

# Reaktive Cu-Fe-Al-Mn-Oxidkeramiken für die Sauerstoffseparation aus der Luft

Zusammenfassung der Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Tasch  
aus Küllstedt

Mentorin: Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg

Status des Doktoranden: Intern

Küllstedt, den 27.11.2018

## Problemstellung

1. Die Gase Sauerstoff und Stickstoff werden für eine Vielzahl an technischen, industriellen, biologischen und medizinischen Einsatzzwecken benötigt. So liegen Anwendungsgebiete dieser Gase neben der klassischen metallverarbeitenden und der chemischen Industrie bei Sauerstoff vor allem in der Medizin, Verbrennungs- und Kläranlagenoptimierung sowie der Fischzucht und bei Stickstoff als Schutz- beziehungsweise Inertgas in der Kunststoffindustrie, der Luft- und Raumfahrt sowie dem Brandschutz.
2. Die Bereitstellung der Gase Sauerstoff und Stickstoff wird nahezu ausschließlich durch die Abtrennung aus der Umgebungsluft realisiert, welche aus ca. 78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff und 1 Vol.-% Spurengasen (Ar, CO<sub>2</sub>, Ne, He, ...) besteht. Am Markt etablierte Verfahren der Luftzerlegung sind das LINDE-, das PSA- (pressure swing adsorption/Druckwechseladsorption) oder verschiedene Membran-Verfahren. Hierdurch werden die benötigten Gase entweder direkt vor Ort beim Verbraucher erzeugt (PSA- und Polymer-Membranverfahren: geringe Reinheiten) oder zentral in großen Anlagen hergestellt (LINDE-Verfahren: hohe Reinheiten) und anschließend zum Verbraucher in Form von Flaschen- oder Tankgasen geliefert (Transportkosten).
3. Für kleinere Verbraucher mit hohen Ansprüchen an die Reinheit des benötigten Sauerstoffs beziehungsweise Stickstoffs ergibt sich nur die Möglichkeit, die Gase als kostenintensive Transportgase zentraler Gaseversorger zu beziehen und sich somit in eine Abhängigkeit (Lieferverträge, Flaschen-/Tankmieten, ...) zu diesen zu begeben sowie eine eigene Lagerhaltung für die benötigten Gase (Mehraufwand, Lagerkosten, Platzbedarf) zu betreiben.

## Stand der Wissenschaft und Technik

4. Ein seit langem und immer noch im Fokus der Wissenschaft befindliches Forschungsgebiet ist die Verwendung von perowskitischen Oxidkeramiken für die Sauerstoffseparation.
5. Perowskite besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff – im Rahmen ihrer Phasenbreite – in ihr Kristallgitter einzubauen und wieder abzugeben, ohne eine Strukturänderung zu vollziehen. Diese Eigenschaft soll auf zwei Wegen für die Sauerstoffseparation genutzt werden.
6. Zum einen werden Perowskite in Form von extrem dünnen Keramik-Membranen in einem Hochtemperaturprozess zur Sauerstoffseparation eingesetzt, bei dem Sauerstoff von einer zur anderen Seite dieser hindurchdiffundieren kann. So ist es möglich, einen sauerstoffreichen Gasraum an Sauerstoff zu verarmen, um gleichzeitig einen sauerstoffarmen mit selbigem anzureichern. Hierdurch kann beispielsweise hochreiner Sauerstoff aus der Luft abgetrennt, aber kein sauerstofffreies Inertgas erzeugt werden.
7. Zum anderen werden Perowskitkeramiken versuchsweise als Schüttungen für die regenerative Sauerstoffseparation eingesetzt. Hierbei wird ständig zwischen Ent- und Beladung der Schüttung gewechselt, was bei einer gegenläufigen Prozessführung mehrerer Reaktoren gleichzeitig eine kontinuierliche Sauerstoffseparation ermöglichen soll.
8. Bisherige Versuche, solch eine regenerative Sauerstoffseparation nachhaltig zu betreiben, scheiterten nicht an der Anlagenperipherie, sondern an den verwendeten ineffizienten Materialien, welche mit circa 2 % verhältnismäßig geringe Sauerstoffspeicherkapazitäten erreichen und aufgrund von oft enthaltenen extrem basischen Erdalkalien recht korrosionsanfällig

und somit für viele Anwendungen – beispielsweise in Kontakt mit Abgasen – nicht geeignet sind.

### **Zielsetzung der Arbeit**

9. Ziel dieser Arbeit ist es, keramische Material-Systeme auf Basis chemischer Hochtemperatur-Reaktionen als Reaktive Oxidkeramiken zu entwickeln und diese hinsichtlich eines möglichen Einsatzes für die Sauerstoffseparation in neuartigen Luftzerlegungsanlagen zu untersuchen.
10. Derartige Anlagen sollen in ihrem Prinzip an die regenerative Sauerstoffseparation angelehnt sein und in ihren Reaktoren die Reaktiven Oxidkeramiken als Festbett-Material abwechselnd mit Luft be- und Vakuum oder O<sub>2</sub>-armen Atmosphären entladen.
11. Die Verwendung Reaktiver Oxidkeramiken, welche im Vergleich zu den bisherigen Materialien höhere Sauerstoffaustauschmengen und -raten bei gleichzeitig hoher Lebensdauer und Korrosionsbeständigkeit sowie relativ einfacher Handhabung aufweisen würden, soll ein Schritt in Richtung einer effizienten alternativen Luftzerlegungstechnologie sein.
12. Mit den Reaktiven Oxidkeramiken in einer Luftzerlegungsanlage sollte es im besten Fall möglich sein, in kleinen Anlagen sehr reinen Sauerstoff und zugleich sauerstofffreies Inertgas zu erzeugen sowie eine Sauerstoffan- oder -abreicherung von Luft, Prozess- oder Abgasen zu generieren.
13. Somit besäße eine solche, auf Reaktiven Oxidkeramiken basierende Technologie sehr weit gefächerte Einsatzgebiete und demzufolge ein enormes wirtschaftliches Potential.

### **Eingesetzte Methoden**

14. Die Präparation der verschiedenen Reaktiven Oxidkeramiken erfolgt über ein einfaches Sintern der Ausgangsmischungen in Luft beziehungsweise in Argon, welche aus den pulverförmigen Oxiden von Kupfer, Eisen, Aluminium oder Mangan hergestellt werden.
15. Mithilfe der Simultanen Thermoanalyse werden die Präparations- sowie Ent- und Beladereaktionen hinsichtlich ihres Reaktionsverlaufes, benötigter Reaktionstemperaturen, Sauerstoffaus- und -einbaus sowie Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten untersucht.
16. Effekte, welche in der Thermoanalyse erkannt werden, werden anschließend mithilfe der Röntgendiffraktometrie konkreten Reaktionen oder Strukturänderungen zugeordnet.
17. Zur Untersuchung des sich ausbildenden Gefüges und des Reaktionsverlaufes an der Reaktionsfront wird die Rasterelektronenmikroskopie mit angeschlossener Mikroanalyse angewendet. Diese Methode ermöglicht es, Rückschlüsse auf die ablaufenden Grenzflächenreaktionen zu ziehen.

### **Wesentliche Ergebnisse**

18. Zum Untersuchungsgegenstand werden die oxidkeramischen Systeme Cu-Fe-O, Cu-Al-O und Cu-Mn-O als Hauptsysteme sowie Mischungen aus diesen in der Form Cu-Fe-Al-O, Cu-Mn-Al-O und Cu-Mn-Fe-O als Mischsysteme gemacht.
19. Das Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken gibt vor, dass solch eine poröse Keramik Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und in eine Umgebung niedrigen Sauerstoffpartialdrucks – z.B. in Argon oder Vakuum – wieder abgeben kann.

- Somit kann die Reaktive Oxidkeramik zwei Grenzzustände einnehmen – vollständig beladen und vollständig entladen. Idealisiert soll der beladene Zustand durch die Phasen Spinell ( $\text{CuZ}_2\text{O}_4$ ) und Tenorit ( $\text{CuO}$ ) und der entladene Zustand durch den korrespondierenden Delafossit ( $\text{CuZO}_2$ ) gekennzeichnet sein, wobei nur das Cu-Ion einen Redoxwechsel erfährt.
20. Das aus vorherigen Arbeiten bekannte Mustersystem Cu-Fe-O wird in dieser Arbeit auf einem einfacheren Weg präpariert und es werden die Reaktionsabläufe zur Sauerstoffseparation eingehend untersucht. So zeigt sich, dass zwar beide Phasen Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit prinzipiell als Sauerstoffspeichermaterialien eingesetzt werden könnten, aber nur die Kombination beider die erkannten vorteilhaften Eigenschaften – hohe Sauerstoffspeicherkapazität (5,1 %) bei niedrigeren Reaktionstemperaturen, hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ( $18 \text{ lO}_2/(\text{kg}\cdot\text{min})$ ) und einer klaren Mehrzyklenstabilität – zeigt.
  21. Als weiterer Untersuchungsgegenstand zeigt das Cu-Al-O-System weniger vorteilhafte Eigenschaften für die Sauerstoffseparation. Diese resultieren aus einem unvollständigen Umsatz der Reaktanten während der Beladung – der Kupfer-Aluminium-Delafossit reagiert sehr träge mit Sauerstoff – und einer Korund-Ausscheidung während der Entladung.
  22. Das System Cu-Mn-O zeigt von allen drei Hauptsystemen die am besten zu bewertenden Eigenschaften für die Sauerstoffseparation. So werden hierfür die niedrigsten Temperaturen für die Ent- ( $900^\circ\text{C}$ ) und Beladung ( $450^\circ\text{C}$ ) der Keramik benötigt und zugleich die höchste nutzbare Sauerstoffspeicherkapazität (5,6 %) erreicht. Letzteres resultiert aus einer zusätzlichen  $\text{O}_2$ -Bereitstellung der Keramik durch die Beteiligung der Mangan-Ionen an den Sauerstoffaufnahme- und -abgabereaktionen.
  23. Die Untersuchungen hinsichtlich der Mischung der Hauptsysteme offenbaren völlig neue Erkenntnisse. So ist es möglich, gezielt Eigenschaften der einzelnen Hauptsysteme zu kombinieren oder komplett neue vorteilhaftere Eigenschaften zu erzeugen.
  24. Beispielsweise ist es möglich, die Schmelztemperatur im System Cu-Fe-O durch eine teilweise Substitution des Eisenoxids durch Aluminiumoxid zu erhöhen. Die so erhaltene Kupfer-Eisen-Aluminium-Oxidkeramik macht die guten Sauerstoffseparationseigenschaften des Cu-Fe-O-Systems dadurch auch für höhere Temperaturbereiche – zum Beispiel bei der Integration in hochtemperaturige Verbrennungsprozesse – nutzbar.
  25. Andererseits bewirkt das Vorhandensein von Eisenoxid oder Manganoxid in der Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik, dass die als negative Begleiterscheinung angesehene Korundbildung beziehungsweise -ausscheidung bei der Entladung unterbunden und gleichzeitig wiederum deren Beladbarkeit verbessert wird.
  26. Weiterhin wird durch Aluminiumoxid- oder Eisenoxid-Zugabe die Sauerstoffaufnahme der Kupfer-Mangan-Oxidkeramik in höheren Temperaturbereichen stabilisiert, sodass diese auch noch deutlich über ihrer eigentlichen Beladetemperatur beladen werden kann.
  27. Im Cu-Mn-Fe-O-System werden Sauerstoffaustauschraten von  $20 \text{ lO}_2/(\text{kg}\cdot\text{min})$  erreicht.
  28. Infolge der als wirtschaftlich verwertbar eingeschätzten Ergebnisse wurde ein Patent zur Anmeldung gebracht, welches erteilt und aktuell im PCT-Verfahren zur internationalen Anmeldung befindlich ist.
  29. Die Überführung der Ergebnisse in einen Demonstrator soll derzeit durch ein Industrie-FuE-Projekt geschehen, welches durch die Thüringer Aufbaubank gefördert wird.