen Ergebnissen. Beide Modelle scheinen grundsätzlich zur Beschreibung des binären Diffusionskoeffizienten geeignet. Aufgrund des fundamentaleren Ansatzes wurde in dieser Arbeit das Modell nach CE zu bevorzugt verwendet.

Zur Modellierung des Transports durch die Membran wurde bevorzugt die Wagner-Gleichung mit Beschreibung des Oberflächenaustauschs in Form einer charakteristischen Dicke verwendet. Die durch eine Literaturstudie ermittelten Materialdaten der ambipolaren Leitfähigkeit und des Oberflächenaustauschs in Form der charakteristischen Dicke wurden aus Permeationsexperimenten ermittelt. Dieses Vorgehen führt nur bei Zutreffen einiger Annahmen zu brauchbaren Werten. So ist die beschriebene Bestimmung der ambipolaren Leitfähigkeit nur unter der Voraussetzung anwendbar, dass keine Konzentrationspolarisation auftritt und die Membrandicke so gewählt wird, dass der Einfluss des Oberflächenaustauschs vernachlässigbar ist. Das Verfahren zur Bestimmung der charakteristischen Dicke ist ebenfalls nur unter der Annahme anwendbar, dass keine signifikante Konzentrationspolarisation auftritt. Außerdem wird bei beiden Verfahren angenommen, dass die ermittelten Werte im betrachteten Bereich unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck sind. Der in dieser Arbeit beschriebene Ansatz der iterativen Bestimmung beider Parameter mittels eines erstellten Programms verbessert die Bestimmung der ambipolaren Leitfähigkeit dahin, dass sie auch bei einer signifikanten charakteristischen Dicke ermittelt werden kann. Alle anderen Einschränkungen bleiben erhalten. Auf die Bedeutung der Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs unter bestimmten Bedingungen wird im Folgenden noch eingegangen.

Zur Abschätzung des Einflusses fehlerhafter Werten in den Modellen von Membran und Träger, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, bei der alle Transportparameter um $\pm 5\%$ ihres ursprünglich ermittelten Werts variiert werden. Die Rechnungen wurden mit konstanten festen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt, dies ermöglicht es nur die Materialparameter zu betrachten. Die Sensitivitätsanalyse ermöglicht es, den Einfluss der einzelnen Parameter auf die errechnete Permeationsrate deutlich zu machen. So werden die besonders sensiblen Parameter sichtbar, denen Bestimmung ein erhöhtes Maß an Aufmerksamkeit zuteilwerden sollte.

Darüber hinaus kann die Sensitivitätsanalyse genutzt werden, um abzuschätzen, an welcher Stelle des Membransystems eine Optimierung den größten Effekt hat. Im Falle einer $20\ \mu\text{m}$ dicken Membranschicht aus $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ist die Tortuosität des porösen Trägers der vielversprechendste Punkt, zur Verbesserung der Leistung der asymmetrischen Membran, gefolgt von der Dicke des Trägers und der Porosität. Für Membranmaterialien geringerer Leitfähigkeit vergleichbar mit der von $\text{SrTi}_{0,75}\text{F}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), sind die Membranparameter (Dicke, Oberflächenaustausch, Leitfähigkeit) bei Verwendung der gleichen Trägerparameter am besten geeignet, um die Permeationsrate zu steigern. Immer muss das gesamte Membransystem für eine solche Analyse einbezogen werden, um eine belastbare Aussage zu den geeignetsten Parametern für eine Optimierung zu erhalten. In Kombination mit den Anforderungen des Prozesses (mechanische-, chemische Beständigkeit, Temperatur) welche die Materialauswahl vorgeben, lässt sich durch Anwendung der Sensitivitätsanalyse ein geeigneter Ansatz zur Optimierung des Membransystems identifizieren.

Die Durchführung von validierenden Experimenten inklusive eingehender Betrachtung der Verarbeitung und Auswertung der Rohdaten kommt zunächst zu dem Schluss, dass die bislang in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Korrektur von Leckagen nicht ausreichend sind. Aus den experimentellen Druckverhältnissen ergibt sich, dass die Leckagebetrachtung ebenfalls nach dem *binary friction model* (BFM) erfolgen sollte. Die Berechnung als rein viskose Strömung kann offensichtlich die Leckagen nicht aus der Permeationsrate herausrechnen. Eine Betrachtung nach Knudsendiffusion, wie sie alternativ in der Literatur beschrieben wird, scheint ebenfalls nicht sinnvoll, da diese nur bei sehr kleinen Poren dominant wird und dann nur bei Auftreten sehr vieler dieser Poren signifikante Leckraten zustande kommen. Es ist jedoch möglich, im Verlauf der Auswertung Leckagen zu erkennen und entsprechende Ergebnisse auszusortieren. Die bestehenden Verfahren zur Erkennung von Leckagen wurden durch den im Rahmen dieser Arbeit erstellten Python-Code zur Verarbeitung der Rohdaten und Auswertung der Ergebnisse verbessert. Durch weiteres Hinzufügen einer Fluss- und Konzentrationsmessung im Retentat würde die Qualität der Messergebnisse signifikant gesteigert, da dadurch auch eine Argonleckage quantitativ messbar wäre und man zusätzlich die dann geschlossene Massenbilanz des Experiments prüfen könnte.

Durch den Einbau von Drucksensoren wurde die Genauigkeit der experimentell ermittelten Partialdrücke und damit die Genauigkeit der ermittelten Permeationsraten verbessert.

In vier auswertbaren Experimenten für den Betrieb der Membran mit Träger auf der Feedseite (SF) und vier Experimenten mit dem Träger auf der Permeatseite (SP) konnte die Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse belegt und somit eine Basis für den Vergleich mit den Ergebnissen der makroskaligen Simulationen ermittelt werden.

Die mit den Werten von Membrantabletten der Dicken 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 2,5 mm durchgeführten 3D-CFD makroskaligen Simulationen erreichen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Abweichungen liegen unabhängig von der Feedgaszusammensetzung oder der Sweepgasmenge bei weniger als 10 %. Der Einfluss der Konzentrationspolarisation verläuft, wie zu erwarten reziprok zur Membrandicke. Erst ab einer Membrandicke von 2 mm kann bei BSCF die Konzentrationspolarisation vernachlässigt werden.

Die Simulationen mit dem 1D-Transportmodell für asymmetrische Membranen erreichen diese Übereinstimmung nicht. Die gefundenen Abweichungen zeigen in ihrer Ausprägung eine Abhängigkeit von der Betriebsart (SF oder SP) und dem eingesetzten Feedgas. Generell sind die bei Verwendung von Luft als Feed errechneten Werte höher als die experimentellen Ergebnisse. Bei Verwendung von Sauerstoff als Feedgas verhält es sich umgekehrt. In diesem Fall liegen alle simulierten Ergebnisse unterhalb der experimentellen Werte.

Die Überprüfung des Transports im Träger mithilfe des mesoskaligen Modells, bei dem der Transport in den Poren innerhalb der CFD Simulation berechnet wird, zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die mittels BFM berechnet wurden. Konvektive Flüsse haben nach den bisherigen Ergebnissen der mesoskaligen Simulationen selbst bei sehr großen Porendurchmessern von 30 μm nur eine untergeordnete Bedeutung. Falls es möglich wäre, eine konvektive Strömung innerhalb des Trägers zu erzeugen, hätte dies jedoch einen positiven Effekt auf den Transport.

Die Überprüfung der Testzelligeometrie auf Feed- und Sweepseite ergaben, dass es möglich ist, die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment durch Optimierung des experimentellen Aufbaus zu verbessern. Zurzeit ist die Ausrichtung insbesondere des Feedeinlassrohrs zur Membran nicht ausreichend genau bestimmbar.

Die gefundenen Abweichungen lassen sich aber allein durch die Geometrie nicht erklären. Gleiches gilt für die Überprüfung der Parameter, Tortuosität, der binären Diffusionskoeffizienten, und der Membranparameter unter Vernachlässigung der Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs und der ambipolaren Leitfähigkeit. Sobald durch Variation eines dieser Parameter die Übereinstimmung bei einer Feedzusammensetzung besser wird, verschlechtert sie sich zwangsläufig bei der anderen. Die Art und Ausprägung der Abweichungen legen eine Partialdruckabhängigkeit innerhalb des realen Transports nahe.

Grundsätzlich ist die Abhängigkeit von Oberflächenaustausch und ambipolarer Leitfähigkeit in der Literatur bekannt. Der Ansatz, die Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs in die Wagner-Gleichung mittels eines $p_{O_2}^n$ -Ansatz zu integrieren, scheint grundsätzlich vielversprechend, scheitert aber bislang noch an den dazu nötigen Literaturdaten zu den Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten. Hier könnten auch *ab-initio* Simulationen helfen, belastbare Werte zu ermitteln und das Verständnis dieser Prozesse zu vertiefen.

Durch die Verwendung des Modells nach *Zhu et al.* zur Beschreibung des Membrantransports wurde keine bessere Übereinstimmung erreicht als mit der Wagner-Gleichung. Vermutlich geht auch bei diesem Modell durch die Vernachlässigung der Konzentrationspolarisation beim Fitten der Parameter der prädiktive Charakter des Modells verloren [16]. Ob dies bei anderen Modellen ebenso zutrifft, muss noch geprüft werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Bestimmung von Modellparametern aus Permeationsexperimenten die Gefahr besteht, dass das Modell seinen prädiktiven Charakter verliert, falls Annahmen zur Konzentrationspolarisation oder zur Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustauschs nicht zutreffen.

Auch wenn aufgrund der Limitierungen bei der Bestimmung der Membranparameter bzw. der Auswahl eines geeigneten Transportmodells zur Beschreibung des Membrantransports teils noch signifikante Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen existieren, wurde durch eingehende Betrachtung der Submodelle und ihrer Parameter Klarheit geschaffen. Das erarbeitete Rahmenwerk ermöglicht sowohl die Simulation von Tabletten als auch von asymmetrischen Membranen sowie die Einbeziehung oder Vernachlässigung der Konzentrationspolarisation. Die Vorgehensweisen zur Bestimmung der einzelnen Parameter sollte auch auf andere Materialien übertragbar sein. Dies kann zunächst an anderen perowskitischen sauerstoffionen- und elektronen leitenden Materialien geprüft werden.

Durch die Anpassung der Submodelle sollte es auch möglich sein, protonenleitende keramische Membranen zu simulieren. Grundsätzlich ist es mit der vorgestellten Vorgehensweise denkbar auch mikroporöse Membranen sowie Polymermembranen zu simulieren. Für die drei letzteren ist ein geeignetes Transportmodell für die Membran sowie die Anpassung der Beschreibung des Transports im Träger notwendig, da dann aufgrund der begrenzten Selektivität mehrere mobile Gasspezies auftreten.

8 Conclusions and outlook

In this work, a model was created based on the most fundamental, independently determined properties of the dense membrane and the porous support, which is able to describe all relevant transport steps by integrating them into a 3D CFD simulation. This enables the experimental results to be compared even with significant concentration polarisation. This provides complementary information that is normally not accessible through measurements. With sufficiently precise determination of the parameters, this approach can also be used to predict the results of geometries that differ from the experiment, such as membrane modules.

To describe the support, the simplification of the binary friction model (BFM) developed by Unije et al. [6] was applied. Determining the parameters (porosity, tortuosity and pore diameter) required for the BFM poses a challenge. The approach of using binarised tomography data is promising in principle. However, the binarisation step (determining the grey scale that separates material from pores) already has the potential for errors. The determined grey scale has a direct effect on the porosity and pore diameter and an indirect effect on the determined tortuosity. However, by comparing the tomography data with the total porosity obtained using mercury porosimetry, the grey scale determined can be checked and corrected if necessary. Particular attention was paid to the parameter of tortuosity in this work. The result of the literature study carried out is that various transport resistances are described as tortuosity. However, the different tortuosities must not be confused with each other, as they do not have the same meaning. For transport in pores, a highly simplified case of geometric tortuosity is often used as an explanation. Following Clennell's argumentation, the relevant type of tortuosity depends on the dominant transport process of a process. In the case of transport through the porous support, this is binary diffusion [39]. Thus, the physical or diffusive tortuosity is to be used for membrane processes instead of the geometric tortuosity.

The Chapman-Enskog (CE) model or the Fuller et al. (FSG) model are most commonly used in the literature to describe the binary diffusion coefficient [29], [30]. By implementing both submodels, the often seemingly arbitrary decision of various publications in favour of one of the two models was examined more closely. The publications by Fuller et al. show a better agreement of their model with experimental results of relatively large and polar molecules, but this does not apply to the gases used in this work. According to the literature, the Lenard-Jones 6-12 collision integral used in CE is only valid for small non-polar molecules where the collision can be considered inelastic. The comparison of both models with experimental data suggests that the diffusion coefficients calculated with FSG tend to be too large and those calculated with CE tend to be too small. When implemented in 3D CFD simulations, the results calculated with CE were slightly closer to the experimental results. Both models appear to be suitable in principle for describing the binary diffusion coefficient. Due to the more fundamental approach, the CE model was favoured in this work.

The Wagner equation with a description of the surface exchange in the form of a characteristic thickness was preferably used to model the transport through the membrane. The material data of the ambipolar conductivity and the surface exchange in the form of the characteristic thickness

determined by a literature study were determined from permeation experiments. This procedure only leads to useful values if certain assumptions are met. For example, the described determination of the ambipolar conductivity is only applicable on the assumption that no concentration polarisation occurs and the membrane thickness is selected so that the influence of the surface exchange is negligible. The method for determining the characteristic thickness is also only applicable under the assumption that no significant concentration polarisation occurs. In addition, it is assumed for both methods that the values determined in the area under consideration are independent from the oxygen partial pressure. The approach described in this paper of iteratively determining both parameters using a created programme improves the determination of the ambipolar conductivity so that it can also be determined with a significant characteristic thickness. All other limitations remain the same. The significance of the partial pressure dependence of the surface exchange under certain conditions will be discussed below.

In order to estimate the influence of incorrect values in the models of membrane and support, a sensitivity analysis was performed in which all transport parameters were varied by $\pm 5\%$ of their originally determined value. The calculations were performed with constant fixed oxygen partial pressures, allowing only the material parameters to be considered. The sensitivity analysis makes it possible to show the influence of the individual parameters on the calculated permeation rate. This makes the particularly sensitive parameters visible, which should be given a higher degree of attention during the determination. In addition, the sensitivity analysis can be used to estimate at which point in the membrane system an optimisation will have the greatest effect. In the case of a $20\ \mu\text{m}$ thick membrane layer of (BSCF), the tortuosity of the porous support is the most promising point to improve the performance of the asymmetric membrane, followed by the thickness of the support and the porosity. For membrane materials of lower conductivity comparable to that of (STF), the membrane parameters (thickness, surface exchange, conductivity) are best suited to increase the permeation rate when using the same support parameters. It is always necessary to include the entire membrane system in such an analysis in order to obtain a reliable statement on the most suitable parameters for optimisation. In combination with the requirements of the process (mechanical, chemical resistance, temperature), which determine the material selection, a suitable approach for optimising the membrane system can be identified by applying the sensitivity analysis.

The validation experiments, including detailed consideration of the processing and evaluation of the raw data, lead to the initial conclusion that the approaches described in the literature so far for correcting leakages are not sufficient. The experimental pressure ratios indicate that the leakage should also be analysed using the binary friction model (BFM). The calculation as a purely viscous flow obviously cannot calculate the leakages from the permeation rate. An evaluation according to Knudsen diffusion, as alternatively described in the literature, also does not appear to make sense, as this only becomes dominant with very small pores and significant leakage rates only occur when a large number of these pores is present. However, it is possible to recognise leaks during the evaluation and sort out the corresponding results. The existing methods for detecting leaks were improved by the Python code developed as part of this work for processing the raw data and ana-

Conclusions and outlook

lysing the results. Adding a flow and concentration measurement in the retentate would significantly increase the quality of the measurement results, as this would also allow argon leakage to be measured quantitatively and the closed mass balance of the experiment could also be checked.

By the installation of pressure sensors, the accuracy of the experimentally determined partial pressures was improved and thus the accuracy of the determined permeation rates.

In four evaluable experiments for the operation of the membrane with support on the feed side (SF) and four experiments with the support on the permeate side (SP), the repeatability of the experimental results could be proven and thus a basis for comparison with the results of the macroscopic simulations was determined.

The 3D-CFD macroscale simulations carried out with the values of membrane tablets with thicknesses of 0.5 mm, 1 mm, 2 mm and 2.5 mm achieve good agreement with the experimental results. The deviations are less than 10 % regardless of the feed gas composition or the sweep gas quantity. As expected, the influence of the concentration polarisation is reciprocal to the membrane thickness. Concentration polarisation can only be neglected with BSCF if the membrane thickness is 2 mm or more.

The simulations with the 1D transport model for asymmetric membranes do not achieve this agreement. The deviations found show a dependence on the operating mode (SF or SP) and the feed gas used. In general, the values calculated when using air as feed are higher than the experimental results. The opposite is true when oxygen is used as the feed gas. In this case, all simulated results are lower than the experimental values.

However, the verification of the transport in the support using the mesoscale model, in which the transport in the pores is calculated within the CFD simulation, shows good agreement with the results calculated using BFM. According to the results of the mesoscale simulations to date, convective flows are only of minor importance, even with very large pore diameters of 30 μm . However, if it were possible to generate a convective flow within the support, this would have a positive effect on the transport.

The examination of the test cell geometry on the feed and sweep side indicated that it is possible to improve the agreement between simulation and experiment by optimising the experimental setup. At present, the alignment of especially the feed inlet tube to the membrane cannot be determined with sufficient accuracy.

However, the verification of the transport in the support using the mesoscale model, in which the transport in the pores is calculated within the CFD simulation, shows good agreement with the results calculated using BFM. According to the results of the mesoscale simulations to date, convective flows are only of minor importance, even with very large pore diameters of 30 μm . However, if it were possible to generate a convective flow within the support, this would have a positive effect on the transport. The examination of the test cell geometry on the feed and sweep side indicated that it is possible to improve the agreement between simulation and experiment by optimising the experimental setup. At present, the alignment of especially the feed inlet tube to the membrane cannot be determined with sufficient accuracy.

However, the deviations found cannot be explained by the geometry alone. The same applies to the examination of the parameters, tortuosity, the binary diffusion coefficients and the membrane parameters, neglecting the partial pressure dependence of the surface exchange and the ambipolar conductivity. As soon as variation of one of these parameters improves the agreement for one feed composition, it inevitably deteriorates for the other. The nature and extent of the deviations suggest a partial pressure dependency within the real transport. In principle, the dependence of surface exchange and ambipolar conductivity is known in the literature. The approach of integrating the partial pressure dependence of the surface exchange into the Wagner equation using an approach seems promising in principle, but has so far failed due to the lack of literature data on the diffusion and surface exchange coefficients required for this. Here, ab-initio simulations could also help to determine reliable values and deepen the understanding of these processes.

By using the model of Zhu et al. to describe membrane transport, no better agreement was achieved than with the Wagner equation. Presumably, the predictive character of the model is also lost in this model due to the fact that concentration polarisation is neglected when fitting the parameters [16]. Whether this also applies to other models remains to be investigated. The results show that when determining model parameters from permeation experiments, there is a risk that the model will lose its predictive character if assumptions about concentration polarisation or the partial pressure dependence of the surface exchange do not apply.

Even if there are still some significant deviations from the experimental results due to the limitations in determining the membrane parameters and selecting a suitable transport model to describe membrane transport, clarity was achieved by analysing the submodels and their parameters in detail. The framework developed enables the simulation of both tablets and asymmetric membranes as well as the inclusion or exclusion of concentration polarisation. The procedures for determining the individual parameters should also be transferable to other materials. This can initially be tested on other perovskite oxygen ion and electron conducting materials.

By changing the submodels, it should also be possible to simulate proton-conducting ceramic membranes. In principle, it is also conceivable to simulate microporous membranes and polymer membranes using the procedure presented. For the latter three, a suitable transport model for the membrane and adaptation of the description of the transport in the support is necessary, as several mobile gas species occur due to the limited selectivity.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Betriebsarten asymmetrischer Membranen [6].....	3
Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf des Sauerstofftransports durch eine mischleitende keramische Membran.....	6
Abbildung 2.3: Doppelt logarithmische schematische Darstellung der Permeationsrate in Abhängigkeit von der Membrandicke.....	9
Abbildung 2.4: Vereinfachte schematische Darstellung des chemischen Potentials bei Verwendung der erweiterten Wagner-Gleichung mit Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke	11
Abbildung 2.5: Schema des Sauerstofftransports nach <i>Zhu et al.</i> [16] (mit Genehmigung von John Wiley and Sons 5734810002595).....	13
Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild des BFM nach <i>Unije</i> [18].....	15
Abbildung 2.7: Einflussfaktoren der Konzentrationspolarisation nach <i>Baker</i> [49].....	22
Abbildung 2.8: Beispiel einer Perowskitstruktur; SrTiO _{3,5} [17].....	23
Abbildung 3.1: a) Gesamtansicht der Testzelle aus Quarzglas; b) Detailansicht mit eingebauter Membran und Bezeichnung der Gasflüsse; c) Abweichungen des Feedeinlassrohrs von der Normalen der Membranprobe [54].....	24
Abbildung 3.2: Version 2 des Feedeinlassrohrs der Testzelle für die Permeationsmessungen.....	25
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Testzelle und der verschiedenen Betriebsweisen der Membranen, Träger auf Feedseite (SF) / Träger auf Permeatseite (SP) [25].....	26
Abbildung 3.4: Vereinfachtes Fließbild des Permeationsprüfstands mit den für die Auswertung relevanten Instrumenten.....	26
Abbildung 3.5: Volumenströme im Inneren der Testzelle. Der Ort der Leckagen (Dichtung/Riss/Punktdefekt) ist nicht lokalisierbar.....	27
Abbildung 4.1: Sauerstoff Partialdruckverlauf und Erstschtaltbild der Widerstände beim Transport durch eine asymmetrische Membran; a) SP-Betrieb; b) SF-Betrieb.....	33
Abbildung 4.2: Grafische Bestimmung des Partialdrucks an der Grenzfläche zwischen Membran und Träger (Interface).....	35

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.3: Querschnittsdarstellung der für die makroskaligen Simulationen verwendeten Geometrien; a) 0° (Konstruktionsversion); b) 25° (repräsentiert die maximalen Abweichungen durch Fertigungstoleranz und Alterung); c) $0^\circ v2$ (im Rahmen dieser Arbeit umgesetzte Verbesserung); d) Vereinfachte Geometrie für O_2 Feed und Variation des Sweepabstands.....	38
Abbildung 4.4: Mesoskalige Geometrien; a) ohne Querverbindungen; b) eine Querverbindung unten; c) eine Querverbindung oben; d) Referenzgeometrie zum Vergleich mit dem 1D-TM.....	39
Abbildung 5.1: Mikrostruktur des mit 30 % Maisstärke hergestellten Trägers.....	41
Abbildung 6.1: Überprüfung der Linearität des Massenspektrometers mit Kalibriergas und Gasgemischen aus zwei Massendurchflussreglern.....	44
Abbildung 6.2: Übereinstimmung MFC_{Ar} - MFM_{Ar} nach Kalibrierung.....	46
Abbildung 6.3: Übersicht des Versuchsablaufs; Kontrolle der vom Programm gefundenen Messpunkte; Beispiel: Messung SF2.....	47
Abbildung 6.4: Auswertung aller durchgeführten Versuche; SF1 und SP1 sind Literaturdaten und die angenommene Reproduzierbarkeit von $\pm 10\%$; 2-6 Wiederholungsmessungen mit verbesserter Testzelle.....	48
Abbildung 6.5: Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden berechneten Permeationsraten nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) (y-Achse) und (3.13) und (3.14) (x-Achse).....	49
Abbildung 6.6: Prozentuale Abweichung zwischen den aus MFC und MFM berechneten Permeationsraten.....	50
Abbildung 6.7: Leckageflüsse nach Gleichungen (3.6), (3.7) und (3.10).....	51
Abbildung 6.8: Mittelwert und Standardabweichung der auswertbaren Versuche SF 1-4 und SP 1-4.....	53
Abbildung 6.9: Sensitivitätsanalyse: Auswirkung der Veränderung einzelner Parameter um $\pm 5\%$ ihres ursprünglichen Wertes auf das Gesamtergebnis der Berechnung für den 4-End-Modus. Obere Skala: prozentuale Abweichung des ursprünglichen Flusses. Untere Skala: Flüsse, die mit den vorgegebenen Werten aus Tabelle 5.4 berechnet wurden. (a) BSCF-Träger auf der Feedseite (SF), (b) BSCF-Träger auf der Permeatseite (SP), (c) STF SF, (d) STF SP.....	54
Abbildung 6.10: Einfluss des Porendurchmessers; die vertikale rote Linie und der rote Bereich zeigen den in dieser Arbeit verwendeten Wert und die $\pm 5\%$ ige Abweichung der Sensitivitätsanalyse.....	56

Abbildung 6.11: Absolutdrucksensitivität: Auswirkung der Veränderung des Absolutdrucks in Feed und Sweep sowie der Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran um $\pm 5\%$ ihres ursprünglichen Wertes auf das Gesamtergebnis der Berechnung für den 4-End-Modus. Obere Skala: Prozentuale Abweichung des ursprünglichen Flusses. Untere Skala: Flüsse, berechnet mit Werten aus Tabelle 5.4. (a) BSCF-Träger auf der Feedseite (SF), (b) BSCF-Träger auf der Permeatseite (SP), (c) STF SF, (d) STF SP.....	58
Abbildung 6.12: Einfluss der Tortuosität und der ambipolaren Leitfähigkeit auf die Stützbegrenzung (a,b) und den Fluss (c,d). Die roten Punkte bezeichnen den in der Sensitivitätsanalyse für STF verwendeten Parametersatz. Die blauen Punkte zeigen den Parametersatz für BSCF.....	60
Abbildung 6.13: a) Experimentelle und simulierte Permeationsraten aufgetragen über die Triebkraft; b) Permeanz über Sweepfluss; Geometrie 25° ; Feed: Luft; Aus = Auslass Testzelle; Oberfl. = Membranoberfläche.....	62
Abbildung 6.14: Permeabilität von Simulationen und Experimenten berechnet mit der Membrandicke.....	63
Abbildung 6.15: Permeabilität von Simulationen und Experimenten berechnet mit der Membrandicke und dem Oberflächenaustausch in Form der charakteristischen Dicke; Geometrie: 25°	64
Abbildung 6.16: Vergleich der Partialdrücke zwischen Experiment und Simulation; Membran: 0,5 mm; Geometrien 0° und 25°	65
Abbildung 6.17: Simulierte Partialdruckunterschiede an der Sweepseite der Membran; Membran: 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep: 200 ml/min Argon; 900°C ; Geometrie: 0° a) Membranoberfläche, b) Schnitt durch die Mitte der Membran.....	66
Abbildung 6.18: Simulierte Partialdruckunterschiede an der Feedseite der Membran; Membran: 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep: 200 ml/min Argon; 900°C ; Geometrie: 0° a) Membranoberfläche; b) Schnitt durch die Mitte der Membran.....	66
Abbildung 6.19: Ergebnisse der Simulationen mit Membrantabletten von $d = 0,5\text{ mm}$, 1 mm , 2 mm , $2,5\text{ mm}$; links: Feed Luft; rechts: Feed O_2	68
Abbildung 6.20: Auswirkung der verschiedenen Geometrien auf das simulierte Ergebnis.....	69
Abbildung 6.21: Einfluss der feedseitigen Geometrie auf die Sauerstoffpartialdrücke nahe der Membran.....	70
Abbildung 6.22: Feedseitige Konzentrationspolarisation; Simulationen und Mittelwerte der Experimente und der Standardabweichung.....	71
Abbildung 6.23: Variation Sweepabstand; Membrantablette 1 mm ; Feed O_2	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6.24: Simulationen Variation Sweepabstand bei asymmetrischen Membranen; Feed O ₂	73
Abbildung 6.25: Druckverlauf auf Feed- und Sweepseite der Testzelle während der Messungen; a) SP2, b) SF2	74
Abbildung 6.26: Differenzen zwischen mit 1000 hPa und mit den tatsächlich bei den Experimenten SF2 und SP2 vorliegenden Drücken durchgeführten Simulationen	76
Abbildung 6.27: Vergleich Chapman-Enskog mit <i>Fuller et al.</i> an experimentellen Ergebnissen von H ₂ -He-, H ₂ -N ₂ - und N ₂ -CO ₂ -Gemischen	77
Abbildung 6.28: Vergleich Simulationsergebnisse mit verschiedenen Modellen für den binären Diffusionskoeffizienten. CE: Chapman-Enskog (vgl. Gl. (2.57)); FSG: Fuller et al. (vgl. Gleichung (2.58)); Feed: Luft; Sweep: Argon; Geometrie: 0°v2; Bei O ₂ -Feed und SF-Betrieb liegen die Kurven beider Modelle übereinander	78
Abbildung 6.29: Vergleich der Permeationsrate zwischen mesoskaligem Modell ohne quer verbundene Poren mit den Ergebnissen des 1D-TM ohne Anpassung der Wagner-Gleichung	80
Abbildung 6.30: Vergleich reale Membran bzw. 1D-TM zu mesoskaligem Modell; a) Draufsicht mit eingezeichneter Schnittlinie; b) Querschnitt reale Membran; c) Querschnitt makroskaliges Modell (1D-Transportmodell); d) Querschnitt mesoskaliges Modell	81
Abbildung 6.31: Vergleich der mit dem 1D-TM und dem mesoskaligen Modell berechneten Permeationsraten, unter Berücksichtigung der verschiedenen Oberflächen in den beiden Modellen durch die Oberflächenporosität; Feed: Luft	82
Abbildung 6.32: Auswirkung von Querverbindungen auf die Permeationsrate; Links: Permeationsraten; Rechts: Prozentuale Änderung im Bezug zu dem Modell ohne Verbindung zwischen den Poren; Feed: Luft	83
Abbildung 6.33: Skizze der verwendeten Anströmwinkel in der CFD-Simulation	84
Abbildung 6.34: Einfluss des Anströmwinkels auf die Permeationsrate des mesoskaligen Modells	85
Abbildung 6.35: Iterative Bestimmung von und aus verschiedenen Datensätzen; Feed 200 ml/min O ₂ ; Sweep 300 ml/min Ar	87
Abbildung 6.36: Darstellung experimentell ermittelter und simulierter Permeanzen; Ausgang = Permeatseitiger Auslass des Sweep-Permeatgemischs; Feed = Feedseitige Oberfläche des Trägers; Interface = Grenzfläche zwischen Träger und Membran; SF-Betrieb; Feed: O ₂ ; Sweep: 300 ml/min Argon	88

Abbildung 6.37: Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten σ_{amb} - und L_c -Werten; a) Feed Luft; b) Feed O ₂	89
Abbildung 6.38: Vergleich Experimente zur L_c und σ_{amb} -Bestimmung und korrespondierende Simulationen a) Sauerstoff-Partialdruck am Permeatausgang; b) Permeationsraten; Feed: 200 ml/min O ₂ ; Sweep: 300 ml/min Argon.....	91
Abbildung 6.39: Simulierte Partialdrücke nahe der Oberfläche im Permeat mit Membrandicken von 20 μ m (im SF-Betrieb) und 2,5 mm.....	92
Abbildung 6.40: Vergleich verschiedener Quellen für den Oberflächenaustauschkoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Partialdruck [17, 83-86].....	94
Abbildung 6.41: Extrapolation der Temperaturabhängigkeit von: a) Diffusionskoeffizient D^* und b) Oberflächenaustauschkoeffizient k	95
Abbildung 6.42: Extrapolierte Partialdruckabhängigkeit des Oberflächenaustausch-koeffizienten bei 900 °C.....	96
Abbildung 6.43: Partialdruckabhängigkeit der Charakteristischen Dicke nach Gleichung (6.13)....	97
Abbildung 6.44: Vergleich experimenteller Ergebnisse und Simulationen mit konstantem und variablen ; $D^*=0,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	98
Abbildung 6.45: Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei Variation des O ₂ -Anteils im Feed mit Simulationen mit partialdruckabhängiger charakteristischer Dicke im Vergleich zu Simulationsergebnissen mit konstantem L_c	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Unterteilung der Strömungsregime anhand von Porendurchmesser bzw. Knudsenzahl	16
Tabelle 4.1: Parameter für die Berechnung des mesoskaligen Modells sowie des 1D-TM für die mesoskalige Geometrie.....	39
Tabelle 5.1: Parameter des porösen Trägers.....	41
Tabelle 5.2: Übersicht der Lennard-Jones Parameter aus verschiedenen Quellen.....	42
Tabelle 5.3: Diffusionsvolumen für die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach <i>Fuller et al.</i>	42
Tabelle 5.4: Material- und experimentelle Parameter für die Berechnung der Permeationsrate.....	43
Tabelle 6.1: Beispielhafter erforderlicher Parametersatz, um $TL \leq 10\%$ im SF-Betrieb für eine hochleitfähige Membran wie BSCF mit den gegebenen Parametern zu erreichen; Versuchsbedingungen wie in Tabelle 1.....	61
Tabelle 6.2: Knudsenzahlen der Gase für die in den Berechnungen verwendeten Bedingungen...	83
Tabelle 6.3: Vergleich der Permeationsraten der verschiedenen Modelle; experimentelle Daten; 0,5 mm; Feed: 250 ml/min Luft; Sweep 200 ml/min Argon; für 1D-Lösungen Retentat und Permeat Ausgangspartialdrücke des Experiments; nur die Partialdrücke, die Ergebnis von Experiment oder Simulation sind, werden dargestellt.....	100

Literatur

- [1] "U.S. Bureau of Labor Statistics, Producer Price Index by Industry: Industrial Gas Manufacturing: Oxygen [PCU325120325120A]." [Online]. Available: <https://fred.stlouisfed.org/series/PCU325120325120A#>. [Accessed: 23-Oct-2023].
- [2] S. S. Hashim, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, "Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 1284–1293, Feb. 2011.
- [3] W. Deibert, M. E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, and W. A. Meulenber, "Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 543, pp. 79–97, Dec. 2017.
- [4] M. A. Nemitallah *et al.*, "Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends," *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1670–1708, Oct. 2017.
- [5] C. Wagner, "Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 10, pp. 3–16, Jan. 1975.
- [6] U. V. Unije, R. Mücke, S. Baumann, and O. Guillon, "Comparison of the simplification of the pressure profiles solving the binary friction model for asymmetric membranes," *Membranes (Basel)*, vol. 7, no. 4, p. 58, Oct. 2017.
- [7] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier, 1996.
- [8] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.
- [9] P. J. J. Gellings and H. J. M. J. M. Bouwmeester, "Ion and mixed conducting oxides as catalysts," *Catal. Today*, vol. 12, no. 1, pp. 1–101, Feb. 1992.
- [10] T. Koros, William J; MA, Y, H; Shimidzu, "Terminology for Membranes and," *Pure Appl. Chem.*, vol. 68, no. 7, pp. 1479–1489, 1996.
- [11] T. Norby and R. Haugsrud, "Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation," 2006.
- [12] P. J. Gellings, *Handbook of solid state electrochemistry*. CRC press, 2019.
- [13] H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, P. Gellings, and A. J. Burggraaf, "Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation," in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot, Eds. Elsevier Science B.V, 1996, pp. 435–528.
- [14] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, and A. J. J. Burggraaf, "Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides," *Solid State Ionics*, vol. 72, no. PART 2, pp. 185–194, Sep. 1994.

- [15] J. A. Lane, S. J. Benson, D. Waller, and J. A. Kilner, "Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 121, no. 1, pp. 201–208, Jun. 1999.
- [16] X. Zhu, H. Liu, Y. Cong, and W. Yang, "Permeation Model and Experimental Investigation of Mixed Conducting Membranes," *Am. Inst. Chem. Eng. AIChE J*, vol. 58, pp. 1744–1754, 2011.
- [17] L. Wang, R. Merkle, and J. Maier, "Surface Kinetics and Mechanism of Oxygen Incorporation Into $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ SOFC Microelectrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. B1802, 2010.
- [18] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, and U. Starke, "Oxygen tracer diffusion in dense $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 7, pp. 0–3, 2009.
- [19] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, and K. Fueki, "Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 73, no. 1, pp. 179–187, Mar. 1988.
- [20] K. Compaan and Y. Haven, "Correlation factors for diffusion in solids," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, no. 786, pp. 786–801, 1956.
- [21] C. Li, J. J. Chew, A. Mahmoud, S. Liu, and J. Sunarso, "Modelling of oxygen transport through mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes: An overview," *J. Memb. Sci.*, vol. 567, no. August, pp. 228–260, Dec. 2018.
- [22] H. Deng, M. Zhou, and B. Abeles, "Diffusion-reaction in mixed ionic electronic conductor solid oxide membranes with porous electrodes," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 369, pp. 415–420, 1995.
- [23] B. A. Van Hassel, "Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 253–260, Oct. 2004.
- [24] F. Schulze-Küppers, "Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen [E-Book]," Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2011.
- [25] P. Niehoff, *Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, 2015.
- [26] U. V. Unije, *Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas Separation Membrane*, vol. 463, no. December. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, 2019.
- [27] G. A. Bird, "Definition of mean free path for real gases," *Phys. Fluids*, vol. 26, no. 11, pp. 3222–3223, 1983.
- [28] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [29] S. Chapman, *The mathematical theory of non uniform gases: An account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases.*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Pr., 1952.

- [30] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, "NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, no. 5, pp. 18–27, May 1966.
- [31] R. Byron Bird Warren E. Stewart Edwin N. Lightfoot, R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena, Revised 2nd Edition," *John Wiley Sons, Inc.*, 2006.
- [32] P. D. Neufeld, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, "Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega(l,8)^*$ for the lennard-jones (12-6) potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 1100–1102, 1972.
- [33] H. A. McGee Jr., *Molecular engineering*, vol. 123, no. 3191. New York, NY: McGraw-Hill, Inc., 1991.
- [34] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd edition*. Cambridge University Press, 1997.
- [35] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*. New York: Wiley, 1954.
- [36] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena, second edition*. 2012.
- [37] A. J. Burggraaf, "Chapter 9 Transport and separation properties of membranes with gases and vapours," *Membr. Sci. Technol.*, vol. 4, no. C, pp. 331–433, Jan. 1996.
- [38] T. Brinkmann, *Use of Catalytic Membrane Reactors for in situ Reaction and Separation*. University of Bath (United Kingdom), 1999.
- [39] M. Ben Clennell, "Tortuosity: a guide through the maze," *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, vol. 122, no. 1, pp. 299–344, 1997.
- [40] E. E. Petersen, "Diffusion in a pore of varying cross section," *AIChE J.*, vol. 4, no. 3, pp. 343–345, 1958.
- [41] N. Epstein, "On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 777–779, 1989.
- [42] D. S. Scott and F. A. L. Dullien, "Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids," *AIChE J.*, vol. 8, no. 1, pp. 113–117, 1962.
- [43] B. Tjaden, S. J. Cooper, D. J. Brett, D. Kramer, and P. R. Shearing, "On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 12, pp. 44–51, 2016.
- [44] W. Kong, Q. Zhang, X. Xu, and D. Chen, "A simple expression for the tortuosity of gas transport paths in solid oxide fuel cells' porous electrodes," *Energies*, vol. 8, no. 12, pp. 13953–13959, 2015.
- [45] L. Holzer, P. Marmet, M. Fingerle, A. Wiegmann, M. Neumann, and V. Schmidt, *Tortuosity and Microstructure Effects in Porous Media*, vol. 333. Cham: Springer International Publishing, 2023.

- [46] E. A. Mason, A. P. Malinauskas, and R. B. Evans, "Flow and Diffusion of Gases in Porous Media," *J. Chem. Phys.*, vol. 46, no. 8, pp. 3199–3216, Apr. 1967.
- [47] P. J. A. M. Kerkhof, "A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model," *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 64, no. 3, pp. 319–343, Dec. 1996.
- [48] S. Engels, "Transporteigenschaften gemischtleitender Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffabtrennung," RWTH Aachen, 2012.
- [49] R. W. Baker, *Membrane technology and applications / [E-Book]*, 3rd editio. Chichester, U.K.: Wiley, 2012.
- [50] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe, "OXYGEN PERMEATION THROUGH PEROVSKITE-TYPE OXIDES," *Chem. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 1743–1746, Nov. 1985.
- [51] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, "Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{(3-5)}$ oxygen membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 177–188, Jul. 2000.
- [52] M. Arnold, H. Wang, and A. Feldhoff, "Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-5}$ membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 293, no. 1–2, pp. 44–52, 2007.
- [53] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. M. Bouwmeester, and T. Grande, "Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-5}$," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 35–36, pp. 1787–1791, 2008.
- [54] M. Betz, "Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen [E-Book]," Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2010.
- [55] D. Catalán-Martínez, A. Santafé-Moros, J. M. Gozávez-Zafrilla, J. García-Fayos, and J. M. Serra, "Characterization of oxygen transport phenomena on BSCF membranes assisted by fluid dynamic simulations including surface exchange," *Chem. Eng. J.*, vol. 387, no. January, 2020.
- [56] J. M. Gozávez-Zafrilla, A. Santafé-Moros, S. Escolástico, and J. M. Serra, "Fluid dynamic modeling of oxygen permeation through mixed ionic–electronic conducting membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 378, no. 1–2, pp. 290–300, Aug. 2011.
- [57] Linde GmbH, "Produktatenblatt Argon 5.0," 2019. [Online]. Available: https://static.prd.echannel.linde.com/wcsstore/DE_REC_Industrial_Gas_Store/datasheets/pds/argon_5.0.pdf. [Accessed: 23-Oct-2023].
- [58] U. V. Unije, R. Mücke, P. Niehoff, S. Baumann, R. Vaßen, and O. Guillon, "Simulation of the effect of the porous support on flux through an asymmetric oxygen transport membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 524, no. October 2016, pp. 334–343, Feb. 2017.

- [59] L. A. Feldkamp, "Practical cone-beam algorithm Sfrdr I _ f," vol. 1, no. 6, pp. 612–619, 1984.
- [60] C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, S. Baumann, and E. Ivers-Tiffée, "Oxygen equilibration kinetics of mixed-conducting perovskites BSCF, LSCF, and PSCF at 900 °C determined by electrical conductivity relaxation," *Solid State Ionics*, vol. 283, pp. 30–37, Dec. 2015.
- [61] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial," *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, 2023.
- [62] A. Ghadimi, M. A. Alaei, A. Behrouzifar, A. A. Asadi, and T. Mohammadi, "Oxygen permeation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite-type membrane: Experimental and modeling," *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 64–75, 2011.
- [63] W. H. Press, *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*, 2nd ed., r. Cambridge: Cambridge Univ. Pr., 2002.
- [64] R. P. Brent, *Algorithms for minimization without derivatives*, vol. 19, no. 5. Englewood Cliffs, NJ, Hemel Hempstead: Prentice-Hall, 1974.
- [65] "Ansys Fluent User's Guide." [Online]. Available: https://ansyshelp.ansys.com/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v232/en/flu_ug/pt03.html.
- [66] P. Niehoff *et al.*, "Oxygen transport through supported $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 121, pp. 60–67, Jan. 2014.
- [67] U. V. Unije, "Simulation of Transport Processes through Asymmetric gas separation membrane (Master Thesis)," Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2014.
- [68] L. Holzer *et al.*, "The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 2934–2952, 2013.
- [69] Z. Chen, X. Wang, F. Giuliani, and A. Atkinson, "Analyses of microstructural and elastic properties of porous SOFC cathodes based on focused ion beam tomography," *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 486–494, 2015.
- [70] W. E. Rice and J. O. Hirschfelder, "Second virial coefficients of gases obeying a modified Buckingham (exp-six) potential," *J. Chem. Phys.*, 1954.
- [71] M. Trautz and A. Melster, "Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen XI. Die Reibung von H_2 , N_2 , CO , C_2H_4 , O_2 und ihren binären Gemischen," *Ann. Phys.*, vol. 399, no. 4, pp. 409–426, Jan. 1930.
- [72] H. L. Johnston and K. E. McCloskey, "Viscosities of several common gases between 90°K. And room temperature," *J. Phys. Chem.*, 1940.
- [73] L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, "Molecular parameters for normal fluids: Lennard-Jones 12-6 Potential," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966.

Literatur

- [74] M. Trautz and P. B. Baumann, "Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. II. Die Reibung von H_2/N_2 - und H_2/CO -Gemischen," *Ann. Phys.*, vol. 394, no. 6, pp. 733–736, Jan. 1929.
- [75] H. L. Johnston and E. R. Grilly, "Viscosities of carbon monoxide, helium, neon, and argon between 80 and 300 K. Coefficients of viscosity," *J. Phys. Chem.*, 1942.
- [76] M. Trautz and H. E. Binkele, "Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. VIII. Die Reibung des H_2 , He, Ne, Ar und ihrer binären Gemische," *Ann. Phys.*, 1930.
- [77] K. Wilkner, R. Mücke, S. Baumann, W. Meulenberg, and O. Guillon, "Sensitivity of Material, Microstructure and Operational Parameters on the Performance of Asymmetric Oxygen Transport Membranes: Guidance from Modeling," *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 6, p. 614, Jun. 2022.
- [78] F. J. G. Ney, Patrizia (Geschäftsbereich Sicherheit und Strahlenschutz, Fachbereich Umgebungsüberwachung: Meteorologie (S-UM), "Wetterstation Forschungszentrum Jülich: Stationsmessungen des Luftdrucks." 2022.
- [79] R. E. Walker and A. A. Westenberg, "Molecular diffusion studies in gases at high temperature. I. The 'Point Source' technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 1139–1146, 1958.
- [80] S. Weissman, "Mutual Diffusion Coefficients for the He– H_2 System," *J. Chem. Phys.*, vol. 55, no. 12, pp. 5839–5840, Dec. 1971.
- [81] E. A. Mason and T. R. Marrero, "The Diffusion of Atoms and Molecules," *Adv. At. Mol. Phys.*, vol. 6, pp. 155–232, Jan. 1970.
- [82] E. A. Mason and W. E. Rice, "The Intermolecular Potentials of Helium and Hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 522–535, Mar. 1954.
- [83] E. Girdauskaite *et al.*, "Oxygen transport properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ and $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 11–12, pp. 385–392, May 2008.
- [84] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, and P. Holtappels, "Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21–26, pp. 1032–1035, Sep. 2008.
- [85] M. Burriel, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, J. Santiso, and E. Ivers-Tiffée, "BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 13–14, pp. 602–608, May 2010.
- [86] K. Asano, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, and E. Ivers-Tiffée, " $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ Thin Films Derived by Metal-Organic Deposition: Preparation of Nanoscaled Surface Modifications and Electrochemical Characterization," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 3, pp. F302–F307, Jan. 2016.

- [87] D. Chen and Z. Shao, "Surface exchange and bulk diffusion properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed conductor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6948–6956, Jun. 2011.
- [88] Y. Zhu, W. Li, Y. Liu, X. Zhu, and W. Yang, "Selection of oxygen permeation models for different mixed ionic-electronic conducting membranes," *AIChE J.*, vol. 63, no. 9, pp. 4043–4053, Sep. 2017.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Energie und Klimaforschung 1, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren des Forschungszentrums Jülich, an dem ich bereits seit Mai 2011 in verschiedenen Projekten und Funktionen tätig bin.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danke ich dem „Helmholtz Interdisciplinary Doctoral Training in Energy and Climate Research“ (HITEC).

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Olivier Guillon für die Übernahme des Hauptreferats, seine wertvollen fachlichen Anregungen sowie die Unterstützung dieser Arbeit in seiner Rolle als Institutsleiter des IEK-1. Herrn Professor Dr.-Ing. Herbert Pfeifer danke ich für die Übernahme des Koreferates sowie für sein sehr gewissenhaftes Lektorat. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Christian Roos gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Meinem langjährigen Team- und Abteilungsleiter Prof. Dr.-Ing. Wilhelm A. Meulenber danke ich sehr für die Unterstützung, diese Arbeit in Angriff nehmen zu dürfen, sowie für seine immerwährende Unterstützung in allen Belangen.

Bei Dr. Robert Mücke bedanke ich mich für die herausfordernde Themenstellung sowie für die Gelegenheit, die Konzeption dieser Arbeit mitgestalten zu dürfen. Ebenso bedanke ich mich für die Unterstützung bei allen Fragen zur Modellierung und der Diskussion der Ergebnisse.

Dr. Stefan Baumann danke ich ganz besonders für seine Rolle als mein alter weiser Mentor, der mich in allen Fragen zu Werkstoffen und Permeationsexperimenten beraten hat, immer zu Diskussionen bereit war und stets ein offenes Ohr für mich hatte.

Stefan Heinz möchte ich herzlich für die Herstellung der Proben und die Durchführung der Permeationsexperimente danken.

Ich danke Dr. Falk Schulze-Küppers, Dr. Patrick Niehoff und Dr. Unoaku Unije, die mit ihren Dissertationen die direkte Grundlage für diese Arbeit geschaffen haben.

Ebenfalls möchte ich mich gerne bei Dr. Torsten Brinkmann und Jan Pohlmann vom Helmholtz-Zentrum hereon bedanken, von denen ich in den gemeinsamen Projekten Metpore II und MemKoR sehr viel über Permeationsmessungen lernen durfte.

An Sandra Schädel, Vicky Tirtey und Stefan Weitz geht mein Dank für die Unterstützung in administrativen Angelegenheiten.

Da ich jetzt schon 13 Jahre am IEK-1 arbeite, möchte ich auch den vielen Kolleginnen und Kollegen danken, die mich schon lange begleiten und mir sehr ans Herz gewachsen sind. Die von ihnen geschaffene angenehme Arbeitsatmosphäre hat ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dies gilt insbesondere für meine Bürokollegen und alle Teilnehmerinnen und Teilnehmer der Essensgruppe.

Meiner Tochter Aenne danke ich für die Gelegenheit, die Welt durch ihre Augen neu zu entdecken. Bei Petra Münch möchte ich mich für ihre Unterstützung in der zurückliegenden turbulenten Zeit von ganzem Herzen bedanken. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern Waltraud und Jürgen Wilkner, ohne deren stete Unterstützung in allen Lebenslagen, aber insbesondere in den letzten Jahren die Fertigstellung der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank euch allen!

Band / Volume 630

Elucidation of Barocaloric Effect in Spin Crossover Compounds

H. Shahed (2024), x, 261 pp

ISBN: 978-3-95806-758-5

Band / Volume 631

**Computational Investigation of Solvation Phenomena
at Metal-Electrolyte Interfaces**

O. Cheong (2024), xvii, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-759-2

Band / Volume 632

**Senkung zukünftiger Stickoxid- und Partikelemissionen in Nordrhein-
Westfalen durch den Einsatz alternativer Energieträger und Antriebe**

J. L. Breuer (2024), vii, 339 pp

ISBN: 978-3-95806-760-8

Band / Volume 633

**Development of Model-Based Correction Methods for Temperature-
Dependent Electromagnetic Induction (EMI) Measurement Errors in Soil
Conductivity Estimations**

T. M. Tchantcho Amin (2024), xx, 100 pp

ISBN: 978-3-95806-761-5

Band / Volume 634

**Investigation and implementation of improved and degradation-tolerant
fuel electrodes for solid oxide cells**

A. Schwiers (2024), VI, 163, XIII pp

ISBN: 978-3-95806-762-2

Band / Volume 635

**In Situ Time Calibration for Stationary Multichannel
GPR Monitoring Systems**

L. Steinbeck (2024), xvi, 98, xxxi pp

ISBN: 978-3-95806-767-7

Band / Volume 636

**Erneuerbares Methanol als Ausgangsstoff für die Bereitstellung
von flüssigen Kraftstoffen für den Transportsektor**

F. Schorn (2024), VI, 275 pp

ISBN: 978-3-95806-769-1

Band / Volume 637

**Investigation of Lower Boundary Conditions of Brominated
Very Short-lived Species (VLS)**

S. Zheng (2024), 2, iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-770-7

Band / Volume 638

Modellgestützte Analyse zukünftigen Mobilitätsverhaltens

J. P. Reul (2024), XVI, 291 pp

ISBN: 978-3-95806-771-4

Band / Volume 639

**Insights into Mechanisms of Secondary Organic Aerosol Formation:
Approaching Atmospherically Relevant Conditions
in an Atmospheric Reaction Chamber**

Y. Baker (2024), XVII, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-776-9

Band / Volume 640

**Advancing the representation of agricultural systems
in Land Surface Models: systematic model evaluations
and technical model developments**

T. S. Boas (2024), xxi, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-777-6

Band / Volume 641

**Imaging spatial and temporal soil water content variations of the soil-plant
continuum using ground penetrating radar**

L. Lärm (2024), xii, 303 pp

ISBN: 978-3-95806-778-3

Band / Volume 642

**Development of Iridium-based Nanostructures for Oxygen Evolution
Reaction in PEM Water Electrolysis**

S. Park (2024), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-779-0

Band / Volume 643

**Multi-dimensional GPR full-waveform inversion for small-scale
hydrogeophysical soil characterization**

D. Hoven (2024), IX, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-781-3

Band / Volume 644

**Analyse des Gastransports in komplexen Membransystemen durch
Modellierung und multiskalige Simulation**

K. Wilkner (2024), VIII, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-784-4

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 644
ISBN 978-3-95806-784-4

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

