

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Schlussbericht

NexPlas: Next Generation Plasma Conversion: Integration von grünem Wasserstoff in die Plasma-Konversion von CO₂

Teilvorhaben:

Membran- und Modulentwicklung

Zuwendungsempfänger

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart

Förderkennzeichen

03SF0618C

Projektlaufzeit

01.03.2021 – 31.08.24

Projektleiter

Dr. Thomas Schiestel

Projektkonsortium

- Universität Stuttgart, Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie IGVP (Projektkoordination)
- Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB
- Technische Universität Darmstadt, Werkstofftechnik und Ressourcenmanagement MR-TUDa
- MUEGGE GmbH, Reichelsheim
- Plasus GmbH, Mering
- Evonik Operations GmbH, Marl

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichungen liegt bei den Autoren

CO₂-toleranten Sauerstofftransportmembranmaterialien können reproduzierbar (bis ca. 250 g Batchgröße) mittels Syntheseverfahren, die sowohl Skalierbarkeit als auch Integration in Recyclingprozesse und Kreislaufwirtschaft berücksichtigen, hergestellt werden. Daraus wurden gasdichte Hohlfasermembranbündel für die Sauerstoffabtrennung hergestellt. (iii) Für die Anbindung des Verfahrens an das elektrische Energienetz wurde eine spezielle Netzteiltechnik für den Plasmaprozess entwickelt. Für die Regelung und das Monitoring des Plasmaprozesses wurde ein nichtinvasives optisches Konzept erstellt. (iv) Die Evaluierung des Projektes ergab, dass das Mikrowellen-Plasmaverfahren des NexPlas-Projekts vergleichbare Energieeffizienzen zu den etablierten Technologien Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) und CO₂-Elektrolyse für die CO-Herstellung aufweist.

I. Kurzdarstellung des Teilprojektes

I.1. Aufgabenstellung

Die Aufgabe des Fraunhofer IGB lag insbesondere in der Entwicklung geeigneter Membranen für diesen speziellen Trennprozess. Dabei galt es die folgenden Anforderungen an die Membran zu erfüllen:

- Hohe Selektivität und hohe Permeanz für den Transport von Sauerstoff
- Hochtemperaturstabil und kompatibel mit dem Plasmaprozess (d.h. auch sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit)
- Tolerant gegen CO₂ und H₂
- Hohe spezifische Trennfläche.

Mit diesen Anforderungen fiel die Wahl auf gemischtleitende, keramische Hohlfasermembranen.

I.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zum Projektbeginn

Die Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens waren gegeben, da das Fraunhofer IGB seit vielen Jahren im Bereich der Membranentwicklung und Charakterisierung tätig ist. Die notwendigen Technologien zur Herstellung von Flach- und insbesondere auch Hohlfasermembranen und deren Beschichtung auch im Pilotmaßstab ist vorhanden, ebenso die Infrastruktur zur Integration von Membranen in Module.

Das IGB hat sich in den letzten Jahren intensiv mit der Entwicklung perowskitischer Hohlfasermembranen beschäftigt und dabei umfangreiches Know-how aufgebaut (z.B.: [1,2,3,4,5,]). Im Vorläuferprojekt PiCK wurden auch bereits CO₂-stabile Membranen entwickelt und die prinzipielle Anwendbarkeit solcher Membranen in einem Plasma nachgewiesen [6,7,8].

I.3. Ablauf

Die Schwerpunkte der Arbeiten am IGB lagen im Bereich der Hohlfaser-Herstellung, der Charakterisierung und Optimierung und der Skalierung. Dabei wurden sowohl mit kommerziellen, als auch mit Materialien des Partners MR-TUD gearbeitet. Ein weiterer Schwerpunkt war die Entwicklung von Membranmodulen und deren Test im Plasma. Dabei wurde sehr intensiv mit dem Partner IGVP zusammengearbeitet, was durch die räumliche Nähe sehr einfach organisiert werden konnte. Außerdem wurde mit Unterstützung der Projektpartner IGVP und MUEGGE ein Plasma-Teststand aufgebaut, um unabhängig vom Partner IGVP die Membran- und Modulentwicklung vorantreiben zu können.

I.4. Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen des Vorhabens wurden am IGB Hohlfasermembranen aus insgesamt 5 unterschiedlichen Materialien hergestellt (L6C4C8F2, L6C4C5F5, L6C4C2F8 und zwei dual-phase Materialien). Dabei wurden in mehr als 50 Spinnversuchen mehr als 10 kg Material zu Membranen verarbeitet und insgesamt mehr als 1000 Kapillaren gasdicht versintert.

Die Membranen wurden umfassend im Plasma getestet, wobei insbesondere neue Methoden der Temperaturmessung etabliert wurden. Es ist außerdem gelungen, erstmals Membranmodule mit bis zu 27 Fasern im Plasma zu testen (Abbildung 1).

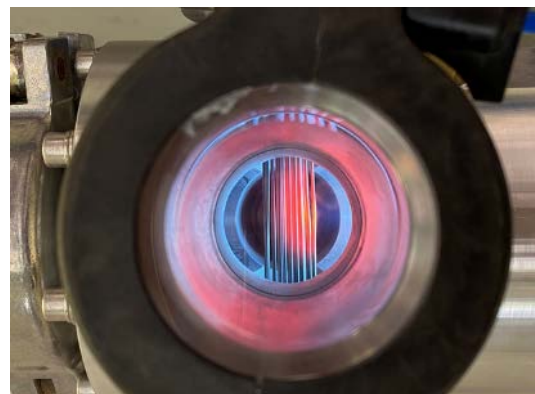


Abbildung 1: Mehrfasermodule; links beim Zusammenbau, rechts in einem CO₂-Plasma.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Vom Partner MR-TUD wurden Materialien für die Entwicklung der Membranen bereitgestellt. Außerdem hat MR-TUD bei der physikalisch-chemischen Analyse der Membranen unterstützt. Zusammen mit dem Projektpartner IGVP wurden die Plasmaversuche durchgeführt, ausgewertet und diskutiert. Das IGVP hat außerdem den Aufbau eines Plasma Teststands am IGB unterstützt. Ein großer Vorteil hierbei war die räumliche Nähe zwischen dem IGB und dem IGVP.

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Schlussbericht

NexPlas: Next Generation Plasma Conversion: Integration von grünem Wasserstoff in die Plasma-Konversion von CO₂

Teilvorhaben:

Membran- und Modulentwicklung

Zuwendungsempfänger

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart

Förderkennzeichen

03SF0618C

Projektlaufzeit

01.03.2021 – 31.08.24

Projektleiter

Dr. Thomas Schiestel

Projektkonsortium

- Universität Stuttgart, Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie IGVP (Projektkoordination)
- Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB
- Technische Universität Darmstadt, Werkstofftechnik und Ressourcenmanagement MR-TUDa
- MUEGGE GmbH, Reichelsheim
- Plasus GmbH, Mering
- Evonik Operations GmbH, Marl

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichungen liegt bei den Autoren

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung

AP 5.1 Hohlfasermembranen

Im Vorgängerprojekt PiCK wurde bereits gezeigt, dass $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ (LCCF) Hohlfasern hergestellt werden können und eine gute Sauerstoffpermeation aufweisen. Im NexPlas Projekt sollten die LCCF Membranen weiter optimiert werden. Um dieses Ziel zu erreichen wurden u.a. die Herstellungsbedingungen optimiert. Zudem sollten aus neuen Materialien, welche im AP 4.2. entwickelt wurden, Hohlfasern hergestellt werden, die eine höhere Stabilität unter reduzierenden Bedingungen (also in Gegenwart von Wasserstoff) besitzen.

Zur Verbesserung der Sauerstoffpermeation wurden zum einen der Sauerstofftransport durch die Membran, die Oberflächenaustauschreaktion als auch beide Parameter optimiert. Dazu wurde zum einen die Wandstärke variiert und zum anderen die Sintertemperatur. In Abbildung 2 kann man die Steigerung der Permeation von $2.91 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf $6.16 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Reduzierung der Wandstärke von $244 \mu\text{m}$ auf $81 \mu\text{m}$ erkennen.

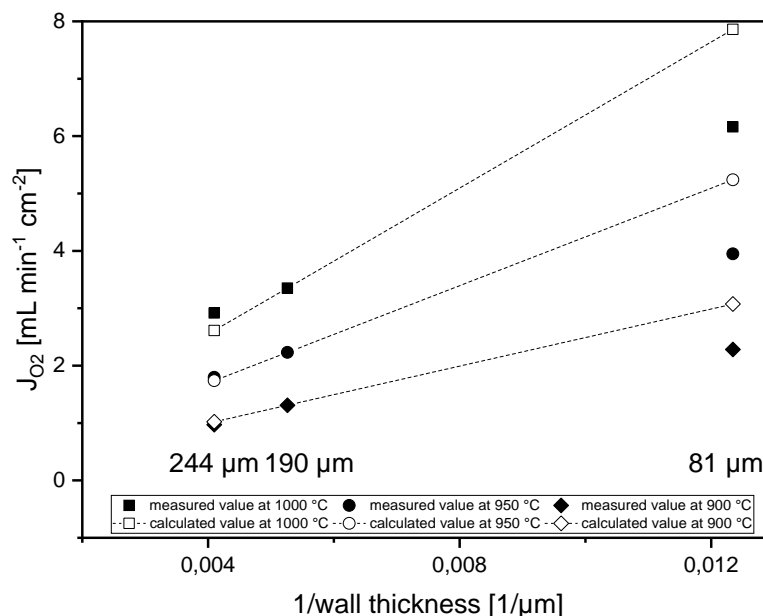


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Permeanz von LCCF-Fasern mit unterschiedlichen Wandstärken.

In Abbildung 3 ist der Einfluss der Sintertemperatur bei LCCF Hohlfasern mit gleicher Wandstärke ($190 \mu\text{m}$) dargestellt. Man kann erkennen, dass mit steigender Sintertemperatur (von 1120 °C auf 1245 °C) die Sauerstoffpermeation bei 1000 °C um 33.4% steigt.

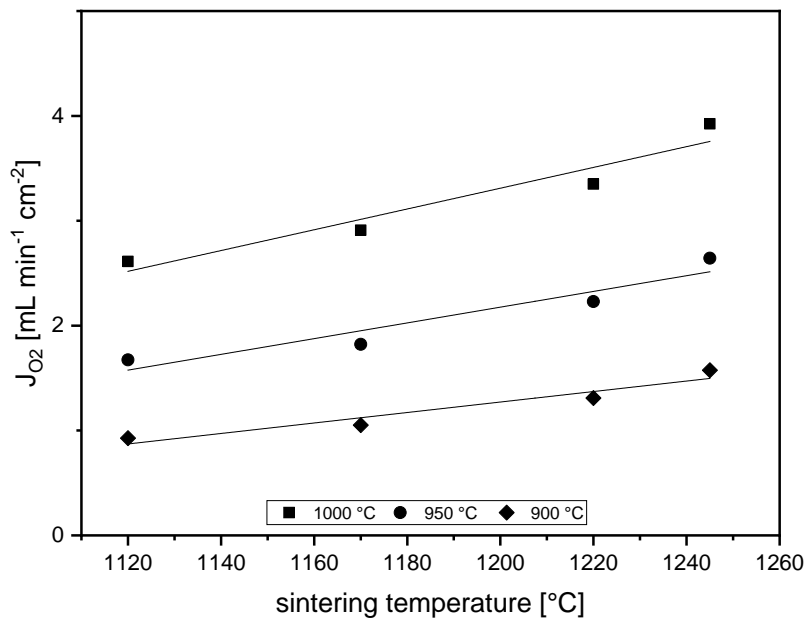


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Permeation von LCCF-Fasern bei unterschiedlichen Sintertemperaturen.

In einem zweiten Schritt wurde die Oberflächenaustauschreaktion optimiert. Hierzu wurde die Faser für 3 h zunächst auf der Innen- und dann auf der Außenseite mit Schwefelsäure (H_2SO_4) behandelt, um die Oberflächen aufzurauen (Abbildung 4).

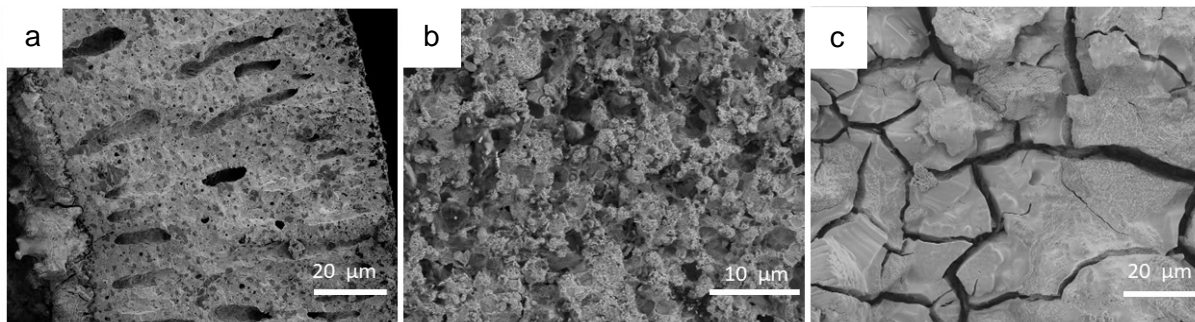


Abbildung 4: REM Aufnahmen von Fasern, die 3 h sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite mit H_2SO_4 geätzt wurden. (links: Querschnitt, Mitte: Außenoberfläche, rechts: Innenoberfläche).

In Abbildung 5 kann man den Einfluss unterschiedlicher Ätz-Zeiten auf die Sauerstoffpermeation bei unterschiedlichen Temperaturen sehen. Bei einer Ätz-Zeit von 3h sowohl auf der Innen- als auch der Außenseite wurden die höchsten Permeationen erreicht.

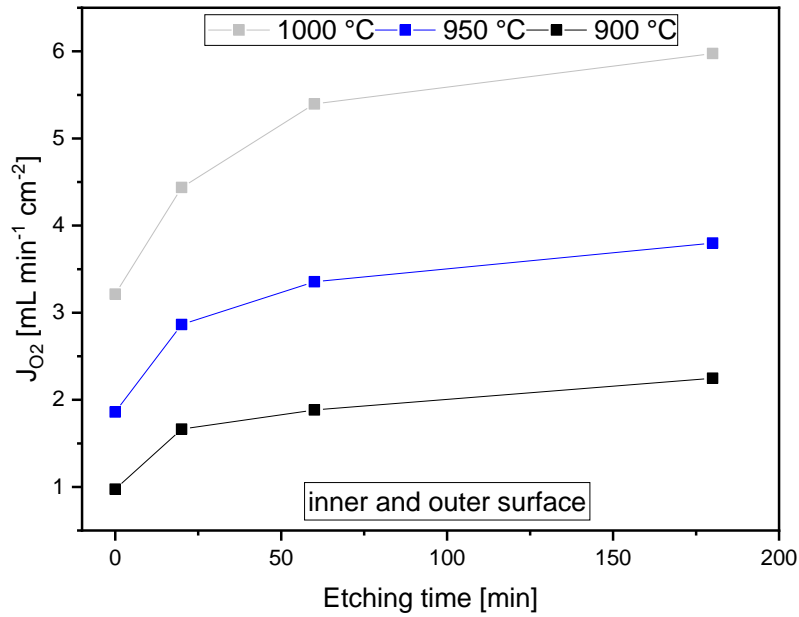


Abbildung 5: Einfluss unterschiedlicher Ätzzeiten auf die Sauerstoffpermeation.

Sowohl durch eine Reduktion der Wandstärke als auch durch die Vergrößerung der Oberfläche konnte eine Verbesserung der Permeation erreicht werden. Daher wurden im nächsten Schritt beide Möglichkeiten kombiniert, indem man asymmetrische Hohlfasern entwickelt hat. In Abbildung 6 sind REM Aufnahmen einer solchen asymmetrischen Hohlfaser zu sehen.

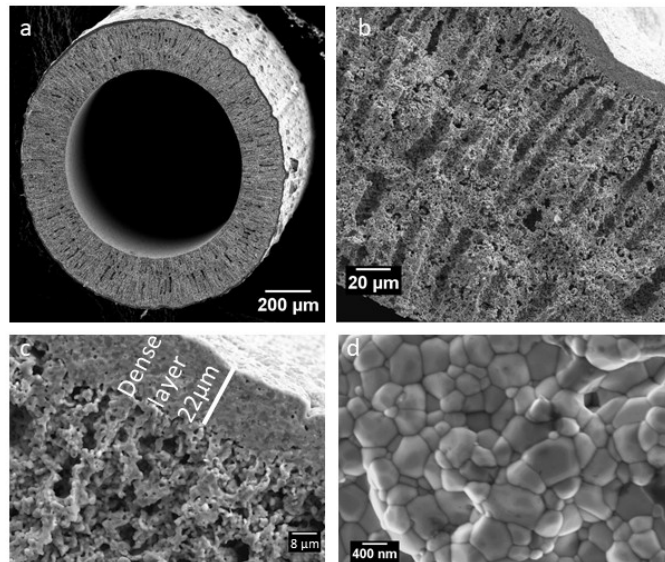


Abbildung 6: REM Aufnahmen einer asymmetrischen Hohlfaser. a) Stützstruktur mit dichter Schicht, b) und c) Querschnitt, d) dichte Oberfläche der Faser.

In Abbildung 7 sind die Permeationsmessungen der asymmetrischen Hohl-faser (22 μ m) im Vergleich zu zwei dichten Hohl-fasern mit unterschiedlichen Wandstärken (179 μ m und 73 μ m) dargestellt. Man kann erkennen, dass die Permeation um 68,9 % steigt bei einer Reduktion der Wandstärke von 179 μ m auf 22 μ m. Jedoch ist die Steigerung von 73 μ m auf 22 μ m sehr gering, was daran liegt, dass, obwohl die gleiche Sintertemperatur gewählt wurde, die Korngrößen der asymmetrischen Hohl-faser um 86,4 % kleiner sind.

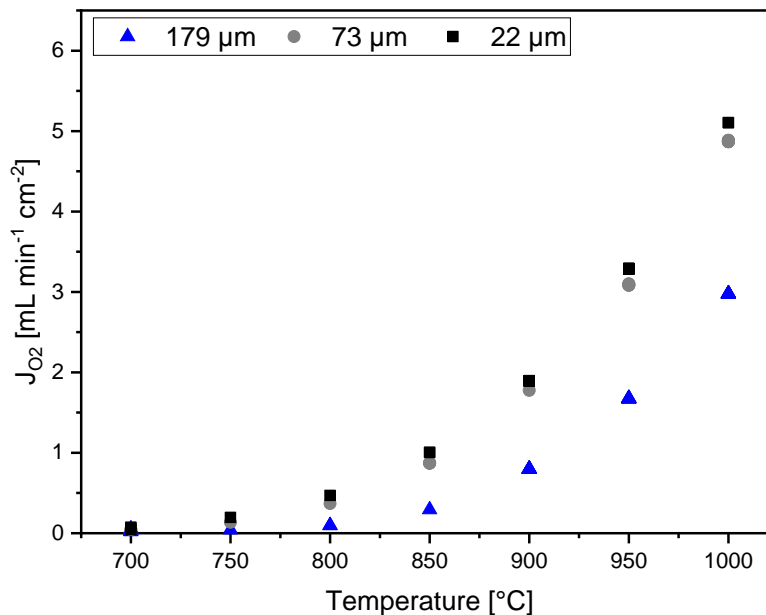


Abbildung 7: Einfluss unterschiedlicher Wandstärken bzw. Beschichtungsstärken auf die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur.

Des Weiteren wurden in AP 5.1 Hohl-fasern aus verschiedenen LCCF Materialien (LCCF 6482 und LCCF 6455) hergestellt. Die Materialien wurden sowohl kommerziell bezogen, als auch vom Partner TUD geliefert. Bei der Herstellung wurden zudem unterschiedliche Sintertemperaturen (1170 °C und 1200 °C) untersucht. In Abbildung 8 sind die Auswirkungen auf die Permeation der verschiedenen Bedingungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur dargestellt. Man kann erkennen, dass die höhere Sintertemperatur einen positiven Einfluss auf die Sauerstoffpermeation hat. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass weder der Hersteller noch die Zusammensetzung einen nennenswerten Einfluss auf die Permeation hat.

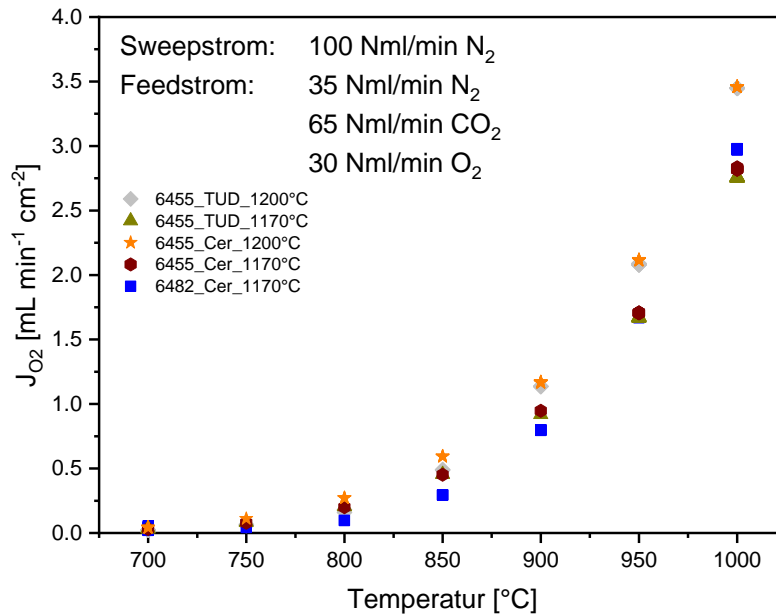


Abbildung 8: Vergleich unterschiedlicher LCCF Fasern in Abhängigkeit von der Temperatur.

Vom Partner TUDa wurde zwischenzeitlich gezeigt, dass die Stabilität der bis dahin verwendeten Materialien in einer H₂-haltigen Atmosphäre begrenzt ist. Daher wurde die Zusammensetzung des LCCFs zu LCCF6428 verändert, da die TUDa zeigen konnte, dass das Material eine bessere Phasenstabilität gegen Wasserstoff besitzt. Es wurden sowohl aus dem LCCF6428 als auch aus den Zusammensetzungen LCCF6482 und LCCF6455 Hohlfasern hergestellt. In Abbildung 9 sind die Auswirkungen auf die O₂-Permeation der verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt. Man kann erkennen, dass die Zusammensetzung LCCF6455 die höchsten Sauerstoffpermeation hat. Eine etwas niedrigere, aber immer noch gute Permeation zeigt das LCCF6428.

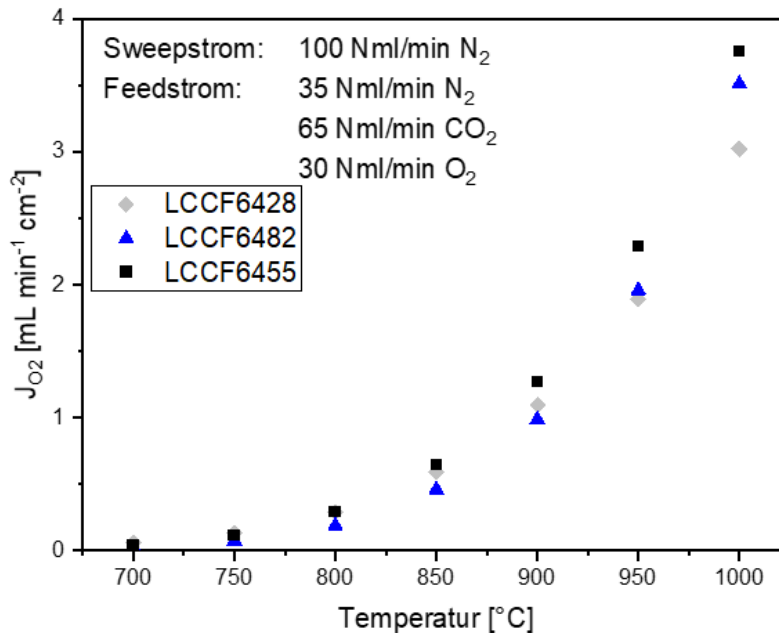


Abbildung 9: Vergleich unterschiedlicher LCCF Fasern in Abhängigkeit von der Temperatur.

Außerdem wurden vom Partner TUD im Laufe des Projektes immer wieder kleinere Mengen verschiedener gemischtleitender Keramiken ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$; $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, Pre-calcined; $(\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})_2\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$, Semi-calcined; $(\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})_2\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$, $(\text{La,Ca})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3$) bereitgestellt. Mit diesen Materialien wurden Vorversuche zur Verarbeitbarkeit im Labormaßstab durchgeführt und entsprechende Grünkörper für die weitere Charakterisierung zum Partner TUD verschickt. Es konnte gezeigt werden, dass aus den meisten Chargen prinzipiell Fasern hergestellt werden können.

AP 5.2 Skalierung

Im AP 5.2 wurde die Hochskalierung der Membranherstellung durchgeführt. Dazu waren Materialmengen im kg-Maßstab notwendig. Da sich das LCCF6455 anhand der Ergebnisse als geeignetes Material herauskristallisiert hat, wurde eine 5 kg Charge von einem Fertigungsdienstleister (Firma Cerpotech) gekauft. Mit einem einzigen Spinnversuch können mittlerweile 200 m Grünfasern hergestellt werden. Mittels mehrerer Rohr- und Kammeröfen können mehr als 100 Fasern mit einer Länge von ~40 cm parallel gesintert. Da der Sinterprozess zwei Tage dauert, können binnen einer Woche ca. 80 m gasdichte LCCF Hohlfasern gesintert werden. Mit der vorhandenen Infrastruktur ist eine weitere auf Skalierung auf 200 m Hohlfasern möglich. Für den Modulbau wurden je nach Modulgröße 0,6 m (4 Fasern) bis zu 4,5 m (30 Fasern) benötigt, sodass mehr als ausreichend Fasern für die Projektarbeit bereitgestellt werden konnten. Insgesamt wurden im Projekt in mehr als 50 Spinnversuchen mehr als 10 kg Material zu Membranen verarbeitet und insgesamt mehr als 1000 Kapillaren gasdicht versintert.

AP 5.3 Membran-Plasma-Teststand

Im AP 5.3 wurde mit Investitionsmitteln aus dem Projekt NexPlas ein Plasma-Membran-Teststand am Fraunhofer IGB aufgebaut. Dadurch wurden die Plasma- und Membranentwicklung entkoppelt, parallelisiert und dadurch beschleunigt. Dieser wurde so konzipiert, dass einerseits Einzel-Membrantests durchgeführt werden konnten und andererseits flexibel unterschiedliche Dichtungskonzepte für die Membranmodule und unterschiedliche Modulgrößen untersucht werden konnten.

Die Projektpartner IGVP und Muegge haben dabei den Aufbau unterstützt. Hierzu wurden eine Stromversorgung (Abbildung 10), ein Magnetron mit Wasserlast, ein Autotuner und eine Fackelerzeugung der Firma Muegge angeschafft (Abbildung 11). Zusätzlich wurde eine Membranhalterung selbst konzipiert und gefertigt (Abbildung 12).



Abbildung 10: Stromversorgung und Steuereinheit für den Plasma-Membran-Teststand

Die erste Inbetriebnahme des Plasmabrenners ist in Abbildung 11 zu erkennen. Hierbei wurde das Plasma mit einer Mikrowellenleistung von 2 kW und einem CO₂ Fluss von 15 slm gezündet.

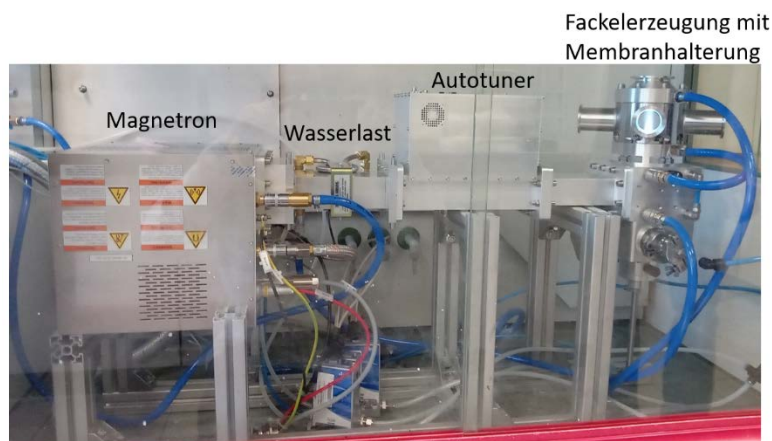


Abbildung 11: Inbetriebnahme des Plasmabrenners mit den wichtigsten Bestandteilen

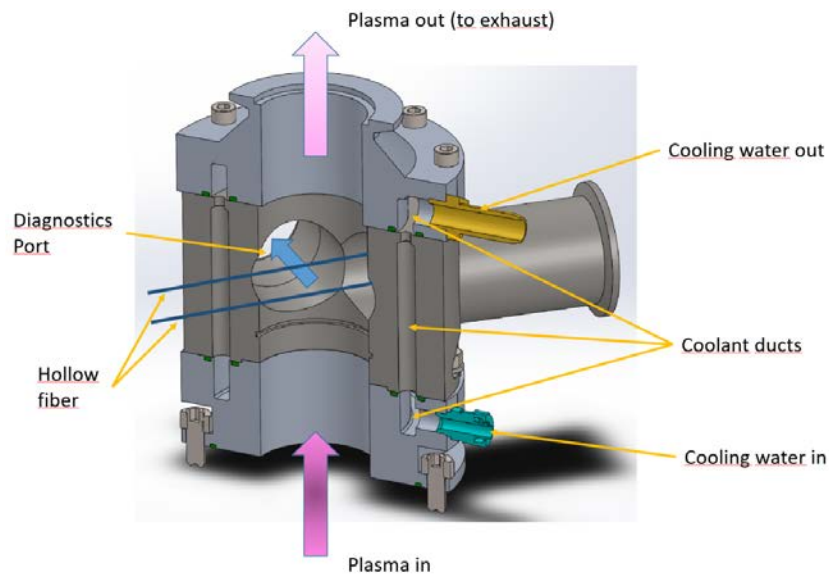


Abbildung 12: Membranhalterung mit Wasserkühlung und Abstandhaltern für den Plasma-Membran-Teststand.

Mit dieser Konstruktion war es zwar möglich, den Plasmabrenner zu zünden, jedoch nur mit einer relativ hohen Mikrowellenleistung (2 kW). Dies führt dann allerdings zu einer extremen Belastung der Membran durch diese Temperaturspitze. Daher wurde ein längeres Zwischenstück zwischen Plasmabrenner und Membranhalterung eingesetzt (Abbildung 13). Durch das Zwischenstück besteht nun keine Gefahr, dass die Hohlfasern beim Zündprozess brechen könnten.

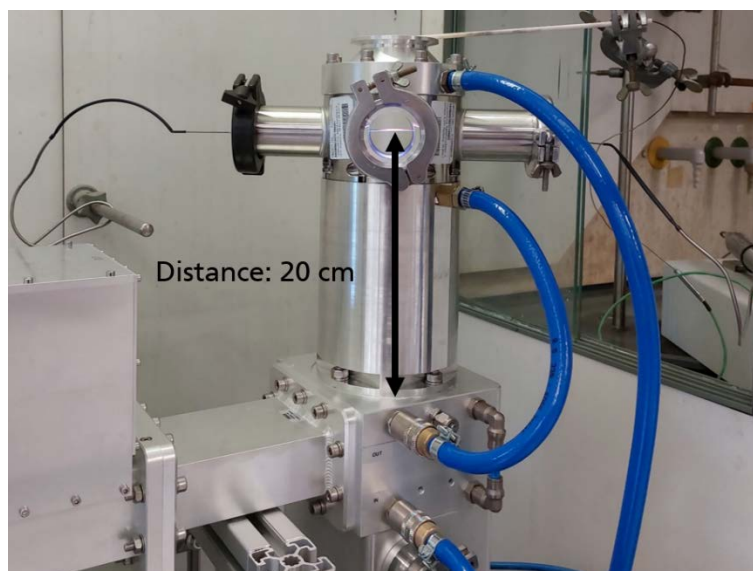


Abbildung 13: Plasma-Membran Teststand mit längerem Zwischenstück

AP 5.4 Membran-Plasma-Versuche

Im AP 5.4 wurden die Membranen aus AP 5.1 im Plasma-Membran-Reaktor aus AP 5.3 getestet. Dabei wurden örtlich aufgelöste Messungen durchgeführt, d.h. der Ort der Messung wurde systematisch variiert und damit auch Temperatur und Plasmaatmosphäre. Dabei wurde jeweils die Temperatur oder die Sauerstoffpermeation gemessen.

Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt noch nicht optimal eingestellten Zündbedingungen wurden die Versuche am Plasmateststand des IGVP durchgeführt. Hierbei war ein Fokus herauszufinden, in welchem Bereich der Sauerstofftransport durch die Membran erfolgt. Daher wurden verschiedene Austauschlängen getestet, indem die LCCF6482 Hohlfasern mit Gold beschichtet und zusätzlich durch ein Al_2O_3 Rohr vor dem Plasma geschützt wurden (Abbildung 14). Durch Variation der Al_2O_3 Rohre konnten unterschiedliche Austauschlängen definiert werden. Die Austauschlänge wurde zwischen 0,5 und 4 cm variiert.

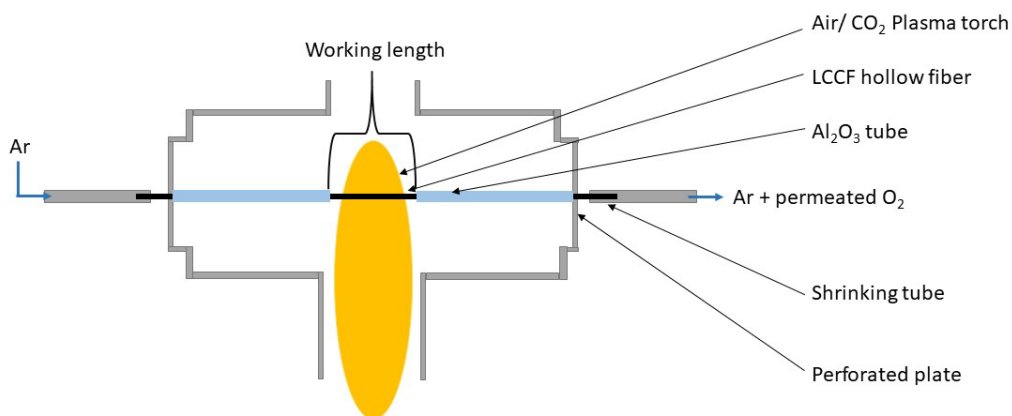


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Plasmamembranreaktors

In Abbildung 15 ist der Einfluss auf die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit unterschiedlicher Austauschlängen bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen dargestellt. Bei einer Austauschlänge von 0,5 cm wird bei einer Mikrowellenleistung von 1 kW eine Sauerstoffpermeation von fast $5 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erreicht. Eine Verringerung der Permeation mit zunehmender Austauschlänge lässt sich bei 0,9 kW und 1 kW deutlich erkennen. Dies kann anhand des Temperaturprofils erklärt werden (Abbildung 16). Hierbei wurde die Temperatur in der Hohlfaser bestimmt, da der Temperaturfühler direkt im Plasma zerstört wird. Man kann deutlich erkennen, dass die Temperatur im Zentrum am höchsten ist und nach wenigen Zentimetern bereits eine deutliche Abnahme der Temperatur zu erkennen ist unabhängig von der Mikrowellenleistung.

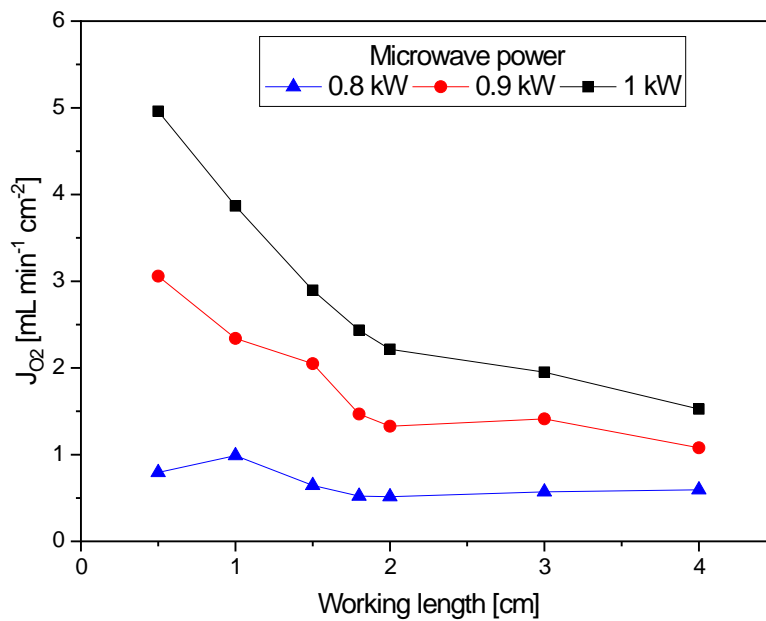


Abbildung 15: Einfluss der Austauschlänge auf die Sauerstoffpermeation in einem CO₂ Plasma bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen.

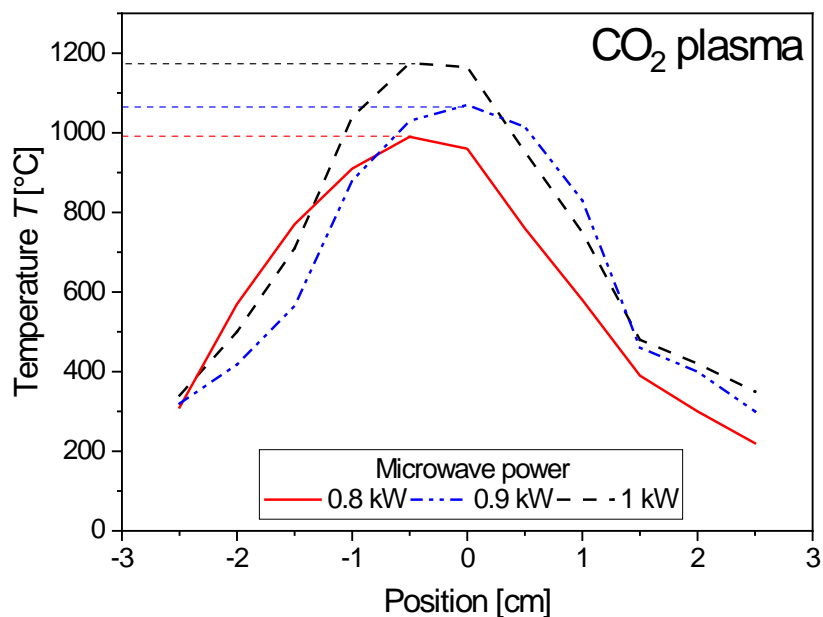


Abbildung 16: Temperaturprofil in einem CO₂ Plasma bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen und einem CO₂ Fluss von 6 slm

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Plasma Teststands am IGB wurden LCCF6455 Hohlfasern auf ihre Sauerstoffpermeation im CO₂ Plasma untersucht. In Abbildung 17 sind die Messergebnisse einer LCCF6455 Hohlfaser in Abhängigkeit der Leistung dargestellt. Der

CO₂ Fluss beträgt 10 slm und der Sweep-Fluss beträgt 140 ml min⁻¹. Es ist eine deutliche Abhängigkeit des Sauerstoffflusses von der Mikrowellenleistung zu erkennen. Bei einer Mikrowellenleistung von 1,3 kW konnte ein Sauerstofffluss von 1,3 ml min⁻¹ erreicht werden.

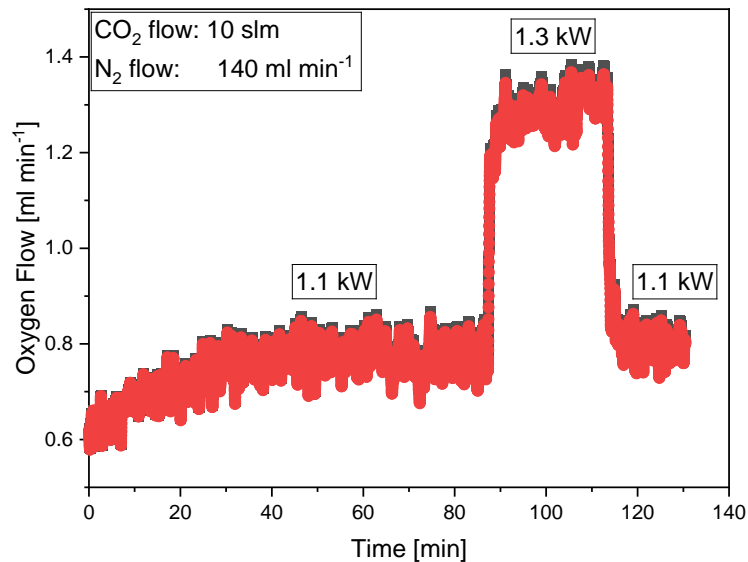


Abbildung 17: Einzelfasermessung im CO₂ Plasma im neuen Teststand am IGB.

AP 6.1 Membranmodule

Für die spätere technische Umsetzung ist es notwendig, mehr Trennfläche im Plasma zu plazieren. Dafür wurden Konzepte für die spannungsarme Integration der Membranen in Modulgehäuse entwickelt. Wichtige Punkte in diesem Arbeitspaket sind:

- Die geometrische Anordnung der Fasern
- Die Grenzfläche zwischen Membran und Reaktorgehäuse.

Um das Ziel ein Membranmodul mit möglichst optimal genutzter Faserlänge zu erreichen, ist es notwendig, dass der Übergang zwischen Modul und Faser ebenfalls höhere Temperaturen (> 500 °C) aushält. Daher wurde daran gearbeitet die Hohlfasern mit einer Silberlotpaste Gas dicht an Edelstahlrohre zu befestigen.

Zunächst wurde der Einfluss unterschiedlicher Spaltbreiten zwischen Edelstahlrohr und LCCF Hohlfaser untersucht (Abbildung 18). Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit Abnahme der Spaltbreite die Dichtigkeit steigt. Bei 0,129 mm wurde eine Dichtigkeit der Lotverbindung bis 5 bar nachgewiesen.



Spalt

0,375 mm

0,308 mm

0,129 mm

Abbildung 18: Einfluss unterschiedlicher Spaltbreiten zwischen LCCF Hohlfaser und Edelstahlrohr auf die Dichtigkeit.

In Abbildung 19 ist ein Temperaturzyklus gezeigt, mit dem die Stabilität und Dichtigkeit der Lötverbindung untersucht wurden. Hierbei wurde 5-mal auf 700 °C geheizt für 10 min gehalten und wieder abgekühlt. Nach 3 und 5 Zyklen wurde die mechanische Stabilität (siehe Tabelle 1) und die Dichtigkeit geprüft. Anhand von Tabelle 1 kann man erkennen, dass die mechanische Stabilität auch nach 5 Zyklen unverändert bleibt. Bei den Dichtigkeitsuntersuchungen war ebenfalls keine Veränderung zu erkennen. Mithilfe dieser Ergebnisse ist es nun möglich die Modullänge erheblich zu verkürzen, da auch im heißen Bereich des Ofens eine stabile Verbindung zwischen Keramik und Edelstahl möglich ist.

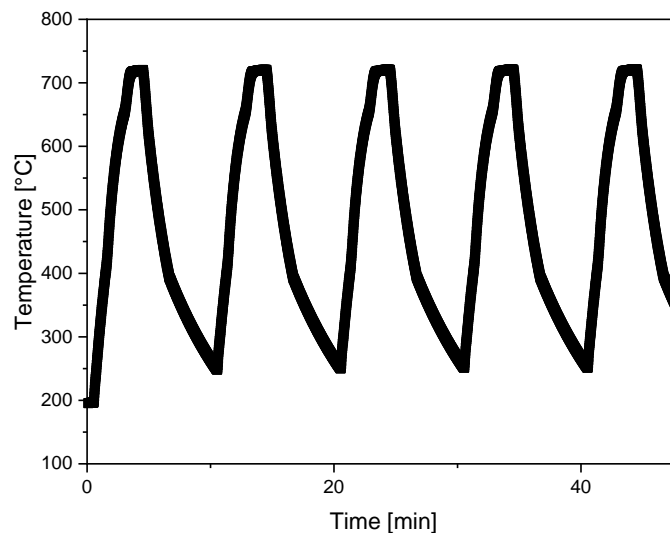


Abbildung 19: Temperaturzyklus um die Stabilität der Lötverbindung zu untersuchen.

Tabelle 1: Einfluss von zyklischer Belastung auf die mechanische Stabilität.

Keramik	Bruchkraft [cN]		
	nach Löten	nach 3 Zyklen	nach 5 Zyklen
LCCF	700	800	700

Im Berichtszeitraum konnten Fasermodule erfolgreich gebaut und im Plasma getestet werden. In Abbildung 20 ist ein Mehrfasermodul dargestellt. Es können bis 31 Fasern gleichzeitig im Plasma getestet werden. In Abbildung 21 ist ein eingebautes Modul zu sehen, sowie die Abdichtungsmethode, sodass kein Gas aus dem System austreten kann. Durch die Konstruktion der Module können viele verschiedene Geometrien im Plasma getestet werden.



Abbildung 20: Mehrfasermodul mit Stützleisten zum Einbau in den Plasma-Membran Reaktor.



Abbildung 21: Eingebautes Modul und Abdichtsystem

Das beschriebene Modulkonzept hat sich insgesamt bewährt und wurde erfolgreich eingesetzt. Es ist flexibel im Hinblick auf die Anzahl und den Abstand der Fasern. Durch den flexiblen Einbau der Fasern werden auch drastische Thermoschocks im Plasma von den Fasern überstanden. Es wurden im Projekt insgesamt 35 Module mit bis zu 27 Fasern

gebaut und im Plasma getestet.

AP 6.2 Membran-Plasma-Versuche

Die Module aus AP6.1 werden im Plasmareaktor auf ihre Temperaturwechselbeständigkeit und die Sauerstoffabtrennung getestet. Ziel ist eine Kohlenmonoxid Fraktion, die nur noch geringe Gehalte an Sauerstoff enthält. Dazu können auch Membranen integriert werden, die in unterschiedlichen Temperaturzonen eingesetzt werden können.

Die hergestellten Module können in unterschiedlichen Anordnungen in die Membranhalterung eingebaut werden. Die verwendeten Möglichkeiten sind in Abbildung 22 dargestellt. Des Weiteren ist noch eine Erläuterung der Lochbezeichnungen dargestellt. Diese Nomenklatur wird nachfolgenden für die Module verwendet.

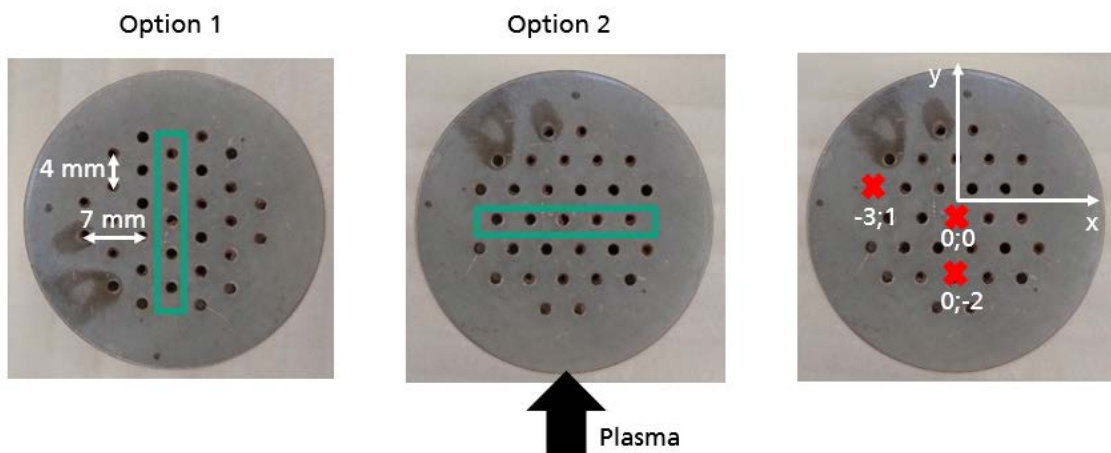


Abbildung 22: Verschiedene Ausrichtungsmöglichkeiten und Erläuterung der Nomenklatur der einzelnen Positionen.

Bei weiteren Versuchen wurde die Anzahl der Fasern deutlich erhöht. In Abbildung 23 ist ein Modul mit 27 Fasern im CO_2 Plasma dargestellt. Man kann sehr gut erkennen, dass sich die Fasern trotz der hohen thermischen Belastung nicht verformen was daran liegt, dass die Fasern durch die Verpottung eine gewisse Flexibilität besitzen.

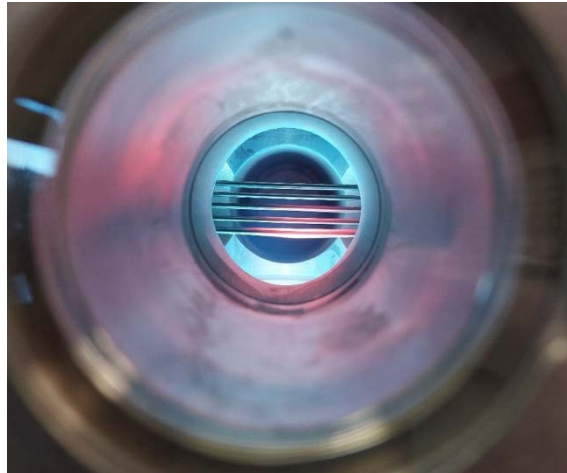


Abbildung 23: 27-Fasermodul im CO₂-Plasmabrenner.

In Abbildung 24 sind die Ergebnisse des Sauerstoffflusses für unterschiedliche Sweepflüsse für unterschiedlichen Mikrowellenleistungen aufgetragen. Bei einem Sweepfluss von 2700 ml min⁻¹ wird der höchste Sauerstofffluss von 16,7 ml min⁻¹ erreicht. Zudem kann man eine deutliche Abhängigkeit des Sauerstoffflusses von der Mikrowellenleistung erkennen.

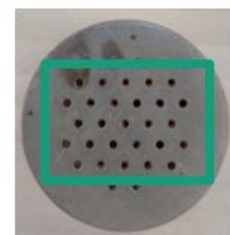
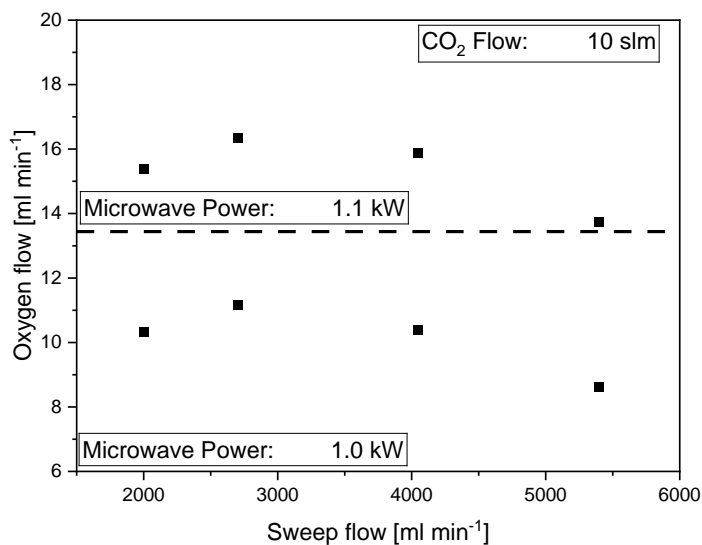


Abbildung 24: Sauerstofffluss eines 27 Fasermodul in Abhängigkeit vom Sweepfluss und der Mikrowellenleistung.

Da der Sauerstofftransport stark von der Temperatur abhängt, wurde diese ebenfalls bestimmt. Die Temperatur wurde in der jeweiligen Faser an der heißesten Stelle bei 1,1 kW und einem CO₂-Fluss von 10 slm gemessen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt. In der höchsten Reihe (X;2) sind die Temperaturen nahezu identisch bei 750 –

760 °C. Mit abnehmender Distanz zum Plasma nimmt die Temperatur stetig zu bis zu einer Temperatur von 1080 °C.

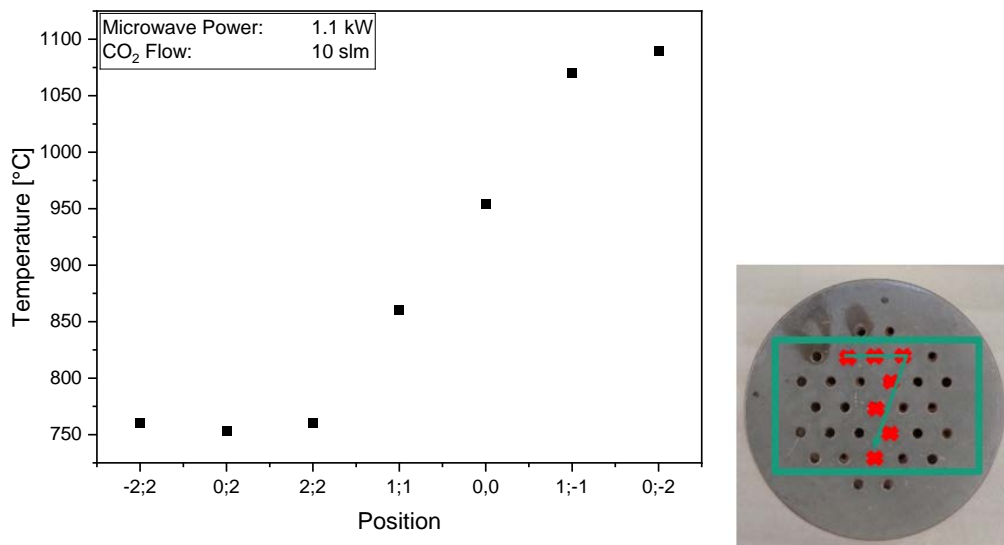


Abbildung 25: Temperaturverteilung im 27 Fasermodul.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass mittlerweile Multifaser-Module in einem Plasma getestet werden können. Durch die Modulkonstruktion ist eine sehr flexible Konfiguration der Fasern im Modul möglich.

Im Plasma gibt es in allen drei Raumrichtungen große Temperaturgradienten. Da die Membranen nur ein begrenztes Temperaturfenster ($\sim 700^{\circ}\text{C}$ - $\sim 1000^{\circ}\text{C}$) besitzen, in dem sie sinnvoll genutzt werden können, ist die Herausforderung den Raum im Plasma möglichst effizient zu nutzen. Dazu ist es notwendig eine möglichst große nutzbare/aktive Fläche der Membranen im Plasma zu erreichen. Dazu wurden drei Strategien verfolgt:

1. Variation der Membrankonfiguration

Es hat sich gezeigt, dass die Erhöhung der Anzahl an Membranen dazu führt, dass sich die Membranen im unteren Bereich überproportional erhitzen und im oberen Bereich abkühlen (Abschirmung der Gasströmung). D.h. was man im unteren Bereich an O_2 -Abtrennung verbessert (durch die höhere Temperatur), verliert man im oberen Bereich durch Abkühlung.

2. Beeinflussung der Plasmaströmung im Bereich der Membranen

Es wurde versucht durch Einbringen von keramischen Formteilen auf Höhe des Moduls, die Strömung des Gases so zu beeinflussen, dass das Membranbündel besser durchströmt wird. Auch diese Maßnahme hat dazu geführt, dass sich die Membranen im unteren Bereich des Moduls sehr stark erhitzen und sich tw. deformieren.

3. Beeinflussung der Plasmaströmung vor den Membranen

In Absprache mit dem Projektpartner IGVP wurde eine Düse zwischen Plasma und

Membranbündel eingebaut: (Abbildung 26)

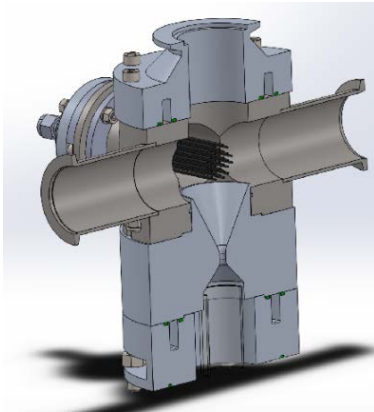


Abbildung 26: Düse zwischen Plasma und Membranen, um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Bereich der Membranen zu erreichen.

Über die eingebrachte Mikrowellenenergie und die Gasströmung kann die Temperatur zwar in einem sinnvollen Bereich eingestellt werden, allerdings haben Messungen gezeigt, dass der Temperaturgradient dadurch nicht signifikant verbessert werden kann.

Hier sollen weitere Simulationen beim Partner IGVP durchgeführt werden, um zu geeigneteren Düsen Geometrien zu kommen.

Gesamtfazit

Es konnten Hohlfasermembranen aus einer ganzen Reihe unterschiedlicher gemischtleitender Materialien hergestellt werden. Wegen der hohen CO₂-Toleranz und der guten Temperaturwechselbeständigkeit haben sich Membranen aus LCCF als besonders vielversprechende Membranen gezeigt. Durch Optimierung der Wandstärke und des Mikrogefüges konnten die mechanische Stabilität und die Permeation signifikant verbessert werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Herstellungsprozess skalierbar ist.

Gemeinsam mit dem IGVP und auch am eigenen Teststand am IGB wurden die Membranen im Plasma getestet. Die prinzipielle Machbarkeit des Ansatzes, also die Abtrennung von Sauerstoff aus einem CO₂-Plasma konnte erfolgreich gezeigt werden. Durch eine verbesserte Messung der Prozessparameter war es möglich nachzuweisen, dass es keinen signifikanten Effekt des Plasmas auf die Sauerstoffpermeation gibt. Im Wesentlichen hängt die Sauerstoffpermeation von der Temperatur an der Position der Membran ab.

Die Integration von Membranen in Mehrfaser-Module wurde erfolgreich umgesetzt. Es konnten bis zu 27 Membranen in ein Modul eingebaut und im Plasma getestet werden. Die Mehrfasermodule waren auch bei drastischen Temperaturwechseln stabil. Aufgrund der steilen Temperaturgradienten im Plasma sind sowohl auf der Plasma- als auch auf der Membranseite weitere Optimierungen notwendig, um mehr Sauerstoff aus dem Plasma extrahieren zu können.

II.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Projektmittel wurden wie ursprünglich geplant eingesetzt.

Der weitaus größte Anteil waren Personalmittel. Diese wurden für die Entwicklung der NexPlas Membranen direkt eingesetzt, sowohl für die wissenschaftliche Koordination, als auch für die labortechnische Umsetzung. Außerdem wurde mit den Mitteln Material bezahlt, das für die labortechnische Umsetzung notwendig war.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Über die komplette Laufzeit des Projektes wurden die Entwicklungen intensiv und kontinuierlich vorangetrieben. Im IGB wurden keramische Pulver charakterisiert und daraus geeignete Spinnmassen hergestellt und charakterisiert. Mit diesen Spinnmassen wurden mittels unterschiedlicher Spindüsen Grünfasern mit verschiedenen Geometrien gesponnen. Es wurden für jedes Material und die unterschiedlichen Geometrien Sinterprogramme getestet, um Gas dichte Hohlfasern herstellen zu können. Die Hohlfasern wurden umfassend charakterisiert (Dichtigkeit, O₂-Permeation, mechanische Festigkeit) und gemeinsam mit dem IGVP und auch nach Inbetriebnahme des IGB eigenen Teststandes wurden die Fasern im Plasma getestet.

Insofern wurden die Projektmittel wie geplant ganz überwiegend für die eigentliche Membranentwicklung verwendet und es wurden damit deutliche Fortschritte im Vergleich zur Ausgangssituation erreicht.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das Projekt NexPlas hat dem IGB auf unterschiedlichen Ebenen wesentliche neue Erkenntnisse gebracht. So konnte gezeigt werden:

- Wie flexibel der Nassspinnprozess für die unterschiedlichsten keramischen Materialien eingesetzt werden kann.
- Dass die keramischen Hohlfasermembranen eine extrem hohe Temperaturwechselbeständigkeit besitzen
- Dass die Membranen auch über längere Zeit, die harschen Bedingungen des Plasmas unbeschadet überstehen.

Die im Projekt erzielten Fortschritte wurden genutzt, um Industriepartner von den Möglichkeiten des NexPlas Ansatzes zu überzeugen. Darüber hinaus gibt es weitere Aktivitäten, um die Sauerstofftrennmembranen unabhängig von einer Anwendung im Plasma für andere Trennprozesse einzusetzen.

II.5. Fortschritt auf dem Gebiet

Nachfolgend sind einige aktuelle Publikationen zu perowskitischen Hohlfasermembranen zu aufgelistet, die bei einer Recherche im August 2024 gefunden wurden:

- Bragina, O. A. and A. P. Nemudry (2023). "Cobalt-free SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-δ} perovskite hollow fiber membranes for oxygen separation." Journal of the European Ceramic Society **43**(8): 3421-3426.
- Bragina, O. A., et al. (2024). "Mo-doped La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-δ} hollow fiber membrane for air separation and methane conversion." Journal of the European Ceramic Society **44**(14): 116684.
- Cherendina, O. V., et al. (2024). "Dual-phase La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} hollow fiber membranes for oxygen separation." Journal of Alloys and Compounds **972**: 172838.
- Geng, G., et al. (2025). "Steam permeation performance of BaCe_{0.7}Fe_{0.1}Sc_{0.2}O_{3-δ} perovskite hollow fiber membrane." Separation and Purification Technology **354**: 128670.
- Yacou, C., et al. (2023). "High oxygen production membranes by Ag catalytic surface modified BSCC perovskite." Separation and Purification Technology **317**: 123829.
- Zhou, Z., et al. (2023). "High CO₂-resistance Ag modified La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.94}O_{3-δ} hollow fiber membrane with a three-layer sandwich structure for oxygen separation." Separation and Purification Technology **317**: 123879.

Diese Veröffentlichungen zeigen, dass die Abtrennung von Sauerstoff mit Perowskitmembranen ein hoch aktuelles Thema ist. Auch werden mittlerweile Ansätze zur CO₂-Spaltung in Membranreaktoren verfolgt. So wird in der folgenden Publikation, das CO₂ in einem Membranreaktor mit Hilfe von Licht gespalten.

- Tan, J., et al. (2024). "Solar-assisted two-stage catalytic membrane reactor for coupling CO₂ splitting with methane oxidation reaction." Green Energy & Environment.

In der Arbeitsgruppe von Wanqin Jin wird die Spaltung von CO₂ in einem DBD Plasma mit anschließender Abtrennung mit einer Membranen untersucht:

- Zheng, Q., et al. (2022). "Coupling of dielectric barrier discharge plasma with oxygen permeable membrane for highly efficient low-temperature permeation." Journal of Membrane Science **641**: 119896.
- Liu, Z., et al. (2023). "Highly effective CO₂ splitting in a plasma-assisted membrane reactor." Journal of Membrane Science **685**: 121981.

Der im Projekt NexPlas umgesetzte Ansatz der Integration in ein Mikrowellenplasma wurde aber in der Literatur bisher nicht beschrieben.

II.6. Veröffentlichungen

Konferenzen

1. International Conference on Resource Chemistry – ICRC – 03/2024 – Alzenau; Vortrag T. Schiestel, "Hollow fiber and membrane module fabrication".

Publikationen

- 1 Antunes, R., et al. (2023). "Proof of Concept for O₂ Removal with Multiple LCCF Membranes Accommodated in the Effluent of a CO₂ Plasma Torch." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 11(44): 15984-15993.
- 2 Buck, F., et al. (2022). "High-flux CO₂-stable oxygen transport hollow fiber membranes through surface engineering." *Journal of the European Ceramic Society* 42(4): 1537-1547.
- 3 Buck, F., et al. (2021). "Permeation improvement of LCCF hollow fiber membranes by spinning and sintering optimization." *Separation and Purification Technology* 259: 118023.

Studentische Abschlussarbeiten

- 1 Sarah Bauer, „Umweltverträgliche Entwicklung von L₆C₄C₅F₅-Hohlfasern für die Sauerstoffabtrennung“ (Bachelorthesis, Hochschule Konstanz)
- 2 Osman Bunjako, „Entwicklung einer asymmetrischen La₆Ca₄Co₈Fe₂-Hohlfasermembran zu Sauerstoffseparation durch Optimierung der porösen Stützstruktur und der gasdichten Trennschicht“, (Masterthesis, Hochschule Reutlingen)

Sonstige Aktivitäten

Das IGB beteiligt sich aktiv am Netzwerk **CHEMampere**. Dies ist eine Forschungsinitiative der Universität Stuttgart, des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR), des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) und des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB), die ein Konzept für die Chemiefabrik der Zukunft erarbeiten will. Dabei ist die Plasmatechnik eine der technologischen Säulen der Initiative.