

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

Institut für Chemie, Abteilung Verfahrenstechnik

&

Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH)

Fachbereich Maschinenbau / Verfahrenstechnik

Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik (FIF)

**Entwicklung und Untersuchung eines Verfahrens zur
gezielten Beeinflussung der
Verbrennungsluftzusammensetzung zwecks
Reduzierung der Abgasemissionen von Dieselmotoren**

Abschlussbericht über ein Projekt,
gefördert unter dem Az. 17332/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Mai 2004

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	17332/02	Referat	24/0	Fördersumme	149.500,00 €
Antragstitel	Entwicklung und Untersuchung eines Verfahrens zur gezielten Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung zwecks Reduzierung der Abgasemissionen von Dieselmotoren				
Stichworte	Energie, Motor, Verbrennung				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
1 Jahr, 5 Monate	01.08.2002	31.12.2003	1		
Zwischenberichte	16.01.2003	23.04.2003			
Bewilligungsempfänger	GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH Max-Planck-Straße		Tel	04152/872400	
			Fax	04152/87-2444	
			Projektleitung Herr Ohlrogge		
			Bearbeiter Dr. Hofmann, Herr Wind, Herr Pierau		
Kooperationspartner	Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH)				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Verfahrens auf Basis der Membrantrenntechnik zur gezielten Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung von Dieselmotoren, um die Erfüllung zukünftiger Abgasemissionsgrenzwerte ohne Abgasnachbehandlung zu gewährleisten.

Im Vorhaben sollten Membranmodule, mit denen on-board eine Anreicherung der Umgebungsluft mit Sauerstoff und eine Abtrennung von Kohlendioxid aus Abgas erfolgen kann, entwickelt und getestet werden. An die Membranmodule wurde die Forderung gestellt, dass sie bezüglich Masse, Volumen und Leistungsbedarf für einen Einsatz im Fahrzeug geeignet sind.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die praktischen Untersuchungen zur Membranmodulentwicklung gliedern sich in die Schwerpunkte Anreicherung der Ansaugluft mit Sauerstoff und Abtrennung von Kohlendioxid aus Abgas.

Dabei wurde in der ersten Projektphase, ausgehend von zwei gegebenen Membranmaterialien mit definierter Sauerstoff/Stickstoff-Selektivität und Sauerstoffpermeabilität, die Auslegung und Optimierung von Modulen zur Sauerstoffanreicherung (Ziel: Sauerstoffgehalt >24 Vol%, fahrzeugeinsatztauglich bezüglich Masse, Volumen und Leistungsbedarf) sowie die Testung der Module am Motorenprüfstand durchgeführt.

Anschließend sollten in analoger Vorgehensweise die Entwicklung und Testung von Membranmodulen zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Abgas erfolgen. In diesem Arbeitspunkt waren die erhöhten Anforderungen an das Modul aufgrund der realen Abgasbedingungen, z.B. hohe Temperaturen und Abgaszusammensetzung (Gehalt an Partikeln, Wasser, säurebildende Komponenten) zu berücksichtigen.

Im Vorhaben sind die Untersuchungen zur Membranentwicklung, Modulgestaltung und -auslegung am GKSS-Forschungszentrum erfolgt. Die Testung der Module unter realen Bedingungen am Motorenprüfstand wurde am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der HTW Dresden durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen der Membranmodule auf dem Motorenprüfstand umfassten folgendes Programm:

- a) Testung des Sauerstoffanreicherungs-Membranmoduls 1 (O₂-MM1) an Motoren vom Typ 1B30V und 1B20 der Fa. Motorenfabrik Hatz
- b) Testung des Sauerstoffanreicherungsmoduls 2 (O₂-MM2) am Motor 1B20
- c) Untersuchung mit dem Kohlendioxid-Abtrennungsmodul (CO₂-MM) am Motor 1B20
- d) Untersuchungen bei gleichzeitigem Einsatz der Module O₂-MM2 und CO₂-MM am Versuchsträger 1B20

Zu a). Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Verbrennungsluft hat einen direkten Einfluss auf die Emission von Partikeln und Stickoxiden. Ohne Membranmodul betrug der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft 20,4 Vol.-%. Durch Zuschaltung eines Membranmoduls wurde der Sauerstoffgehalt auf 24,8 Vol.-% erhöht. Die Partikelemissionen, gemessen an der Schwärzungszahl nehmen um mehr als 80% ab. Die Stickoxidemission erhöht sich erwartungsgemäß um bis zu 280%.

Zu b). Auf der Basis der ersten Versuche wurde ein zweiter Membranmodul entwickelt, der den Bedingungen des Prüfmotors 1B20 angepasst war. Durch die Zuschaltung des Moduls wurde ein Sauerstoffgehalt von 27 Vol.-% in der Verbrennungsluft erreicht. Je nach Motorbetriebspunkt reduzierte sich die Partikelemission um 50 bis 70%. Die NO_x-Emissionen erhöhten sich bis zu 270%. Die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen reduzierten sich jeweils um ungefähr 25%.

Die Versuche wurden jeweils mit einer konstanten Membranfläche und gleichen Betriebsbedingungen für den Membranmodul durchgeführt. Dies führt zu einer Abnahme der O₂-Konzentration bei höherer Motor-drehzahl und des damit verbundenen erhöhten Verbrennungsluftbedarfs. Aufgrund der begrenzten Versuchszeit konnte nur die Funktion und die Dauerbeständigkeit der Membranmodule getestet werden. Ferner konnte keine Optimierung des Energieverbrauchs für die Sauerstoffanreicherung in Abhängigkeit des Motorbetriebspunktes vorgenommen werden. Der Flächenbedarf und das Gewicht der Membranmodule konnte gegenüber herkömmlichen Apparaten wesentlich verringert werden.

Zu c). Bei diesen Versuchen wurde das Motorabgas über einen Partikelfilter und Kühler dem Membranmodul zugeführt. Das um CO₂ und O₂ angereicherte Permeat wird nach der Vakuumpumpe mit Frischluft vermischt. Je nach Betriebspunkt werden bei dieser Fahrweise die Stickoxidemissionen zwischen 43 und 78% reduziert. Aufgrund des niedrigen Sauerstoffgehalts war aber damit eine Erhöhung der Partikelemissionen, des Kohlenmonoxidgehalts und der Kohlenwasserstoffemissionen verbunden. Insgesamt haben aber die Versuche nicht die erwartete CO₂-Anreicherung gezeigt, die bei der Membranselektivität zu erwarten gewesen wäre. Die Ursache hierfür konnte bei der Auswertung der Versuche nicht geklärt werden. Die Membran zur CO₂-Anreicherung hatte bei Labortests im GKSS-Forschungszentrum eine CO₂/N₂-Selektivität von ca. 16 bei 20°C. Die O₂/N₂-Selektivität betrug 3. Die Versuche am Motorprüfstand zeigten, dass 41 bis 56% des Kohlendioxides aus dem Feed in das Permeat übergehen. Aufgrund der Sauerstoffselektivität ergibt sich auch eine Sauerstoffanreicherung im Permeat. Je nach Betriebspunkt wurden zwischen 45 bis zu 76% des Sauerstoffs aus dem Feed in das Permeat überführt.

Zu d). Bei diesen Versuchen wurde der Sauerstoffgehalt in der Zuluft erhöht und dem Permeatstrom des CO₂-Moduls beigemischt. Bei der Versuchsauswertung zeigte sich, dass die Sauerstoffanreicherung hinsichtlich Partikel- und Kohlenwasserstoffemissionen zu einer Reduzierung führt, die CO₂-Anreicherung nicht ausreicht, um NO_x und CO-Emissionsbildung zu unterdrücken. Im Vergleich zur reinen O₂-Anreicherung wurden zwar reduzierte Werte erreicht, jedoch beträgt die Erhöhung der CO-Werte im Vergleich zum Betrieb ohne Membranmodul 11 bis 24% und die Erhöhung der NO_x-Werte liegt zwischen 87 und 222%.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Hofmann, U.; Velji, A.: Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung zur Minimierung von Schadstoffemissionen aus Verbrennungsmotoren. Chemie Ingenieur Technik 2004, 76, Nr. 4.

Fazit

Die experimentellen Untersuchungen auf dem Motorprüfstand bestätigten die prinzipielle Eignung der verwendeten Membranmodule zur Realisierung einer Verbrennungsluftzusammensetzung, mit der Schadstoffemissionen von Dieselmotoren, insbesondere von Partikeln, Stickoxiden und Kohlenwasserstoffe, reduziert werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Gasrückführung mit CO₂-Anreicherung auch bis zu 40% NO_x mit in das Permeat überführt werden kann. Die Rückführung von NO_x führt zu einer Reduzierung von NO_x im Abgas des Verbrennungsmotors[2].

Neben der Verbesserung der Sauerstoffpermeabilität beider Membranen zur O₂-Anreicherung muss auch die CO₂/N₂-Selektivität im technischen Prozess verbessert werden. Ferner müssen der Energieaufwand für den Membrantrennprozess im Verhältnis zur Motorleistung, sowie Gewicht und Platzbedarf für die Membranmodule optimiert werden.

1	Einleitung	1
2	Sauerstoffanreicherung mit Membranen	7
2.1	Membranauswahl für die Sauerstoffanreicherung	7
2.2	Membranmodul zur Sauerstoffanreicherung	9
3	Kohlendioxidanreicherung mit Membranen	10
3.1	Membrancharakterisierung	11
3.2	Versuche mit einer Druckanstiegsanlage	12
3.3	Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit	17
3.4	Versuche zur Bestimmung der Permeabilitäten im Gasgemisch	19
3.4.1	Versuchsaufbau	19
3.4.2	Versuchsergebnisse	21
4	Modellierung des Gesamtprozesses	26
4.1	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3	27
4.1.1	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für einen Verbrennungsluftstrom von 26 kg/h	31
4.1.2	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für einen Verbrennungsluftstrom von 24 kg/h	40
4.1.3	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für eine größere Vakuumpumpe	42
4.2	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2	47
4.2.1	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2 für einen Verbrennungsluftstrom von 26 kg/h	48
4.2.2	Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2 für einen Verbrennungsluftstrom von 24 kg/h	55
5	Zusammenfassung der Modulauslegung	60
6	Untersuchungen der Membranmodule auf dem Motorenprüfstand	62

6.1	Untersuchungsprogramm	62
6.2	Untersuchungen mit den Sauerstoffanreicherungsmodulen	64
6.2.1	Versuchsaufbau	64
6.2.2	Versuchsergebnisse	68
6.3	Untersuchungen mit dem Kohlendioxidabtrennungsmodul	73
6.3.1	Versuchsaufbau	73
6.3.2	Versuchsergebnisse	74
6.4	Kombination Sauerstoffanreicherungs- und Kohlendioxid-abtrennungsmodul	80
6.4.1	Versuchsaufbau	80
6.4.2	Versuchsergebnisse	81
7	Modulprotokolle und Fehlersuche	84
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	88
9	Literatur	92

1 Einleitung

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer neuartigen Trenntechnologie auf Basis der Membrantrenntechnik für die Ansaugluft und das Abgas von Verbrennungsmotoren zur gezielten Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung. Die Erfüllung zukünftiger Abgasemissionsgrenzwerte (stationäre Anlagen: TA-Luft, Kraftfahrzeuge: EURO IV + EURO V) ohne Abgasnachbehandlung sollte so ermöglicht werden.

Ausgehend von Untersuchungen zur Beeinflussung der Schadstoffemission durch Abgasrückführung (AGR) und durch Variation der Verbrennungsluftzusammensetzung an Dieselmotoren sollte in diesem Projekt durch Membrantrennung ein Gasgemisch für die Verbrennung erzeugt werden, das Anforderungen zur gleichzeitigen Minderung der NO_x - und Partikelemission erfüllt.

Es wurden Membranen und Module zur Sauerstoffanreicherung aus der Umgebungsluft entwickelt, die einen Anstieg der Partikelemissionen unterbinden sollen, wenn gleichzeitig durch ein weiteres Membranmodul Kohlendioxid aus dem Abgas entnommen und der Verbrennungsluft zugeführt wird, was die Stickoxid-Emission drastisch reduzieren kann.

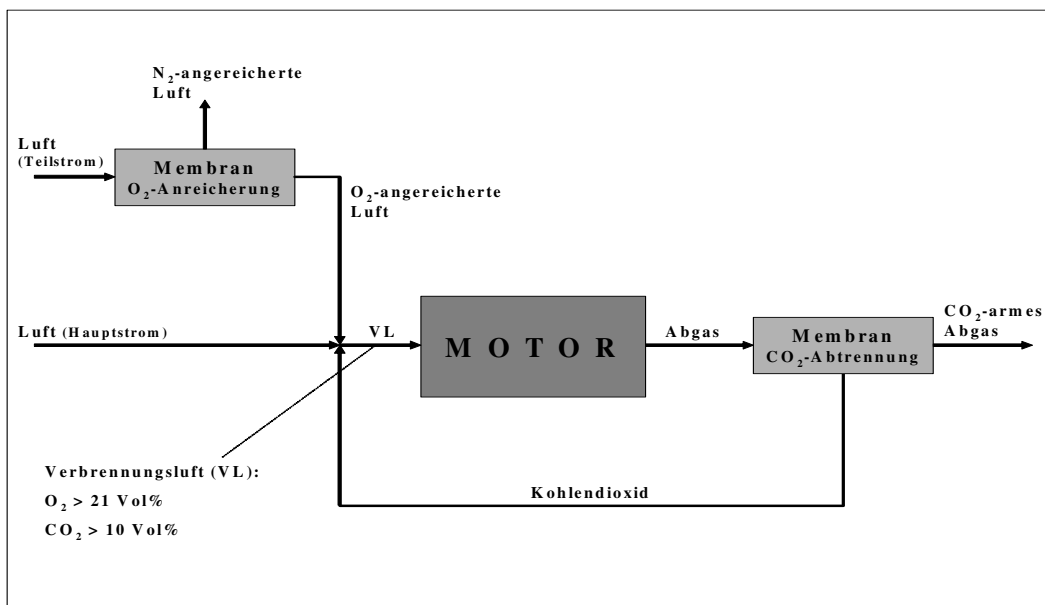


Abb. 1: Membrananordnung

Die Stickoxide und die Partikelemissionen, die überwiegend aus Ruß bestehen, sind die beiden kritischsten Emissionen von Dieselmotoren. Eine Besonderheit ergibt sich daraus, dass sich diese beiden Schadstoffe gegenläufig verhalten, d.h. dass Verbrennungsbedingungen, die sich günstig auf die NO_x -Minderung auswirken, oft die Rußemission und den Kraftstoffverbrauch b_e erhöhen. Man spricht von einer NO_x -Ruß- bzw. NO_x - b_e -Schere (Abb. 2).

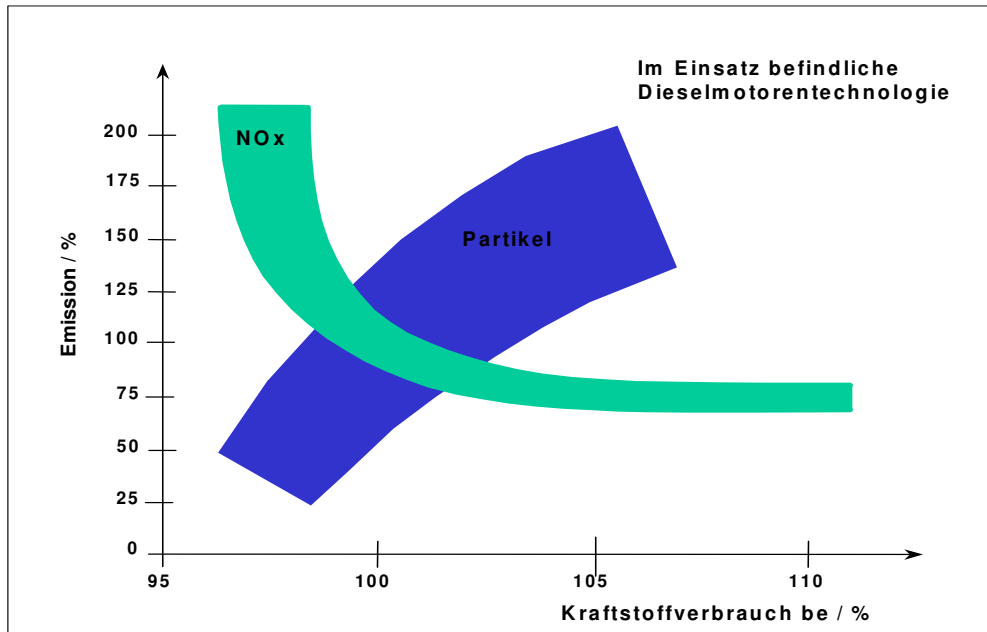


Abb. 2: Zielkonflikt zwischen NO_x -, PM-Emission und Kraftstoffverbrauch

Die in Abb. 1 dargestellte Anordnung soll gleichzeitig beide Schadstoffkomponenten vermindern, wobei die optimale Verbrennungsluftzusammensetzung, die in der Darstellung wiedergegeben ist, in einem DBU-Projekt mit dem Aktenzeichen 17332 ermittelt wurde.

Im Mittelpunkt der Arbeiten der GKSS stand die Entwicklung und Auswahl geeigneter Membranen und Module, wobei hierfür unterstützend Optimierungsrechnungen durch Abbildung des Gesamtprozesses mittels Prozesssimulationssoftware durchgeführt wurden. Für die Tests beim FIF wurden zur O_2 -Anreicherung das neu entwickelte Kompaktmodul eingesetzt. Bei der Untersuchung zur CO_2 -Abgasrückführung wurde das Standart-GS-Modul eingesetzt. Die in dem Vorhaben vorgeschlagenen Untersuchungen zum Einsatz von Membranverfahren zur Sauerstoff- und Kohlendioxidanreicherung müssen sich hinsichtlich Wirkung, Größe, Gewicht und

Energiebedarf mit den etablierten Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden und Partikelemissionen messen.

Zur Minderung der NO_x- und Partikelemission bei Dieselmotoren werden gegenwärtig innermotorische Maßnahmen (z.B. Abgasrückführung, Brennraum- und Luftzuführungsoptimierung, Einspritzverlaufsformung, Aufladung durch Abgasturboladung, Wassereinspritzung), Abgasnachbehandlungssysteme und Kombinationen beider Maßnahmen eingesetzt.

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Verfahrens auf Basis der Membrantrenntechnik zur gezielten Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung, um zukünftige Abgasemissionsgrenzwerte ohne Abgasnachbehandlung zu gewährleisten. Effiziente Abgasnachbehandlungssysteme stellen zur Zeit Partikelfilter und SCR-Katalysatoren (Selective Catalytic Reduction) dar. Die folgende Tabelle stellt wesentliche Merkmale dieser Systeme im Vergleich zu dem im Projekt untersuchten Verfahren gegenüber.

Tab. 1: Vergleich von Verfahren zur Abgasnachbehandlung

	Partikelfilter	SCR-Katalysator	Membrantrennverfahren
Einbauort	Abgasanlage (wenn möglich Integration in Schalldämpfer)	Abgasanlage (Integration in Schalldämpfer)	Abgasstrang (CO ₂ -Modul) und Ansaugluftseite (O ₂ -Modul) Ziel: integriert in Schalldämpfer bzw. Luftfilter
Bauvolumen/ Gewicht	ca. 5 – 15 Liter ¹ ca. 9 – 15 kg ¹	ca. 55 – 70 Liter ² ca. 60 kg ²	CO₂-Modul³: <u>Bauvolumen:</u> 4 – 1,8 Liter/kW Motorleistung <u>Gewicht:</u> 2,7 – 0,5 kg/kW O₂-Modul³: <u>Bauvolumen:</u> 4,7 – 2,8 Liter/kW Motorleistung <u>Gewicht:</u> 2,8 – 0,7 kg/kW Zusätzlicher Bauraum + Gewicht durch Pumpe
Abgasgegen- druckerhöhung	max. 150 mbar	max. 150 mbar	max. 150 mbar
zusätzlich mitzuführende Betriebsstoffe	Abhängig von Regenerations- konzept: Additiv zusätzlicher Tank notwendig	Ammoniak, Harnstofflösung oder ammoniakfrei- setzender Feststoff, zusätzlicher Vorratsbehälter notwenig, zusätzliche	Keine

		Kosten für Reduktionsmittel, problematisches Kälteverhalten bei Harnstofflösung	
zusätzliche Hilfsmittel	Abhängig vom Regenerationskonzept: Brenner, elektrische Heizung ⇒ Kraftstoffmehrverbrauch bis 5 %	Hydrolysekatalysator bei Einsatz von Harnstofflösung bzw. ammoniakhaltigem Feststoff. ⇒ zusätzlicher Energiebedarf für Ammoniakfreisetzung, Dosiereinrichtung für Ammoniak im Katalysator	Vakuumpumpe zur Erzeugung einer Druckdifferenz an Modulen. ⇒ erhöhter Energiebedarf (zur Zeit noch >10 % von Motornennleistung) bei Verwendung der gegenwärtig eingesetzten CO ₂ -Membranmaterialien ist ein Abgaskühler (Kondensatabscheidung) notwendig
Sekundär-emissionen	Additivkomponenten	Ammoniakschlupf, Nebenreaktionen am SCR-Kat., z.B. N ₂ O-Bildung	keine
weitere Probleme	Ascheansammlung im Filter, je nach Additivtyp Filterausbau und Reinigung notwendig (bei Pkw nach ca. 80000 bis 140000 km)	Schwefelgehalt im Kraftstoff < 10 ppm	Reinigung bzw. Austausch der Membran, Zeitintervall noch nicht ermittelt

Beispielhaft werde für ein PKW und ein Nutzfahrzeug das Bauvolumen und Gewicht aktueller Abgasnachbehandlungssysteme dargestellt.

- ¹ Mittelwerte für Pkw (Abhängig vom Abgasvolumenstrom, Basisgrenzwert EURO IV und eingesetzten Materialien)
- ² Mittelwert für Nutzfahrzeug (auf Basis der Grenzwerte EURO IV, abhängig vom Abgasvolumenstrom und Volumen der Hilfsaggregate)
- ³ Werte unter Berücksichtigung der verwendeten Motorleistungen (3,5 kW Versuchsmotor - 330 kW NFZ-Motor)

Beispiel Pkw:

Fa. PSA, Motor DW12TED4/L4 [1]:

4-Takt-Dieselmotor

2,1 l Hubraum

97,5 kW Nennleistung bei 4000 min⁻¹

318 Nm max. Drehmoment bei 2000 min⁻¹

Abgasmassenstrom:

ca. 30 kg/h im Leerlauf (ca. 23 m³_N/h)

ca. 540 kg/h im Nennleistungspunkt (ca. 420 m³_N/h)

Abgasnachbehandlungssystem:

Oxidationskatalysator + Partikelfilter

(System nicht in Schalldämpfergruppe, sondern
zwischen Motor und Schalldämpfer)

Oxidationskatalysator:

Bauvolumen ca. 1,5 l

Gewicht ca. 2,7 kg (mit Gehäuse)

Partikelfilter:

Bauvolumen ca. 4,5 l

Gewicht ca. 8 kg (mit Gehäuse)

Hilfsmittel für Regeneration:

Additivtank 3 l, ca. 3 kg

Dosiereinrichtung

Beispiel Nfz:

Fa. DaimlerChrysler, Motor OM457LA [2]:

12 l Hubraum

330 kW Nennleistung

Abgasmassenstrom:

ca. 190 kg/h im Leerlauf (ca. 147 m³_N/h)

ca. 1800 kg/h im Nennleistungspunkt (ca. 1400 m³_N/h)

Abgasnachbehandlungssystem:

SCR-Katalysator (integriert in Schalldämpferanlage)

SCR-Katalysator:

Bauvolumen ca. 27 l

Gewicht ca. 50 kg

Hilfsaggregate:

Tank für Harnstofflösung ca. 30 l, ca. 30 kg

Dosiereinrichtung

Kraftstoffverbrauch:

Der Kraftstoffmehr- oder minderverbrauch bei der Erfüllung der EURO IV bzw. V-Grenzwerte ist vom Gesamtkonzept abhängig [2].

Beispiel Pkw:

- Abgasrückführung + Partikelfilter:

Mehrverbrauch ca. 2 %

- NO_x-Speicherkatalysator + Partikelfilter:

Mehrverbrauch ca. 7 %

Beispiel Nfz:

- innermotorische Maßnahmen + SCR-Kat.:

Minderverbrauch ca. 6 % (im

Vergleich zu EURO III –Motor)

Die Abschätzung von Bauvolumen und Gewicht beziehen sich auf den aktuellen Kenntnisstand am Beginn des Vorhabens. Reduzierungen sind durch die möglichen Verbesserungen von Membran und Verfahren zu erwarten. Es erscheint sinnvoll, die Technik durch den Einsatz bei stationären Motoren zu erproben und zu optimieren.

2 Sauerstoffanreicherung mit Membranen

2.1 Membranauswahl für die Sauerstoffanreicherung

Die Auswahl eines geeigneten Membranmaterials für die Sauerstoffanreicherung muss unter der Berücksichtigung der gewünschten O_2 -Konzentration als auch der Minimierung der notwendigen Membranfläche erfolgen. Der allgemeine Trend ist jedoch, dass Materialien, die hochdurchlässig sind, geringe Trennleistungen aufweisen und umgekehrt. Dies ist in dem nach dessen Urheber benannten Robeson-Plot (Abb. 3) gut zu erkennen, in dem die Selektivitäten von Sauerstoff zu Stickstoff über die Sauerstoffdurchlässigkeiten für diverse Polymere wiedergegeben ist. Die benutzte Einheit der Permeabilität in diesem Plot ist Barrer, mit der Dimensionierung:

$$cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg) \cdot 10^{-10}$$

und als Menge an permeierendem Gas mal Schichtdicke des Polymers pro Membranfläche, Zeit und treibende Druckdifferenz definiert.

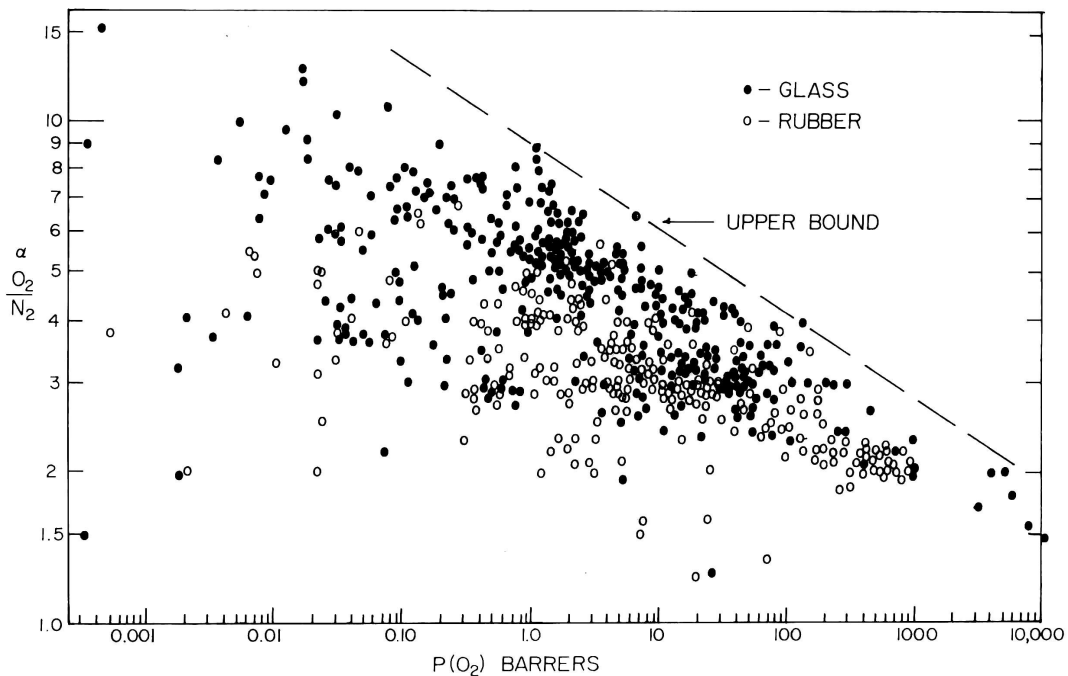


Abb. 3 : Robeson-Plot für O_2/N_2 [3]

Die tatsächlichen Durchlässigkeiten der technischen Membranen sind selbstverständlich maßgeblich auch von der Schichtdicke der Trennschicht abhängig. Hierbei spielt dann die Verarbeitbarkeit des Polymers mit Hinblick auf die Schichtbildung ebenfalls eine entscheidende Rolle.

In der nachfolgenden Darstellung (Abb. 4) ist die O₂/N₂-Selektivität von technisch bei GKSS verfügbaren Membranen über deren O₂-Permeabilität, die in diesem Fall nicht schichtdickennormiert ist, wiedergegeben.

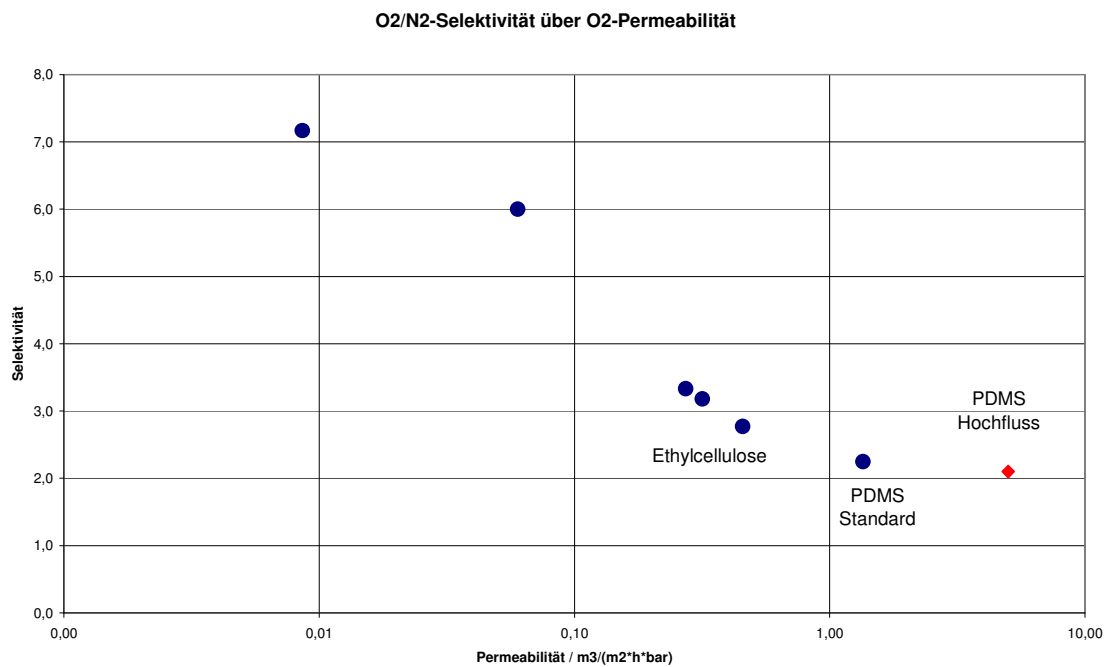


Abb. 4: O₂/N₂-Selektivitäten von GKSS-Membranen

Da die in diesem Projekt Sauerstoffanreicherungen gefordert wurden, die technisch durch alle im obigen Diagramm aufgeführten Membranen zu realisieren sind, lag das Augenmerk vornehmlich auf der Reduzierung der Membranfläche, was durch den Einsatz möglichst hochdurchlässiger Membranen erreichbar ist. Deshalb ist für den Bau der Sauerstoffanreicherungsmodule die Hochfluss-PDMS-Membran ausgewählt worden, die mit einem vernetzten **Polydimethylsiloxan** (PDMS) als Komposit-Flachmembran auf einer hochporösen Trägermembran aus **Polyacrylnitril** (PAN) hergestellt wird. Hohlfasermembranen konnten unter Verwendung des PDMS nicht mit vergleichbaren Flussleistungen hergestellt werden. Die Permeabilitäten der Hohlfasern lagen im Bereich der im Diagramm aufgeführten Standard-PDMS-Membran, wobei auf den logarithmischen Maßstab der Abszisse hinzuweisen ist.

2.2 Membranmodul zur Sauerstoffanreicherung

Das gewählte Modulkonzept für die Sauerstoffanreicherung basiert auf rechteckigen Membrankissen, die aus zwei am Umfang miteinander verschweißten Membranblättern bestehen, zwischen denen zur Permeatabfuhr ein Kunststoffgewebe eingelegt ist. Das Permeat wird über gestanzte Löcher gesammelt und abgeführt. An diesen Löchern sind die einzelnen, übereinander gestapelten Membrankissen mittels O-Ringen gegeneinander gedichtet und werden dort über Zuganker verspannt. Die einzelnen Kissen werden zur Ausbildung eines Strömungskanal durch Kunststoffgitter von 1,5 mm Höhe auf Abstand gehalten.

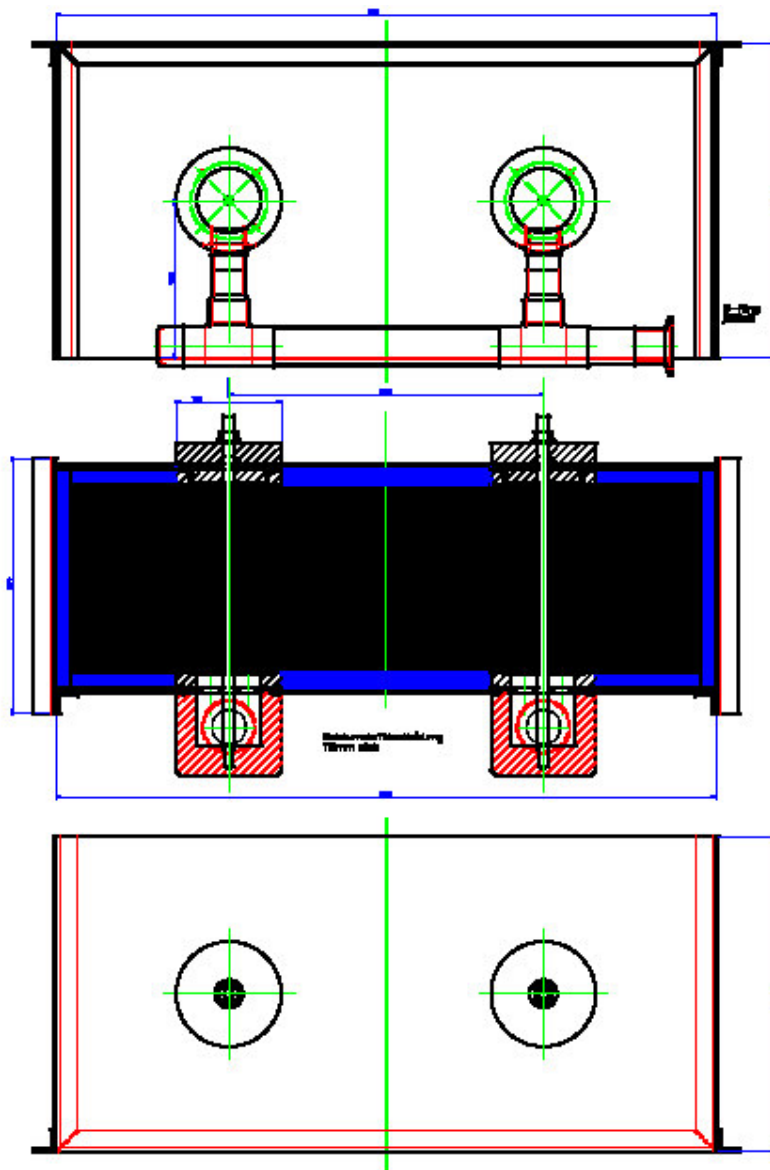


Abb. 5: Zusammenbauzeichnung O₂-Modul

Die Außenmaße der rechteckigen Membrankissen betragen 30 x 60 cm, wobei das einzelne Kissen lediglich eine Höhe von einem Millimeter aufweist. Die Vielzahl der einzelnen Kissen und Abstandsgitter ist in der Zusammenbauzeichnung des Moduls (Abb. 5) nur als schwarze Füllung zu erkennen.

Die Konstruktion ist überwiegend in Aluminium ausgeführt und muss für diese Anwendung auch keine besondere Druckfestigkeit aufweisen. Die Frischluft (Feed) wird dem Modul über ein Gebläse zugeführt und das O₂-angereicherte Produkt (Permeat) mittels Vakuumpumpe abgeführt. Dies ist die energetisch günstigste Betriebsweise, da nur der im Volumen deutlich kleinere Permeatstrom durch die Pumpe verdichtet werden muss. Eine Verdichtung des Feedstroms würde im Vergleich einen deutlich höheren Leistungsbedarf haben, wenn nicht eine Energierückgewinnung auf der hochdruckseitigen Ablaufseite (Retentat) des Moduls mittels Entspannungsmaschine betrieben würde. Dies schließt sich sowohl vom technischen Aufwand als auch vom Gewichts- und Platzbedarf aus.

In Tab. 2 sind die unter Verwendung einer Vakuumpumpe mit 40 m³/h Saugvermögen erzielten Leistungsdaten des ersten Prototypmoduls wiedergegeben.

Tab. 2: Modultest O₂-Modul

Datum:	5.3.2003	Modul:	O2-MM1 / FIF	Membranfläche:	17,8	[m ²]
	Druck abs [bar]	Volumenstrom m ³ N/h	O ₂ Konzentration %	Permeabilität [m ³ N/m ² h bar]		α
Feed	1,01	176,03	20,90	O ₂	N ₂	2,08
Retentat	1,00	155,83	20,20	4,1	2,0	
Permeat	0,508	20,20	26,30			

3 Kohlendioxidanreicherung mit Membranen

Membranpolymere, die zur Kohlendioxidabtrennung von Luftkomponenten geeignet sind, weisen ebenfalls das im obigen Robeson-Plot gezeigte grundsätzliche Verhalten auf, dass die besonders selektiven Polymere geringe Durchlässigkeiten besitzen. Um ein möglichst kompaktes Membranmodul nutzen zu können, ist es vorteilhaft Hochflussmembranen zu nutzen. Genaue Kenntnisse über das Trennverhalten bei erhöhten Temperaturen sind für die Anwendung der Membranen in einem Abgasstrom nötig. Da CO₂ eine deutlich höhere Permeabilität als Luft

aufweist, ist es möglich, dass nicht nur die eigentliche Membrantrennschicht einen Einfluss auf die Anreicherung hat, sondern auch der Widerstand in der porösen Stützstruktur die Permeabilität beeinflussen kann. Große Permeatströme können eventuell in der Stützstruktur zu erhöhten Druckabfällen führen, was eine Verschlechterung des Trennergebnisses zur Folge haben kann. Es wurden deshalb für ausführlichere Untersuchungen nur Membranen mit sehr hohen CO₂-Permeabilitäten herangezogen und wobei ebenfalls Variationen in der Durchlässigkeit der Stützstruktur betrachtet wurden.

3.1 Membrancharakterisierung

Für die weiteren Untersuchungen wurden PDMS und Ethylcellulose (EC) als Trennpolymere berücksichtigt. Die Stützstruktur bestand aus Polyacrylnitril (PAN), wobei hier die Polymer-Konzentration der Ausgangslösung variiert wurde. Höhere PAN-Konzentrationen ergeben geringere Porositäten der Trägerstruktur.

Folgende ausgewählte Membranen wurden auf ihre Verwendbarkeit zur CO₂-Anreicherung näher untersucht:

- Membran 1: 03/31 Membrantyp: PAN 13,4 % mit PDMS Beschichtung
- Membran 2: 03/51 Membrantyp: PAN 10 % mit PDMS Beschichtung
- Membran 3: 03/51 Membrantyp: PAN 10 % mit PDMS und Ethylcellulose-Beschichtung

Hierzu wurden folgende Versuche mit den Membranen durchgeführt:

- Bestimmung der Reingaspermeabilitäten der Membranen mit einer Druckanstiegsanlage
- Untersuchungen der Membranen auf ihre Temperaturbeständigkeit
- Bestimmungen der Permeabilität von CO₂ im Gasgemisch

3.2 Versuche mit einer Druckanstiegsanlage

Mit der Druckanstiegsanlage lassen sich durch ein einfaches Messprinzip die Permeabilitäten von Reingasen für eine Membranprobe bestimmen. Bei dieser Messmethode wird auf der Permeatseite einer Membranprobe ein Vakuum erzeugt und in einem definierten Volumen der Druckanstieg exakt vermessen, nachdem der Membran auf der Feedseite ein Gas mit einem bestimmten Druck zugeführt wurde.

Es wurde für die drei Membrantypen jeweils die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität für die Reingase N_2 , O_2 und CO_2 bestimmt. Außerdem wurden für die Membran 2 und 3 die Wasserpermeabilitäten bestimmt.

Um die Permeabilität bei einer beliebigen Temperatur zu berechnen, werden aus in der Druckanstiegsanlage ermittelten Daten die Reingasparameter für die Temperaturabhängigkeit bestimmt. Hierfür wird der natürliche Logarithmus der Permeabilität gegen $1/T$ [K^{-1}] aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt erhält man die Permeabilität $L_{i,\infty}^0$ für die unendliche Temperatur. Dem Steigungsparameter der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie E_p der Permeation zuordnen. Mit der folgenden Gleichung lässt sich so die Permeabilität für eine beliebige Temperatur bestimmen.

$$\ln L_i^0 = \ln L_{i,\infty}^0 - \left(\frac{E_p}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.1)$$

In den folgenden Diagrammen sind die Permeabilitäten für N_2 , O_2 und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für die untersuchten Membranen dargestellt. Außerdem wurden mit Gleichung 1.1 die Permeabilitäten der einzelnen Komponenten bis 200 °C aus den mittleren Reingasparametern berechnet und als Linie in die Diagramme gezeichnet.

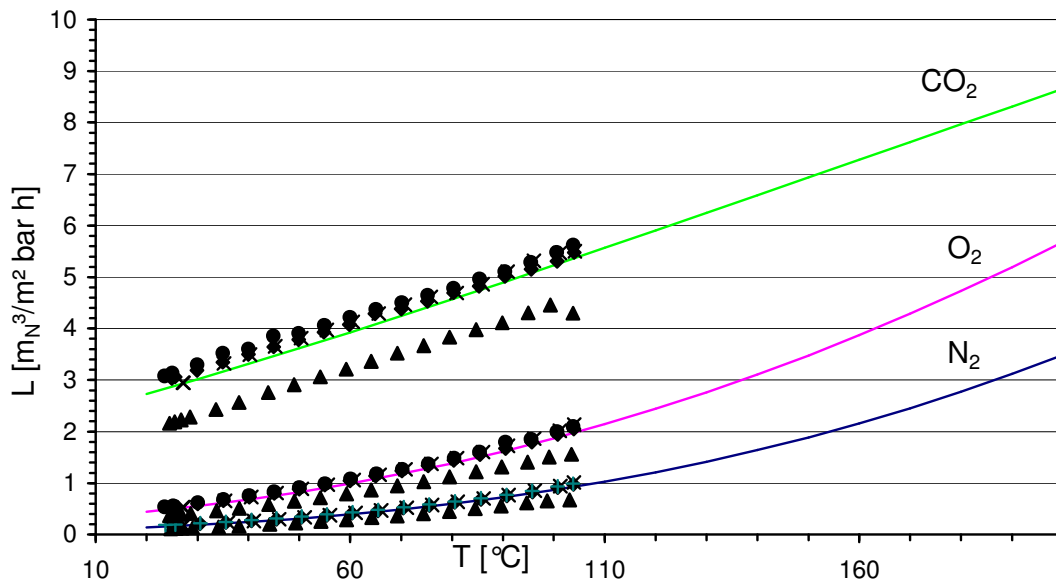


Abb. 6: Reingaspermeabilität der Membran 1 (03/31)

In Abb. 6 ist der Permeabilitätsverlauf der Reingaskomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid für die Membran 1 dargestellt. Es wurden jeweils vier Membranproben mit den einzelnen Gasen gemessen und in das Diagramm als Punkte eingetragen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen wurden zu Mittelwerten zusammengefasst. Mit den Mittelwerten wurde dann die Parameter $L_{i,\infty}^0$ und E_p aus Gleichung 1.1 bestimmt und der Permeabilitätsverlauf bis 200 °C Feedtemperatur berechnet. Die so berechneten Permeabilitäten der einzelnen Gase sind als Linien in allen Diagrammen eingetragen und dienen als Vergleich. Die Selektivität der Membran bezogen auf Stickstoff wird in der nächsten Abbildung gezeigt.

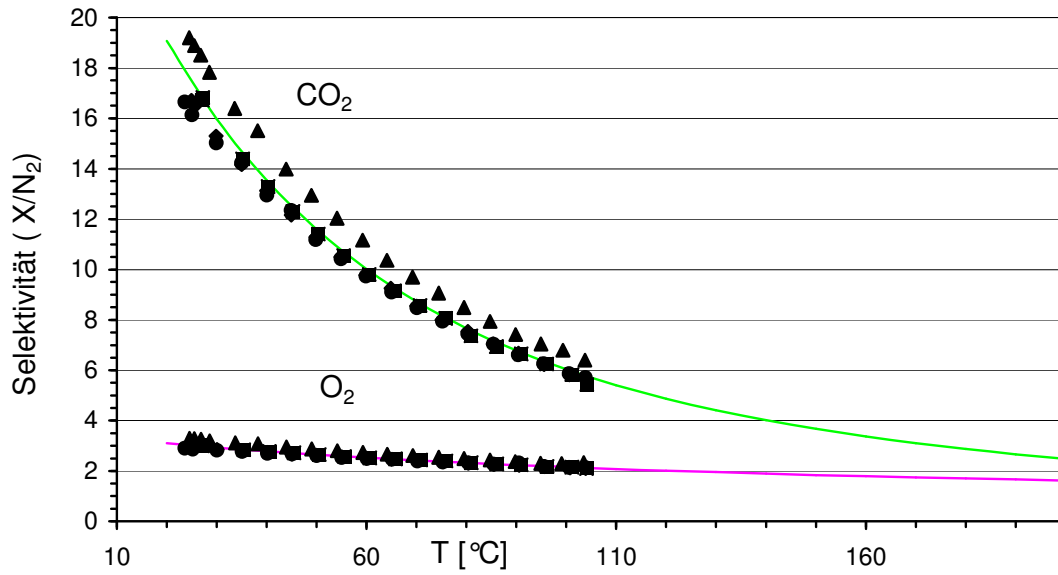


Abb. 7: Selektivität der Membran 1 (03/31) bezogen auf Stickstoff

Für die Membran 2 (03/51 ohne EC) werden die Permeabilität der gemessenen Gase und ihre dazugehörigen Selektivitäten in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt.

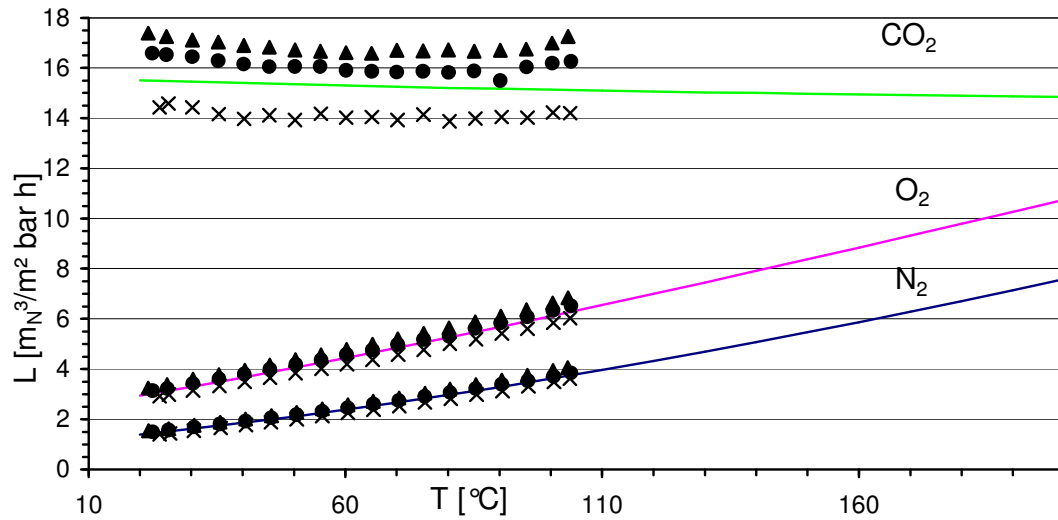


Abb. 8: Reingaspermeabilität der Membran 2 (03/51 ohne EC)

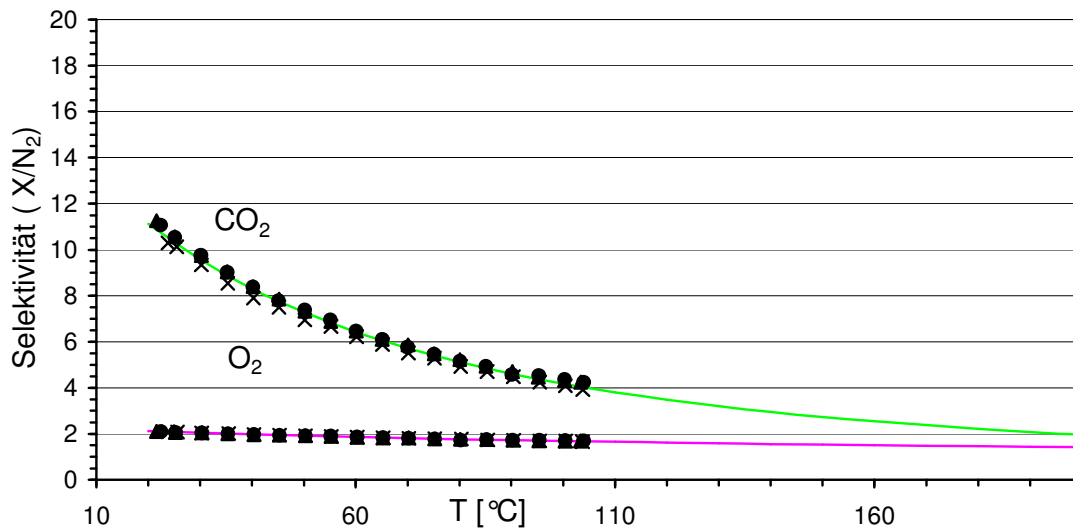


Abb. 9: Selektivität der Membran 2 (03/51 ohne EC) bezogen auf Stickstoff

Zur Bestimmung der Wasserpermeabilität wurde die Messung bei 50 °C durchgeführt. Der Dampfdruck des Wassers und damit die treibende Kraft für die Permeation ist bei geringerer Temperatur für eine genaue Messung zu klein.

Es wurden vier Versuche für die Membran 2 (03/51 ohne EC) durchgeführt und der Mittelwert berechnet:

mittlere Feedtemperatur: 50,4 °C

mittlere Wasserpermeabilität für die Membran 2: 31,16 m_N³/m² bar h

Für die Membran 3 (03/51 mit EC) wurden ebenfalls vier Versuche gemacht und der Mittelwert berechnet:

mittlere Feedtemperatur: 50,1 °C

mittlere Wasserpermeabilität für die Membran 3: 26 m_N³/m² bar h

Die Messergebnisse der Reingasmessungen der Membran 3 (03/51 mit EC) werden in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt.

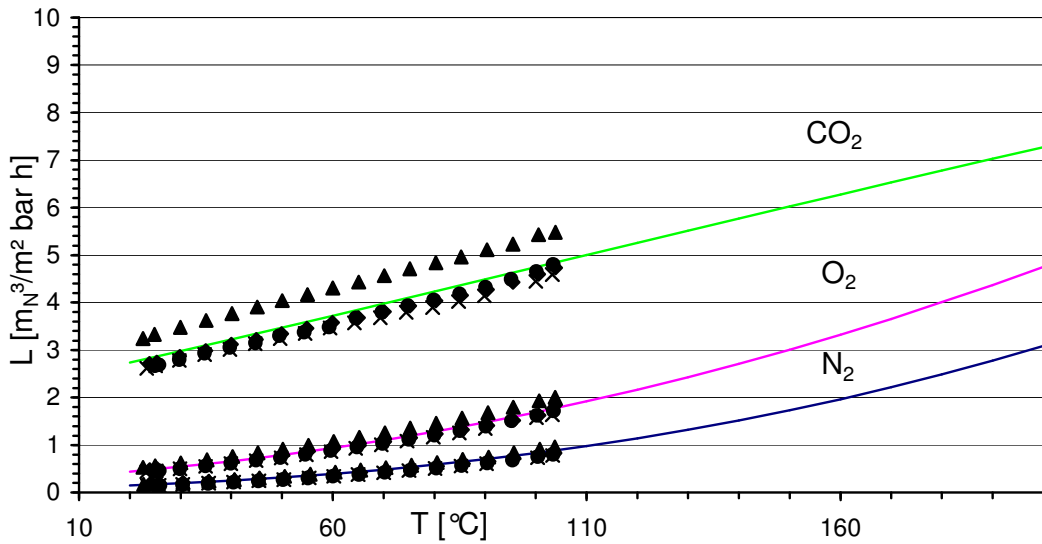


Abb. 10: Reingaspermeabilität der Membran 3 (03/51 mit EC)

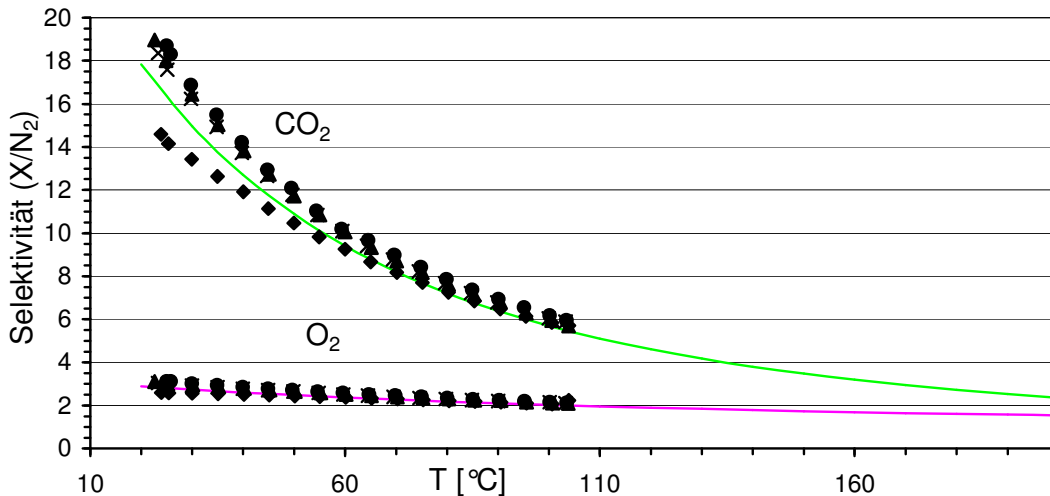


Abb. 11: Selektivität der Membran 3 (03/51 mit EC) bezogen auf Stickstoff

In den Diagrammen ist erkennbar, dass die Membranen sich aufgrund ihrer Permeabilitäten zur Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Gasstrom eignen. Für die Membran 2 (03/51 ohne EC) ist im beobachteten Temperaturbereich eine hohe, nahezu konstante Permeabilitäten für Kohlendioxid gemessen worden (Abb. 8). Für die Permeabilitäten von Sauerstoff und Stickstoff ist dagegen eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennbar. Die Membranen 3 (03/51 mit EC) zeigen für alle gemessenen Stoffe geringere Permeabilitäten, die mit der Temperatur ansteigen (Abb. 10). Dies wird durch die zusätzliche Schicht Ethylcellulose hervorgerufen. Dadurch ist die Membran 3 (03/51 mit EC) dichter und selektiver als die Membran 2.

Wie in Abb. 11 zu sehen, ist die CO_2/N_2 -Selektivität für diese Membran bedeutend höher (50 °C ; $\alpha=10,5$) als bei den Membranen ohne zusätzliche Beschichtung mit Ethylcellulose aus Abb. 9 (50 °C ; $\alpha=6,9$). Für weitergehende Untersuchungen schienen Membran 2 (03/51 ohne EC) und Membran 3 (03/51 mit EC) geeignet.

3.3 Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit

Für die Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit der Membranen wurden jeweils verschiedene Proben der Membran 2 und 3 verwendet. Es wurden zuerst die Permeabilitäten für die Gase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid bei 25 °C in der Druckanstiegsanlage bestimmt, um einen Ausgangswert zu bekommen. In einem Theroschrank wurden die Proben dann unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt. Nach Abkühlung der Proben wurden die Permeabilitäten der Gase erneut bestimmt. Es können so Rückschlüsse auf die Temperaturbeständigkeit gemacht werden.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die Permeabilitäten der Reingase für 25 °C nach Aufbewahrung der Proben im Theroschrank von 50 °C bis 160 °C dargestellt.

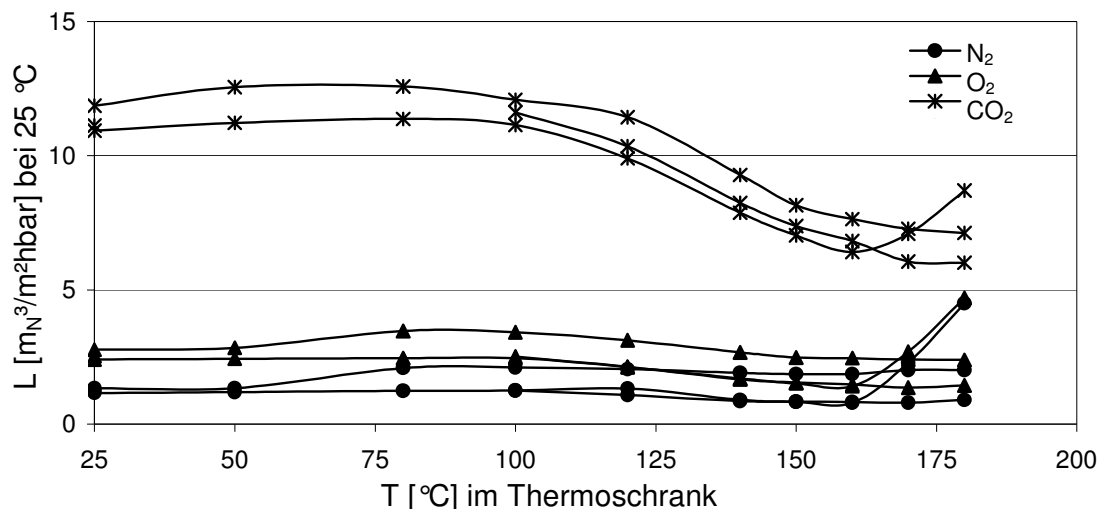


Abb. 12: Darstellung der Reingaspermeabilitäten in Abhängigkeit von der Theroschranktemperatur für die Membran 2

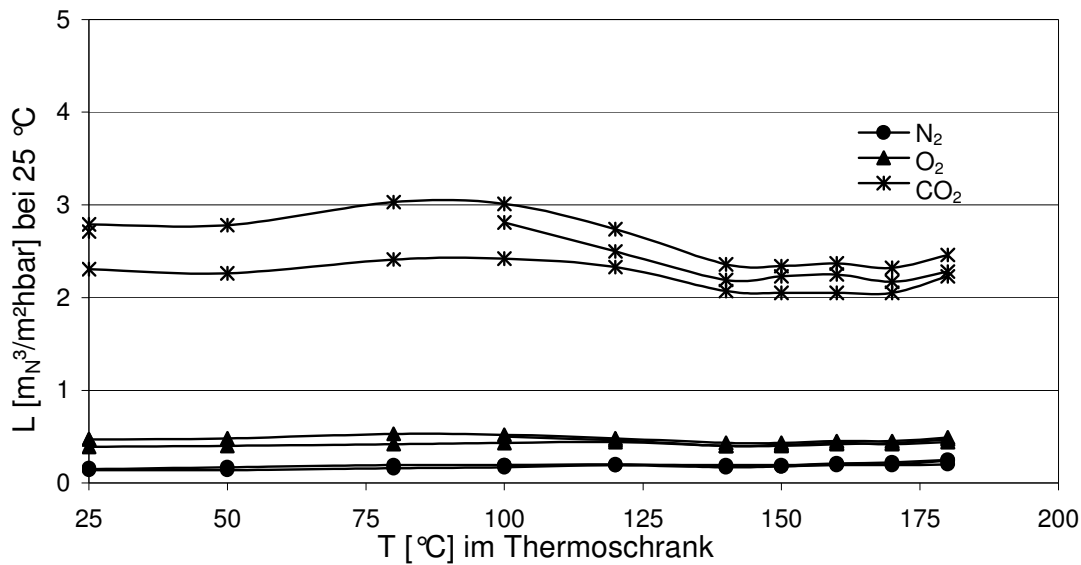


Abb. 13: Darstellung der Reingaspermeabilitäten in Abhängigkeit von der Thermoschranktemperatur für die Membran 3

Obwohl der Thermoschrank evakuiert war, um ähnliche Sauerstoffpartialdrücke wie in einem Motorenabgas zu simulieren, zeigte sich bei allen Membranen eine starke Braunfärbung des Polyacrylnitrils, die von einer teilweisen Oxidation des Polymers stammt. Wie in Abb. 12 zu erkennen ist, zeigt die Membran 2 bis zu einer Temperatur von 125 °C eine relativ konstante Permeabilität für die einzelnen Gase. Danach sinken die Permeabilitäten bei Erhöhung der Thermoschranktemperatur. Besonders stark sinkt die Kohlendioxidpermeabilität von ca. 11 m_N³/m²h bar auf ca. 6 bei einer Thermoschranktemperatur von 180 °C. Dies lässt auf eine Verdichtung des PAN-Polymers durch die hohen Temperaturen schließen, die sich insbesondere bei den schnellen Gasen negativ bemerkbar macht. Der Anstieg der Permeabilität einer Probe ab 150 °C lässt sich dadurch erklären, dass die Probe durch den mehrfachen Einbau in die Testapparatur beschädigt wurde (Abb. 12).

In Abb. 13 sind die Ergebnisse des Temperaturtests für die Membran 3 dargestellt. Hier ist ebenfalls ein Abfall der Permeabilität ab einer Thermoschranktemperatur von ca. 125 °C zu erkennen, der aber im Vergleich zu Abb. 12 nicht so stark ausfällt.

Im Allgemeinen zeigen die beiden Diagramme, dass sich die Permeabilitäten, durch die Temperaturbehandlung der Membran, der Gase Stickstoff und Sauerstoff kaum ändert und für das Gas CO₂ ab ca. 125 °C ein Abfall eintritt.

3.4 Versuche zur Bestimmung der Permeabilitäten im Gasgemisch

3.4.1 Versuchsaufbau

Für weitere Untersuchungen der Membran 2 und 3 wurde ein im Folgenden beschriebener Versuchsstand aufgebaut.

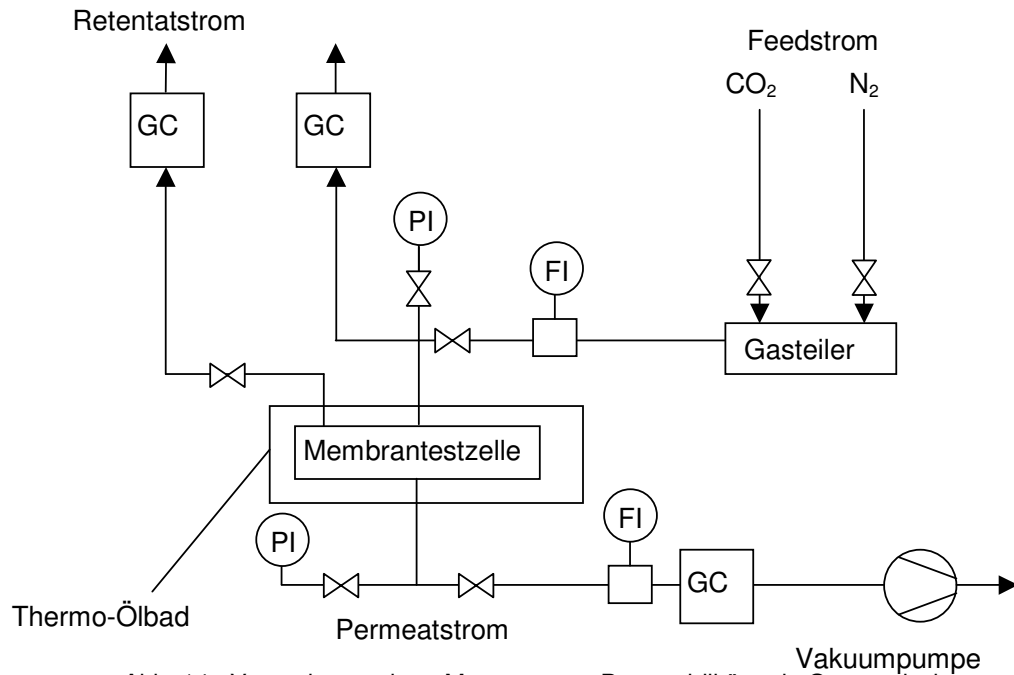


Abb. 14: Versuchsstand zur Messung von Permeabilitäten in Gasgemischen

Im Versuchstand, wie in Abb. 14 dargestellt, wurde eine Membrantestzelle für Membranproben mit einer Fläche von 34,2 cm² eingebaut. Die Membrantestzelle ist zur Temperierung in ein Ölbad getaucht. Das zu messende Gasgemisch wird vorher durch eine Heizschlange ebenfalls auf die Ölbadtemperatur temperiert. Der Feedgasstrom wird aus den Gasen Stickstoff und Kohlendioxid mit Hilfe eines Gasteilers zusammengemischt. Dies gewährleistet eine gleich bleibende Feedgaszusammensetzung. Alle Konzentrationsmessungen wurden mit Hilfe eines Gaschromatographens (GC) vorgenommen. Da die Chromatographiesäule Stickstoff und Sauerstoff nicht trennen kann, wurde mit einem Sauerstoffanalysator das eventuelle Eindringen von Sauerstoff kontrolliert. Nach der Temperierung des Feedstromes überströmt dieser die Membran in der Testzelle und wird als Retentatstrom, nach der Konzentrationsmessung im GC, verworfen.

Unter Annahme einer völligen Durchmischung ist die so gemessene Kohlendioxidkonzentration des Retentats der Konzentration an der Membranoberfläche gleichzusetzen. Das Permeat wird durch eine Vakuumpumpe abgezogen und nach der Konzentrationsbestimmung ebenfalls verworfen.

Folgende Messgrößen wurden in den Versuchen aufgenommen:

- Feed- und Permeatdruck
- feed- und permeatseitiger Volumenstrom
- Feedgastemperatur
- CO₂- und N₂-Konzentrationen im Feed-, Retentat- und Permeatstrom

Mit Hilfe der folgenden Gleichung lässt sich die Permeabilität für Stickstoff und Kohlendioxid mit x als Molenbruch bestimmen:

$$L_i = \frac{\dot{V}_P \cdot x_{P,i}}{A_{\text{Mem}} \cdot (p_F x_{F,i} - p_P x_{P,i})} \quad (1.2)$$

3.4.2 Versuchsergebnisse

Es wurden folgende Versuchsbedingungen festgelegt:

- Feedvolumenstrom $\approx 3,7$ l/min
- Feeddruck $\approx 1,3$ bar
- Permeatdruck $\approx 0,2$ bar
- Feedgastemperaturen: 50, 80, 110, 140 °C

Die CO₂-Konzentration im Feedstrom wurde auf ca. 14 % eingestellt.

Jeweils mehrere Proben der Membranen 2 (03/51 ohne EC) und 3 (03/51 mit EC) sind vermessen worden, um eventuelle Unterschiede in der Permeabilität durch die Membranherstellung festzustellen. Im Anschluss wurden für eine Probe der Membran 3 die Überströmungsgeschwindigkeit und die CO₂-Konzentration variiert. Hierbei wurde die Feedtemperatur konstant auf 45 °C gehalten. Dadurch kann der Einfluß der Überströmungsgeschwindigkeit und der Konzentrationsänderung abgeschätzt werden.

In den folgenden Diagrammen sind die ermittelten Permeabilitäten und die Selektivität von N₂ und CO₂ über die Feedtemperatur aufgetragen.

Um einen direkten Vergleich zu den in der Druckanstiegsanlage ermittelten Werten zu bekommen, ist die mit Gleichung 1.1 berechnete Permeabilität bzw. Selektivität der Komponenten bis 200 °C als Linie in die Diagramme eingetragen.

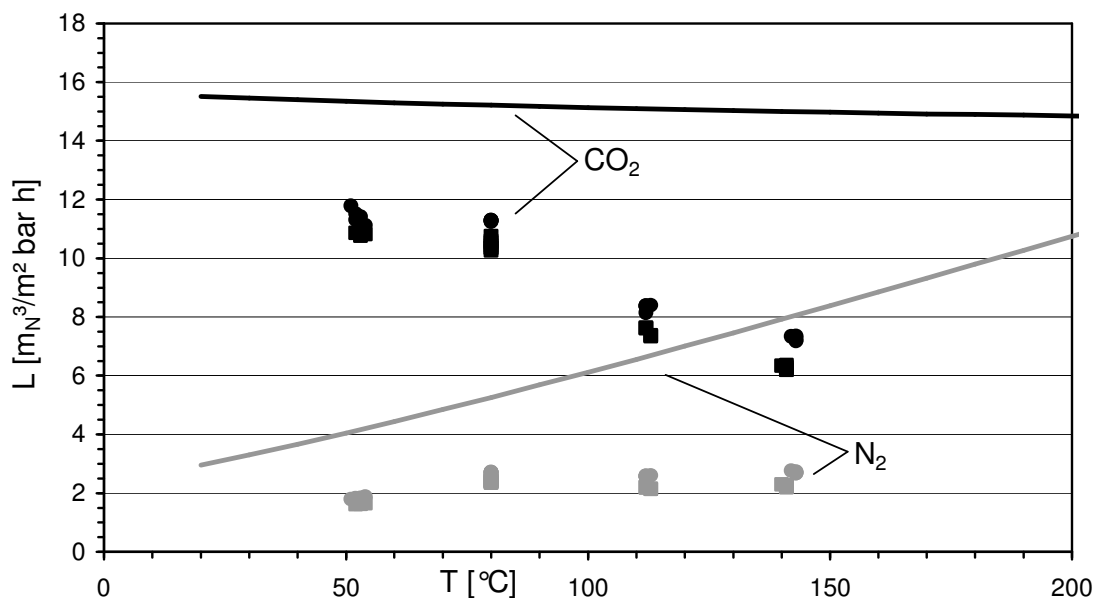


Abb. 15: gemessene Permeabilität von CO₂ und N₂ der Membran 2 (03/51 ohne EC) im Gasgemisch

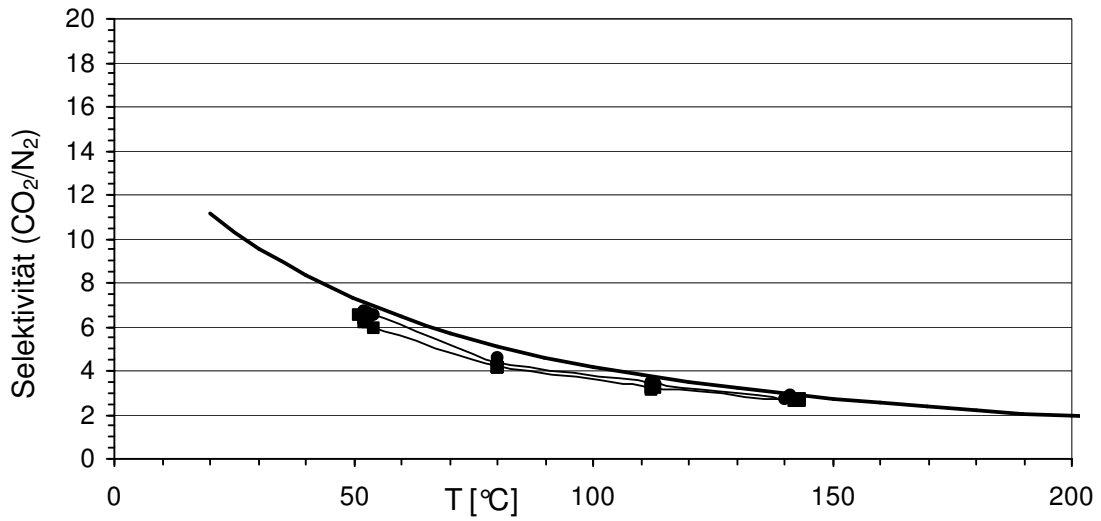


Abb. 16: Selektivität der Membran 2 (03/51 ohne EC) von CO₂/N₂ im Gasmisch

Für die Membran 3 (03/51 mit EC) sind die Ergebnisse in den Abb. 17 und Abb. 18 dargestellt.

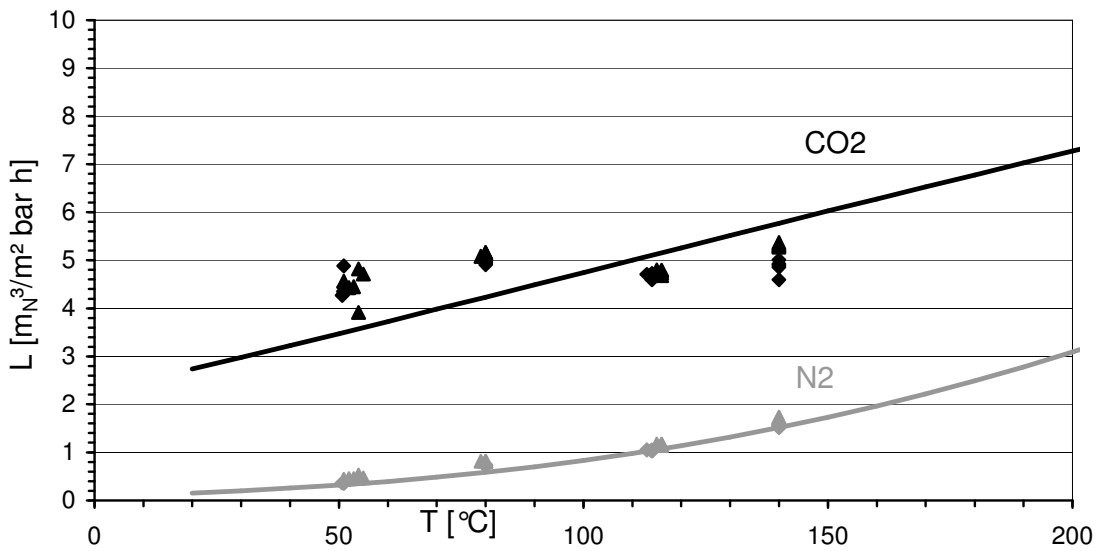


Abb. 17: gemessene Permeabilität von CO₂ und N₂ der Membran 3 (03/51 mit EC) im Gasmisch

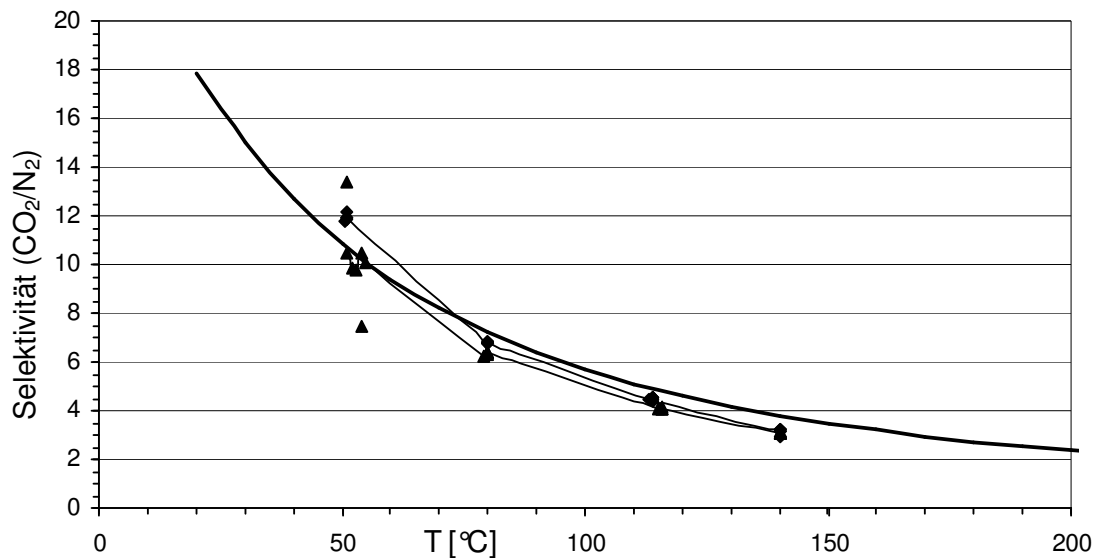


Abb. 18: Selektivität der Membran 3 (03/51 mit EC) von CO₂/N₂ im Gasgemisch

Für die Membran 2 (03/51 ohne EC) ist in der Abb. 15 eine deutliche Abweichung der Permeabilitäten, für N₂ und CO₂ im Gasgemisch im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Einzelgasen aus der Druckanstiegsanlage, zu erkennen. Der Verlauf den beide Komponenten nehmen ist zwar derselbe wie in der Druckanstiegsanlage, aber die Beträge für die Permeabilitäten sind in den Gemischmessungen erheblich niedriger. Für die Selektivitäten in Abb. 16 ergeben sich für das Gasgemisch fast dieselben Werte wie in der Druckanstiegsanlage. Durch das enge Zusammenliegen der Messpunkte in den Abb. 15 und Abb. 16 kann von einer gleichmäßigen Qualität der Membran ausgegangen werden. Dies wird auch durch die Messungen in der Druckanstiegsanlage bestätigt.

Für die Membran 3 (03/51 mit EC) (Abb. 17) liegen die im Gasgemisch ermittelten Permeabilitäten recht nah an den in der Druckanstiegsanlage gemessenen Daten. Für die Komponente Stickstoff ergeben sich für beide Proben sogar dieselben Werte, wie in der Druckanstiegsanlage gemessen. Bei der Kohlendioxidmessung lässt sich dagegen kein so ausgeprägter Anstieg der Permeabilität mit der Temperatur nachweisen wie in der Druckanstiegsanlage. Dieses Verhalten kann durch eine zu geringe Überströmungsgeschwindigkeit bei den hohen Temperaturen hervorgerufen worden sein, die durch Ausbildung einer Grenzschicht an der Membran den Stofftransport zur Membran behindert. Für die Selektivität in Abb. 18 ergibt sich

ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Messwerte aus dem Gasgemisch mit denen aus der Druckanstiegsanlage.

Aufgrund der geringen Stickstoffpermeabilitäten erreicht Membran 3 fast doppelt so hohe Selektivitäten wie Membran 2. Dies ist auf die zusätzliche Beschichtung mit Ethylcellulose (EC) zurückzuführen. Die Membran 3 (03/51 mit EC) scheint für die Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Gasstrom sehr gut geeignet obwohl die Permeabilität der Membran 2 nicht erreicht wird.

Die Einflüsse der Konzentrationsänderung und der Überströmungsgeschwindigkeit auf die Permeabilität werden in der folgenden Abb. 19 dargestellt.

Die ausgefüllten Punkte in Abb. 19 sind die mittleren Permeabilitäten der Versuche, wie sie in Abb. 17 dargestellt sind.

Anhand der unausgefüllten Punkte in Abb. 19 lässt sich erkennen, dass die Änderung der Konzentration und Überströmungsgeschwindigkeit auf die Stickstoffpermeabilität keine Auswirkungen hat.

Für die Kohlendioxidpermeabilität lässt sich dagegen eine geringe Änderung feststellen, die aber stärker von der CO_2 -Konzentration abhängig ist, als von der Überströmungsgeschwindigkeit. Die Kohlendioxidpermeabilität, die aus dem Gasgemisch berechnet wurde, hat wie Abb. 17 zeigte nicht denselben Verlauf wie die in der Druckanstiegsanlage bestimmten. Die auftretenden Abweichungen liegen durch die veränderten CO_2 -Konzentrationen bzw. Überströmungsgeschwindigkeiten im Rahmen der Messungenauigkeiten.

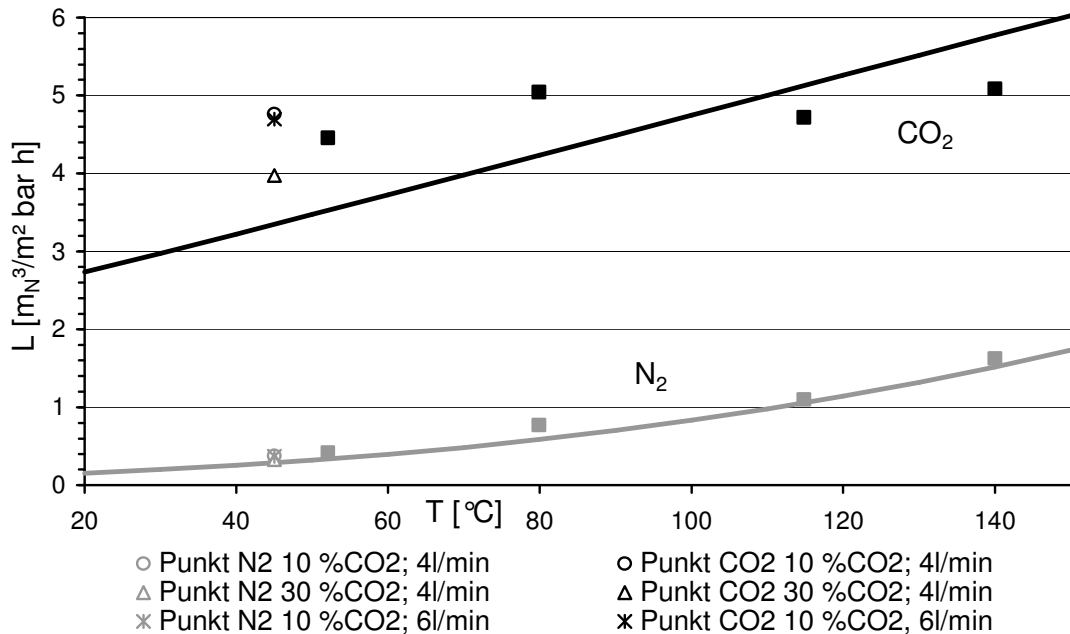


Abb. 19: Permeabilität der Membran 3 (03/51 mit EC) von CO₂ und N₂ im Gasmisch für verschiedene Geschwindigkeiten und Konzentrationen

Als Fazit ist zu erkennen:

Membran 3 (03/51 mit EC) besitzt:

- eine hohe Selektivität für CO₂
- geringe Permeabilitäten für die anderen untersuchten Gase
- gute Übereinstimmung der Permeabilitäten aus den Gasmischmessungen mit den Reingaspermeabilitäten für Stickstoff
- ausreichende Übereinstimmung der Permeabilitäten der Gasmischmessungen mit den Reingaspermeabilitäten für Kohlendioxid

Membran 2 (03/51 ohne EC) besitzt:

- eine hohe Permeabilität für CO₂
- aber eine zu geringere Selektivität für CO₂ verglichen mit der Membran 3

→ Für den Bau eines CO₂-Anreicherungsmoduls ist die Membran 3 nach den bisherigen Versuchen besser geeignet als Membran 2. Durch die im Anschluss beschriebene Modellierung des Gesamtprozesses, wird diese Aussage bestätigt.

4 Modellierung des Gesamtprozesses

Um die einzelnen benötigten Modulflächen für die Anlage auslegen zu können, wurde mit Hilfe des Prozesssimulationsprogramms Aspen Plus[®] der Gesamtprozess simuliert [4]. Dieser Prozesssimulator erlaubt die Abbildung komplexer Prozesstopologien, wie z.B. Rückführungen von Stoffströmen. Es wurde hierfür der in Abb. 20 dargestellte Aufbau gewählt.

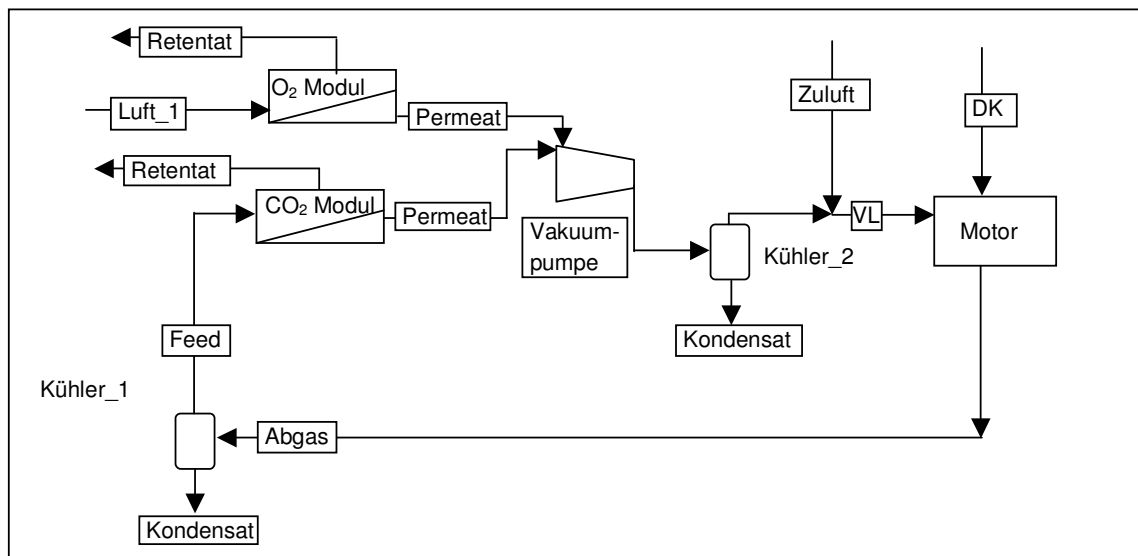


Abb. 20: Fließbild der Simulationsanlage

Folgende Festlegungen und Anforderungen lagen der Simulation zugrunde::

- Basis des Verbrennungsluftmassenstroms: 26 kg/h
- O₂-Konzentration in der Verbrennungsluft: > 21 Vol%
- CO₂-Konzentration in der Verbrennungsluft: > 10 Vol%
- Betriebsstrom der Vakuumpumpe: 40 m³/h

Wie in Abb. 20 zu erkennen, wird nicht die komplette Verbrennungsluftmenge (VL) durch die Membranmodule bereitgestellt. Da die für die Versuche genutzte Vakuumpumpe ein Saugvermögen von maximal 40 m³/h besitzt, ist es schwierig, die geforderten Konzentrationen von Sauerstoff ($y = 0,21$) und Kohlendioxid ($y = 0,1$) bei gleichzeitigem Betrieb von zwei Membranmodulen zu erreichen. Hierfür würde eine Vakuumpumpe mit größerem Ansaugvolumenstrom benötigt. Unter diesen Voraussetzungen, wäre es dann auch möglich, die gesamte Verbrennungsluft mit Membranen aufzubereiten. In den folgenden Unterkapiteln wird der Einsatz von 2 Membrantypen zur CO₂-Anreicherung und des O₂-Anreicherungsmoduls unter verschiedenen Voraussetzungen diskutiert.

4.1 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3

Die Zusammensetzung der Feedstroms, welcher auf das CO₂-Modul gegeben wird, ist von der Zusammensetzung des Verbrennungsluftstroms (VL) abhängig. Durch Veränderungen der Membranflächen und des Zuluftanteils ändern sich auch die Abgaszusammensetzung und damit die Feedzusammensetzung für das CO₂-Modul. In den folgenden Diagrammen werden die maximal erreichbaren Konzentrationen an CO₂ und O₂ im Permeat, ohne Zulufteinspeisung und in Abhängigkeit von verschiedenen Membranflächen und Permeatdrücken, für die Membran 3 (03/51 mit EC) gezeigt. Außerdem sind die aus der Kreislaufführung der Gase resultierenden feedseitigen CO₂- und O₂-Konzentrationen eingetragen, um die Anreicherungen besser darstellen zu können. Alle Berechnungen beruhen auf dem Einsatz einer Vakuumpumpe mit einem Saugvolumen von 40 m³/h.

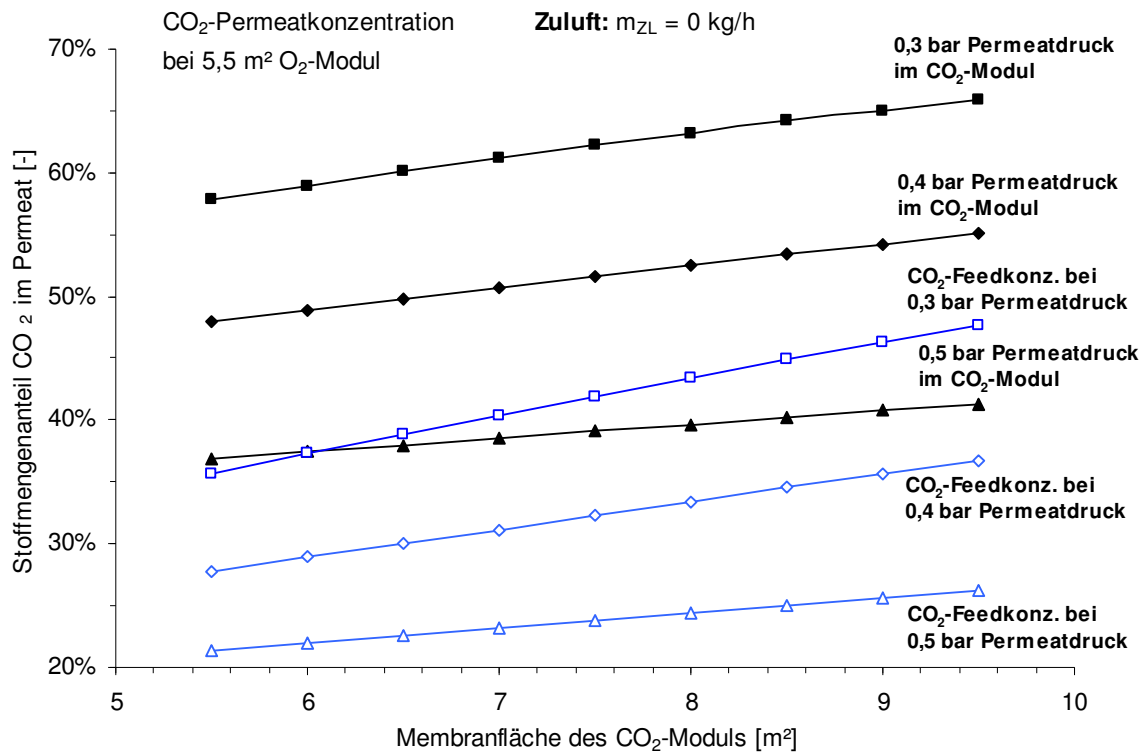


Abb. 21: Darstellung der erreichbaren CO₂-Permeatkonzentration für Membran 3 in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck, **ohne Zuluft einspeisung**

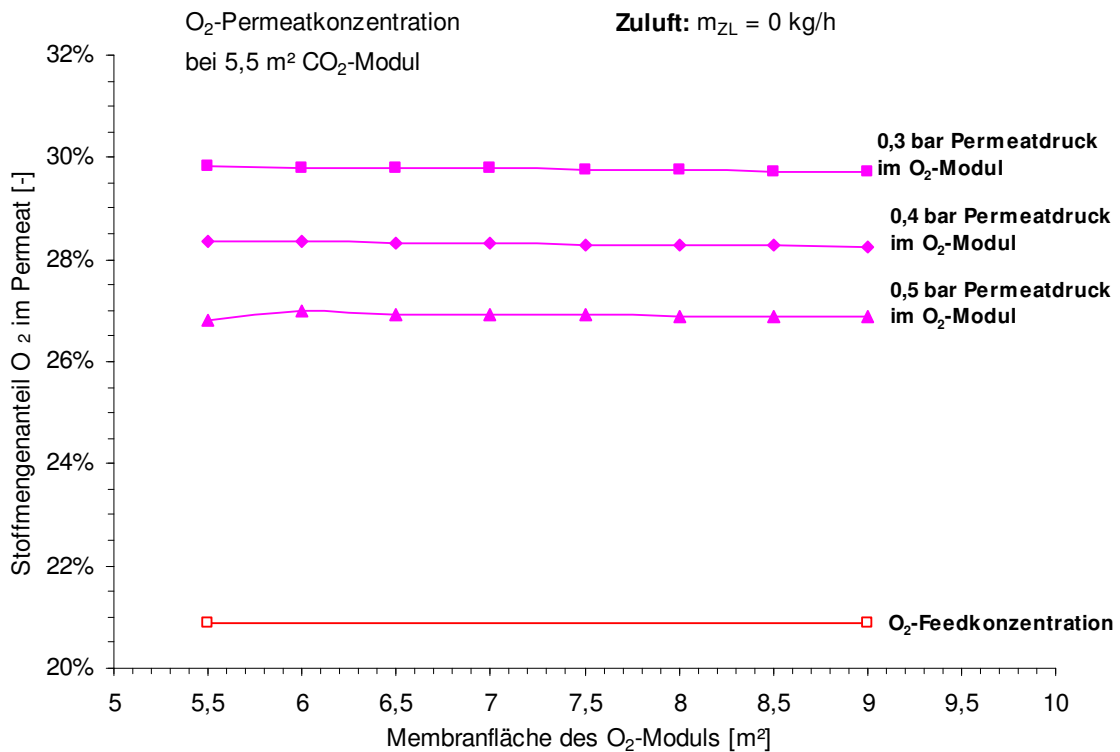


Abb. 22: Darstellung der erreichbaren O₂-Permeatkonzentration in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck, **ohne Zuluft einspeisung**

Wie in dem Diagramm (Abb. 21) dargestellt, ist es möglich mit dem CO₂-Modul bei 0,3 bar Permeatdruck eine Anreicherung der CO₂-Komponente von $y = 0,47$ auf bis zu $y = 0,65$ zu erzielen. Bei höheren Permeatdrücken, sinkt die Anreicherung von CO₂ im Permeat, bedingt durch die geringeren Triebkräfte und der reduzierten CO₂-Feedkonzentration. Bei einem Permeatdruck von 0,5 bar zeigt sich aufgrund der geringeren Triebkraft sowie einer Änderung der Feedgaszusammensetzung nur eine geringe Anreicherung im Permeatstrom.

Mit dem O₂-Modul wird eine Anreicherung auf $y = 0,299$, bei 0,3 bar Permeatdruck erzielt. Die Feedkonzentration an O₂ ändert sich nicht, da hierbei Umgebungsluft angesaugt wird. Für das CO₂-Modul ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Konzentration im Permeat vom eingestellten Permeatdruck und von der Feedzusammensetzung. Diese Abhängigkeit ist in den folgenden Diagrammen verdeutlicht. Hier wurden die selben Betriebspunkte wie in Abb. 21 und Abb. 22 gewählt, jedoch mit Zumischung von 8 kg/h Zuluft.

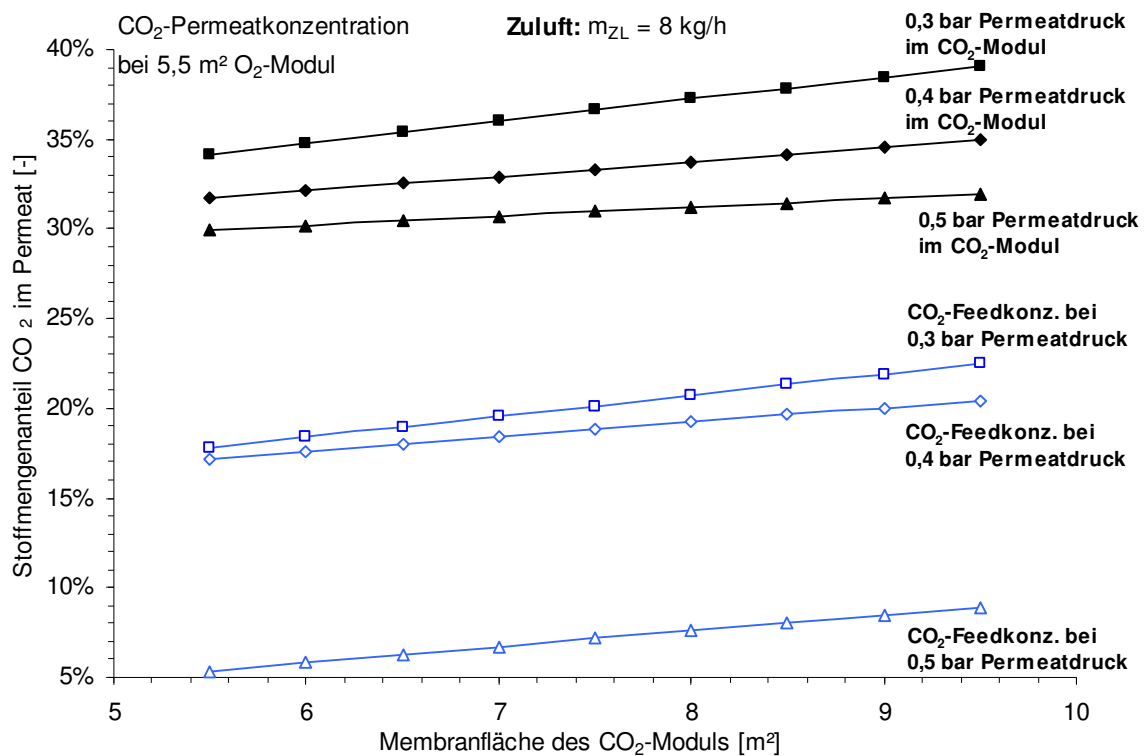


Abb. 23: Darstellung der erreichbaren CO₂-Permeatkonzentration für Membran 3 in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck, bei 8kg/h Zuluft

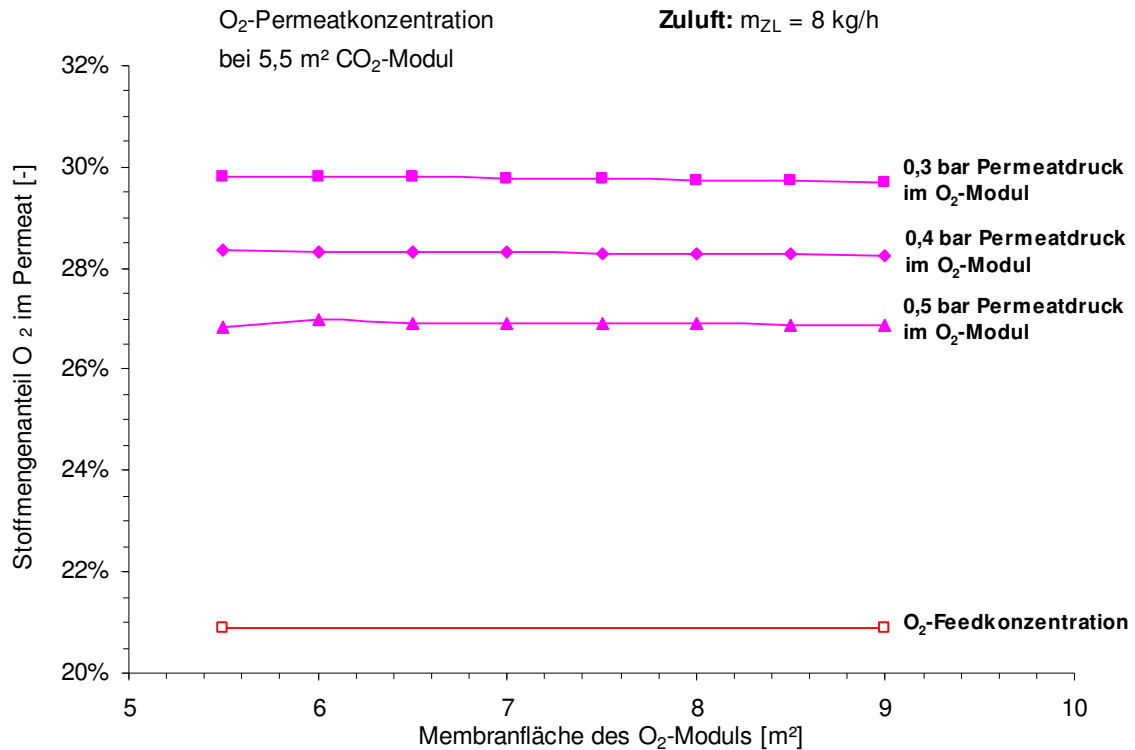


Abb. 24: Darstellung der erreichbaren O₂-Permeatkonzentration in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck **bei 8kg/h Zuluft**

Durch die Zuluftzumischung werden die maximal erreichbaren Permeatkonzentrationen für CO₂ aufgrund der geänderten Feedzusammensetzungen geringer. Wie in der Abb. 23 zu erkennen, sinken die zu erreichbaren CO₂-Permeatkonzentrationen durch die Einspeisung von Luft in die Verbrennungsluft. Für die dargestellten Diagramme ergibt sich durch die Zumischung ein gesamt Verbrennungsluftstrom von 24-27 kg/h bei einem Permeatdruck von 0,4 bar.

Aus diesen Diagrammen (Abb. 21 bis Abb. 24), ist ersichtlich das zur Auslegung der Membranmodulflächen der Verbrennungsluftmassenstrom bekannt sein muss. Da sonst die Zusammensetzung des Feedstroms nicht hinreichend genau berücksichtigt werden kann.

4.1.1 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für einen Verbrennungsluftstrom von 26 kg/h

Um eine Auswahl der Membranflächen für die einzelnen Module vornehmen zu können, muss nun in Abhängigkeit von der Vakuumpumpenleistung der zu verwendende Permeatdruckbereich für Membran 3 (03/51 mit EC) ermittelt werden. Dazu ist in Abb. 25 die benötigte Vakuumpumpenleistung über die Fläche des O₂- und CO₂-Moduls aufgetragen. Außerdem wurden die eingestellten Permeatdrücke und ein Zuluftstrom von 8 kg/h berücksichtigt.

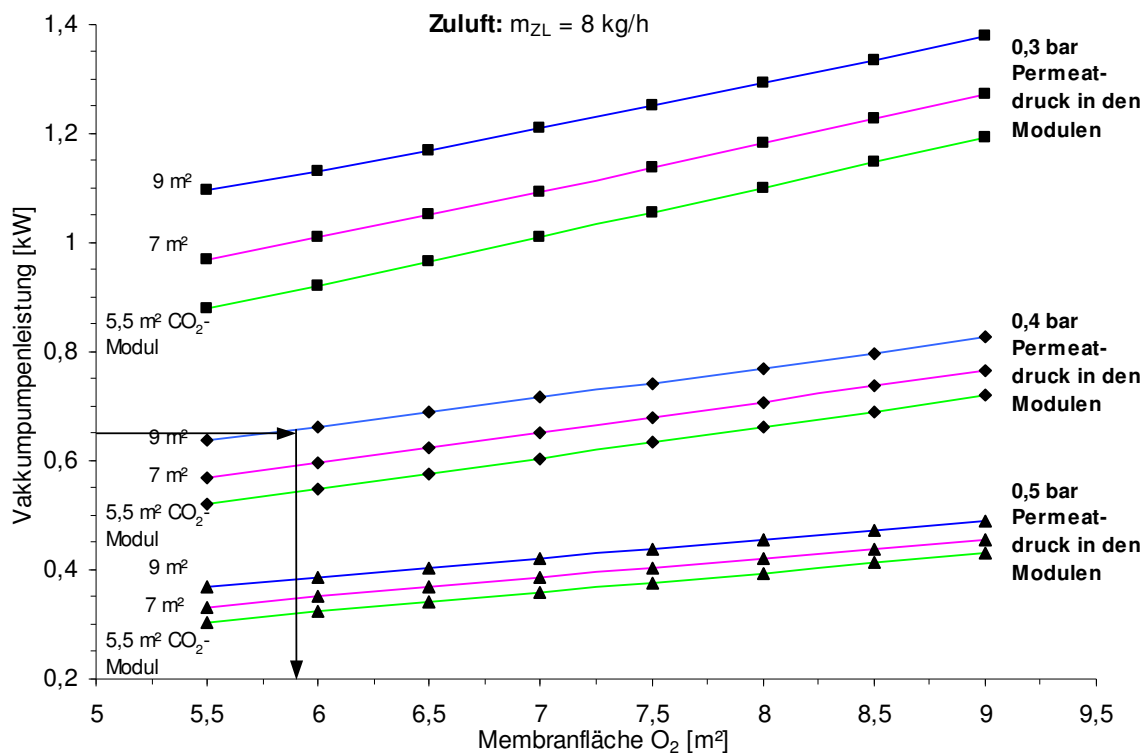


Abb. 25: Vakuumpumpenleistung in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei 8 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 3

Es ist in Abb. 25 erkenntlich, dass sich für einen Permeatdruck von 0,3 bar die benötigte Vakuumpumpenleistung stark erhöht. Da die von der GKSS bereitgestellte Vakuumpumpe eine Leistung von ca. 650 W hat, ist ein Permeatdruck von 0,4 bar am geeignetsten. Für den Bereich mit einem Permeatdruck von 0,5 bar wird nur eine geringe Pumpenleistung benötigt, aber es bildet sich auch eine zu geringe Triebkraft aus, so dass die permeatseitigen Konzentrationen nicht ausreichend sind.

Für eine Vakuumpumpe mit ca. 650 W wurde in Abb. 25 eine Linie eingezeichnet mit deren Hilfe die benötigten Membranflächen abgeschätzt werden können. So ergibt sich für einen Permeatdruck von 0,4 bar folgende abgeschätzte Modulflächen:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 9 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 5,8 \text{ m}^2.$$

Um die Konzentrationen der Komponenten in der Verbrennungsluft zu bestimmen, wird mit Hilfe der Abb. 26 der bei diesen Flächen vorhandene Gesamtverbrennungsluftstrom abgeschätzt. Der benötigte Gesamtverbrennungsluftstrom einschließlich des Zuluftstroms ist hierbei über die Membranflächen der Module aufgetragen. Außerdem wurde der anliegende Permeatdruck ebenfalls berücksichtigt. Auf der y-Achse lässt sich nun ein Verbrennungsmassenstrom von $m_{VL} = 27 \text{ kg/h}$ ablesen. Dieser ist für das gewählte Beispiel ($m_{VL} = 26 \text{ kg/h}$) ausreichend. Falls der abgelesene Verbrennungsluftstrom zu groß sein sollte, sollten erst die entstehenden Konzentrationen in der Verbrennungsluft überprüft werden und dann gegebenenfalls nach Einstellung der gewünschten Konzentrationen der Verbrennungsluftstrom reduziert werden.

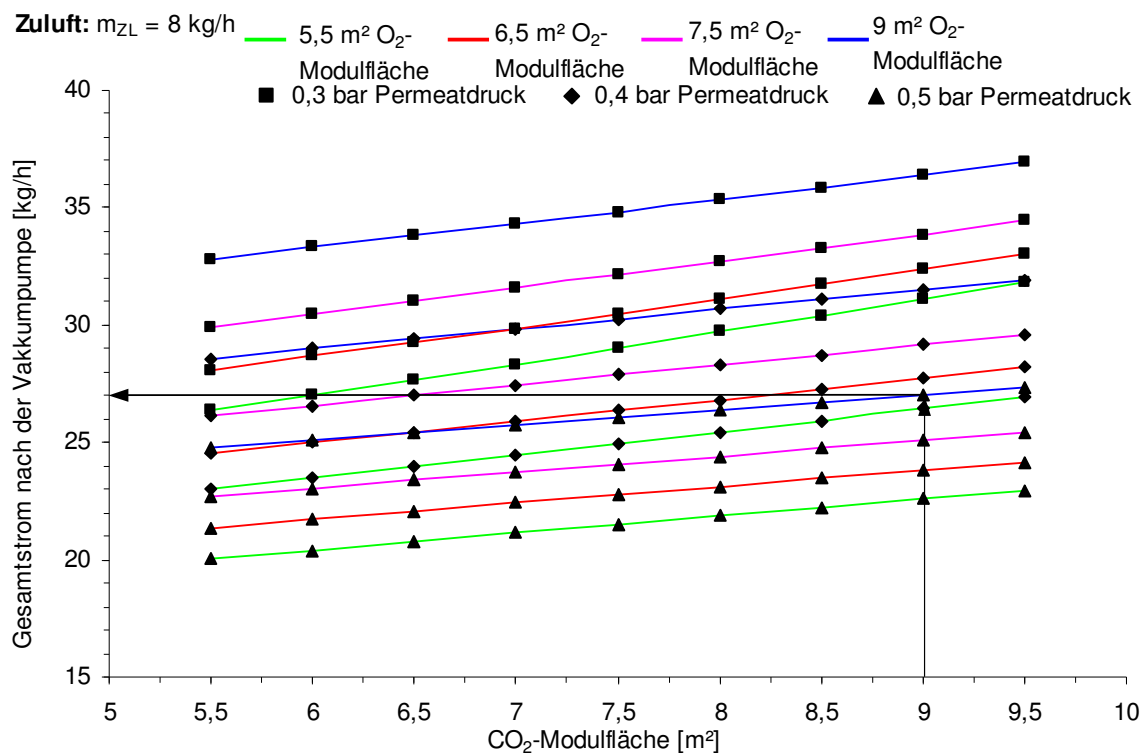


Abb. 26: gesamt Verbrennungsluftstrom bei 8 kg/h Zuluft in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei Verwendung der Membran 3

Im nächsten Schritt müssen mit den abgeschätzten Membranflächen die zu erwartenden Konzentrationen bestimmt werden. Für dieses Beispiel, wird das Diagramm für den Permeatdruck von 0,4 bar und einem Zuluftstrom von 8 kg/h benötigt:

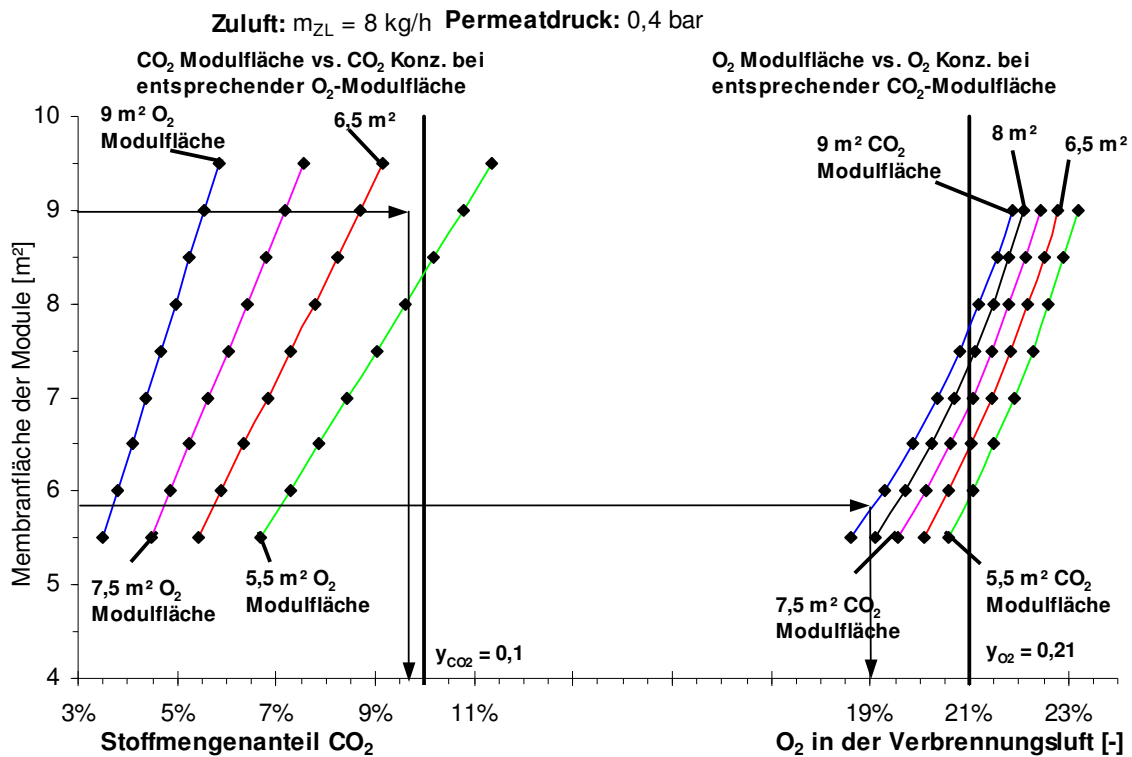


Abb. 27: Konzentrationen von CO₂ und O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **8 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 3

In das Diagramm (Abb. 27) werden nun die abgeschätzten Membranflächen (CO₂-Modul: 9 m²; O₂-Modul: 5,8 m²) für beide Module eingefügt. An den Schnittpunkten mit den korrespondierenden O₂- bzw. CO₂-Modulflächen lässt sich auf der x-Achse der entsprechende Stoffmengenanteil in der Verbrennungsluft ablesen. Mit diesen Membranflächen lässt sich folgende Verbrennungsluftzusammensetzung erreichen:

CO₂-Stoffmengenanteil: 9,6 %

O₂-Stoffmengenanteil: 19 %.

Als schwarze Linien wurden die Zielkonzentrationen für CO₂ von $y = 0,1$ und O₂ von $y = 0,21$ in das Diagramm eingezeichnet. Da die geforderte O₂-Konzentration von 21 % nicht erreicht wird, müssen die Modulflächen angepasst werden. Dazu wird nun, um die Leistung der Vakuumpumpe nicht zu überschreiten, die Membranfläche

des CO₂-Moduls verkleinert und die des O₂-Moduls vergrößert. Diese abgeänderten Flächenwerte wurden in der folgenden Abb. 28 eingefügt.

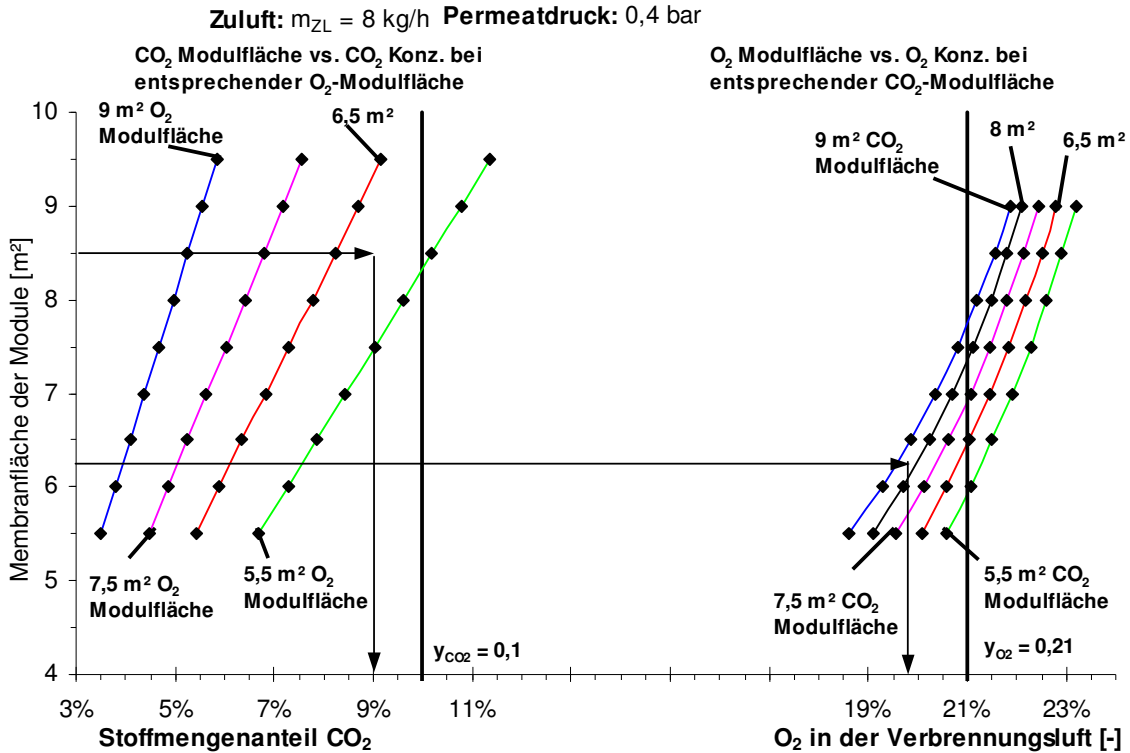


Abb. 28: Konzentrationen von CO₂ und O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 8 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 3

Durch die Erhöhung der O₂-Modulfläche auf 6,2 m² und Verringerung der CO₂-Modulfläche auf 8,5 m² ändern sich die Konzentrationen zu folgenden Werten:

CO₂-Stoffmengenanteil: 9,0 %

O₂-Stoffmengenanteil: 19,7 %.

Nun muss mit diesen Modulflächen die Vakuumpumpenleistung und der Gesamtstrom überprüft werden. Dies erfolgt mit Hilfe der Abb. 25 und Abb. 26.

Mit diesen Einstellungen lässt sich aus Abb. 25 folgende Vakuumpumpenleistung ablesen: $P_{Vak} = 657 \text{ W}$. Aus Abb. 26 wird für diese Flächen ein Verbrennungsluftstrom von $m_{VL} = 26,8 \text{ kg/h}$ abgelesen.

Nach weiteren Iterationen können für diesen Fall folgende Membranmodulflächen ausgewählt werden:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 8,4 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 6,15 \text{ m}^2$$

Mit diesen Flächen ergeben sich folgende Konzentrationen bei Verwendung von 0,4 bar Permeatdruck und 8 kg/h Zuluft:

$$\text{CO}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 8,74 \%$$

$$\text{O}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 19,9 \%$$

Für einen Gesamtverbrennungsluftstrom von $m_{VL} = 26,6 \text{ kg/h}$ ist eine Vakuumpumpenleistung von $P_{Vak} = 651 \text{ W}$ erforderlich.

Bei Verwendung des Motors 1B30V mit max. 5,5 kW ergibt sich ein Leistungsverhältnis Vakuumpumpenleistung [kW]/Motorleistung [kW] von 0,11.

In der folgenden Abbildung ist das gesamte Fließbild mit den relevanten Daten dargestellt. Für die Pilotversuche an der „Hochschule für Technik und Wirtschaft“ in Dresden wurden nun Module mit der geeigneten Membranfläche zur Verfügung gestellt.

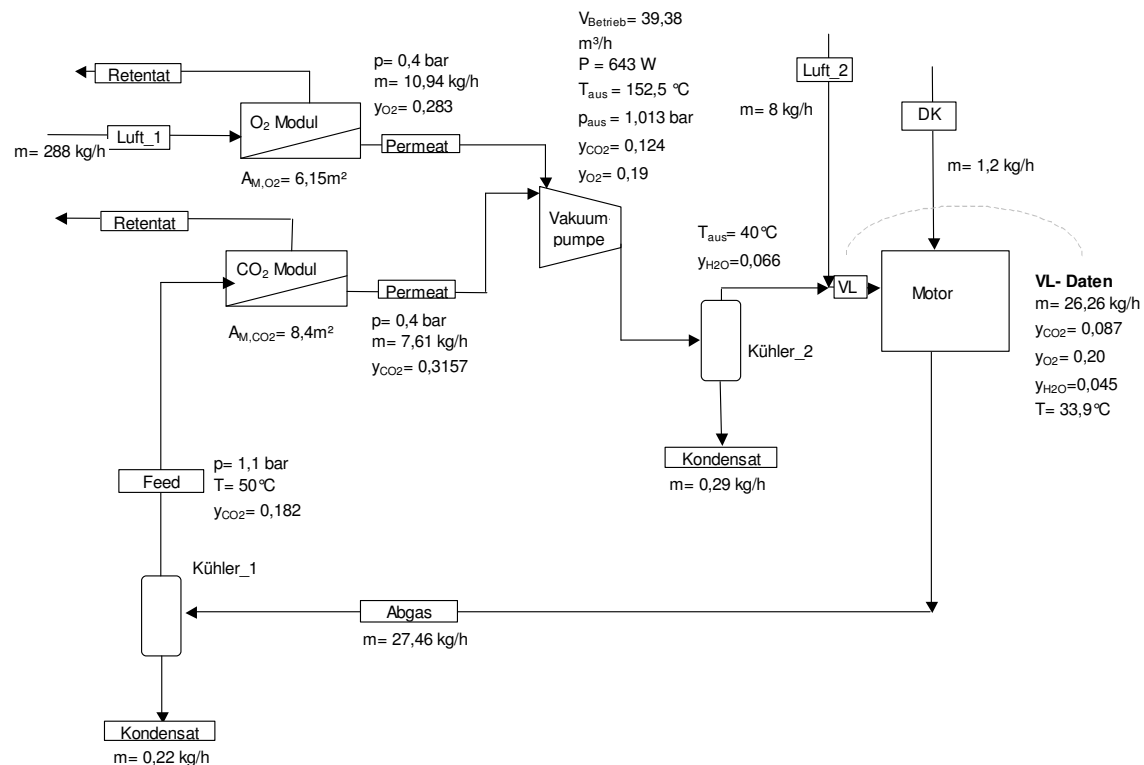


Abb. 29: Fließbild mit Stromdaten bei Verwendung der vorher bestimmten Modulflächen bei Verwendung der Membran 3 und 8 kg/h Zuluft

Die in Abb. 29 angegebenen Daten gelten nur für die Verwendung der Membran 3 (03/51 mit EC) im CO₂-Modul. Die Abweichungen der Werte für Konzentrationen und Vakuumpumpenleistung zu den vorherigen Abbildungen lässt sich auf die Verwendung unterschiedlicher Prozessberechnungsprogramme zurückführen. Die Prozesssimulation wurde in Aspen Plus[®] durchgeführt und die Diagramme wurden mit Aspen Dynamics[™] erstellt.

Da die Membranen auch durchlässig für Wasserdampf sind, muss um den Wasseranteil vor dem Modul zu begrenzen, ein Abscheider (Kühler_1) vorgeschaltet werden. Die Membranen halten zudem Temperaturen von über 150 °C nur bedingt stand. Der Kühler bewahrt so die CO₂ selektiven Membranen vor der Zerstörung durch die heißen Motorabgase. Der aus der Vakuumpumpe austretende Gasstrom hat eine Temperatur von ca. 150 °C welcher ebenfalls, bevor er in den Motor gelangt, abgekühlt werden muss. Hierbei wird der Wassergehalt in einem zweiten Kühler auf 6,6 % auf gesenkt.

Bei Verwendung der selben CO₂-, O₂-Membranmodule für einen Motor, der weniger Verbrennungsluft benötigt (z.B. Hatz 1B20), ergeben sich aufgrund des geringeren Zuluftstroms andere Verbrennungsluftzusammensetzungen. Um diesen Motor zu simulieren, wurde der benötigte Verbrennungsluftstrom auf $m_{VL} = 24 \text{ kg/h}$ festgesetzt. Der Zuluftstrom verringert sich dadurch auf $m_{ZL} = 5 \text{ kg/h}$. Mit Hilfe des folgenden Diagramms kann die Zusammensetzung des Verbrennungsluftstroms bestimmt werden.

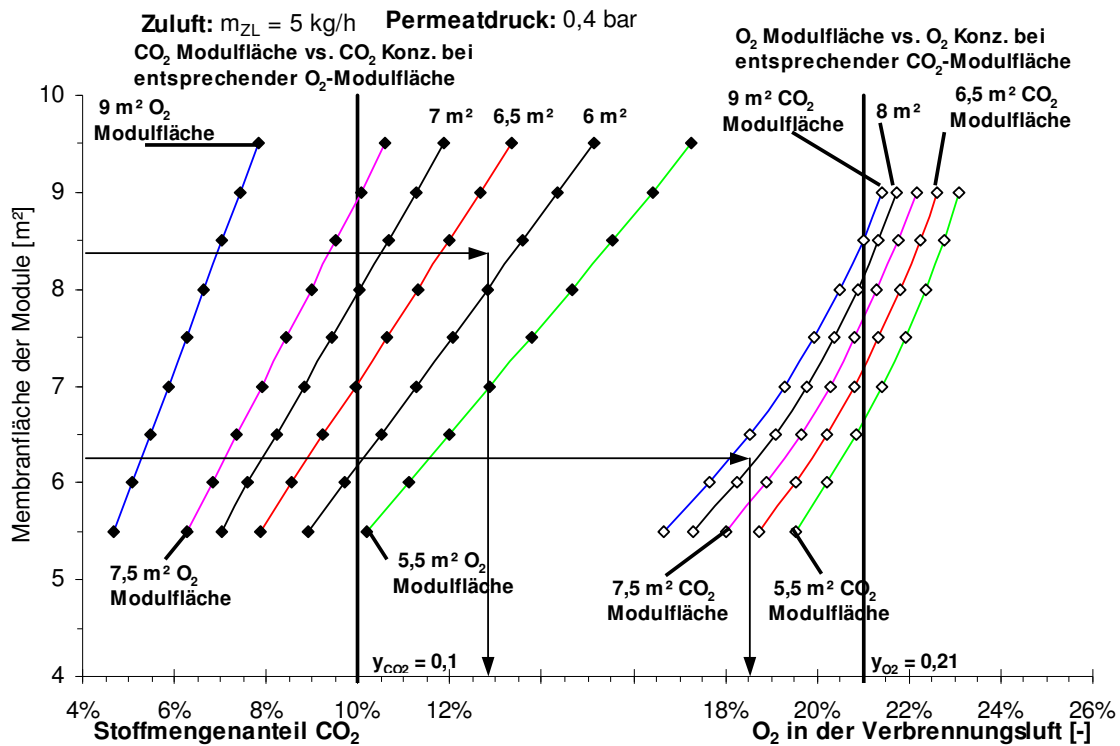


Abb. 30: Konzentrationen von CO₂ und O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 5 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 3

Aus Abb. 30 ergeben sich folgende Zusammensetzungen bei den in Abb. 29 festgelegten Flächen, einem Permeatdruck von 0,4 bar und einem Zuluftstrom von $m_{ZL} = 5 \text{ kg/h}$:

CO₂-Modul = 8,4 m²
 O₂-Modul = 6,15 m²
 CO₂-Stoffmengenanteil: 12,9 %
 O₂-Stoffmengenanteil: 18,5 %.

Für die Vakuumpumpenleistung wurde $P_{Vak} = 670 \text{ W}$ ermittelt und der Gesamtverbrennungsluftstrom ergibt sich somit zu: $m_{VL} = 24,6 \text{ kg/h}$.

Diese Ergebnisse lassen sich in den folgenden beiden Diagrammen nachvollziehen.

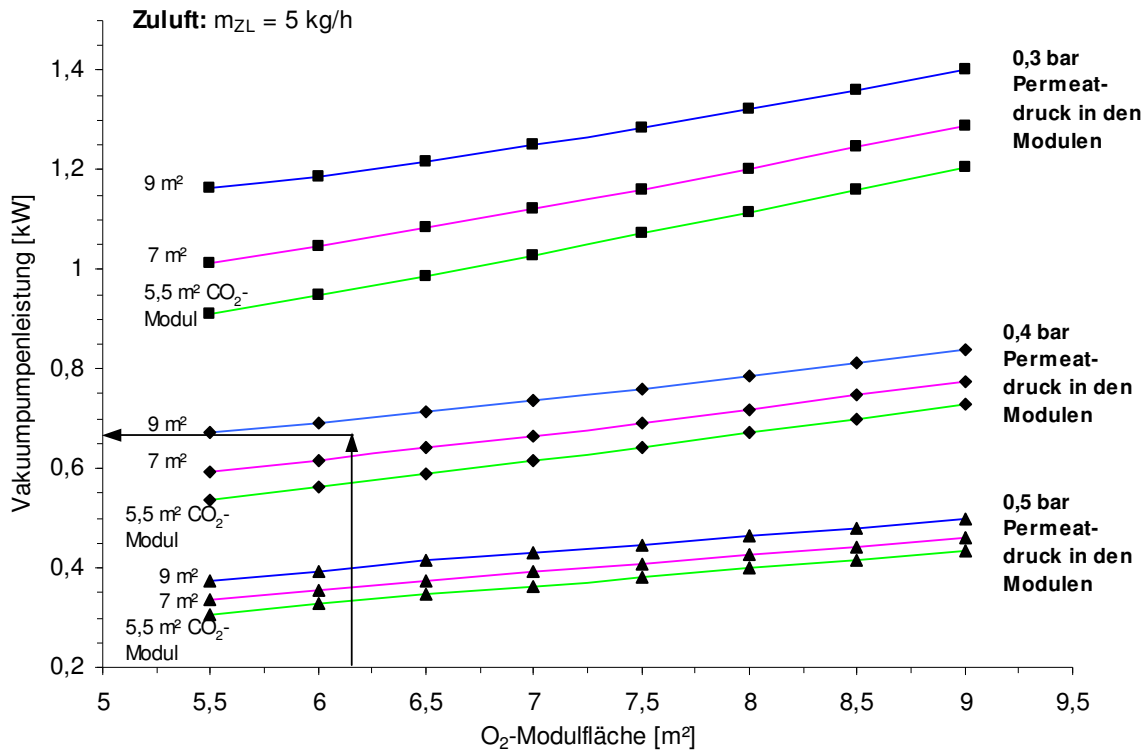


Abb. 31: Vakuumpumpenleistung in Abhängigkeit von den Membranmodulflächen und des Permeatdrucks bei 5 kg/h Zuluft bei Verwendung der Membran 3

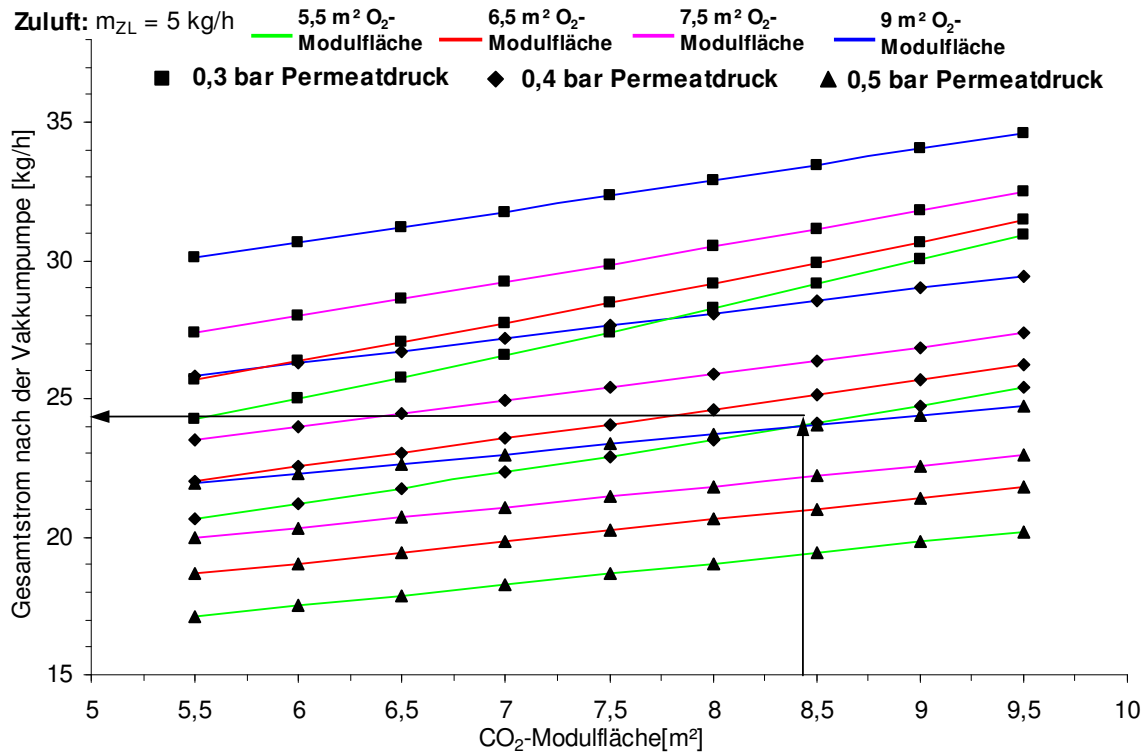


Abb. 32: gesamt Verbrennungsluftstrom bei 5 kg/h Zuluft in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei Verwendung der Membran 3

In dem nachfolgenden Fließbild sind nochmals alle relevanten Stoffstromdaten für diese Modulflächen eingetragen.

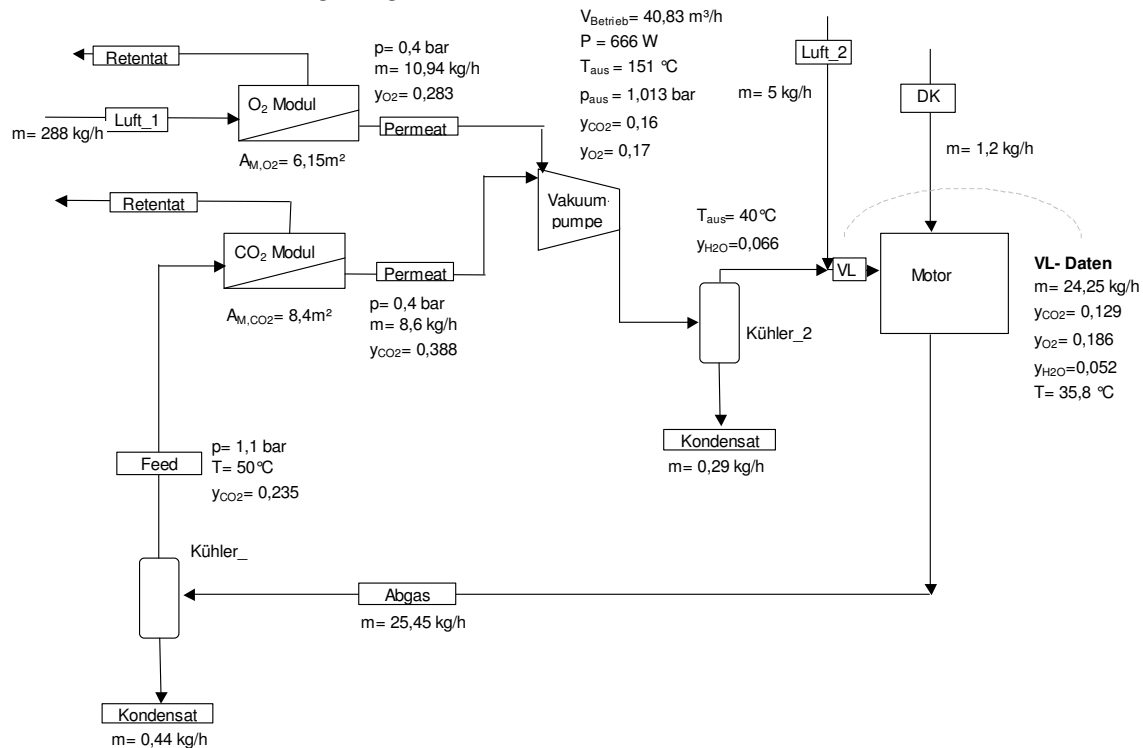


Abb. 33: Fließbild mit Stromdaten bei Verwendung der vorher bestimmten Membranflächen und Reduzierung des Zuluftstroms auf $m_{\text{ZL}} = 5 \text{ kg/h}$, bei Verwendung der Membran 3

Im Gegensatz zu Abb. 29 hat sich die CO₂-Konzentration deutlich erhöht und die O₂-Konzentration ist um einige Prozentpunkte zurückgegangen. Dies ist auf die verminderte Menge Zuluft zurückzuführen wodurch die Mischung an Sauerstoff ärmer wird. Das bedeutet aber auch, dass die Zusammensetzung der Verbrennungsluft im Teillastbereich durch geeignete Maßnahmen angepasst werden muss, damit die Zusammensetzung der Verbrennungsluft auch im Teillastbereich konstant bleibt. Dies kann durch Lastreglung der Vakuumpumpe oder durch lastabhängiges Aufspalten des Abgasstroms erfolgen. 19 % der vom Motor 1B20 erzeugten Leistung (3,5 kW) werden bei diesen Modulgrößen für die Vakuumpumpe benötigt.

4.1.2 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für einen Verbrennungsluftstrom von 24 kg/h

Für den Motor Hatz 1B20 ist, um gewünschte O₂-Konzentrationen zu erhalten eine Anpassung der Membranflächen erforderlich. Hierzu wurden folgende Festlegungen getroffen:

- Basis des Verbrennungsluftmassenstroms (m_{VL}): 24 kg/h
- O₂-Konzentration in der Verbrennungsluft: > 21 Vol%
- CO₂-Konzentration in der Verbrennungsluft: > 10 Vol%
- Betriebsstrom der Vakuumpumpe: 40 m³/h
- Verwendung der Membran 3 (03/51 mit EC).

Um den Verbrennungsluftstrom von $m_{VL}= 24$ kg/h zu erreichen, ist es auch hierbei notwendig 5 kg/h Zuluft einzuspeisen. Mit Hilfe des folgenden Diagramms ist es möglich die Zusammensetzung der Verbrennungsluft den geforderten Werten anzugleichen.

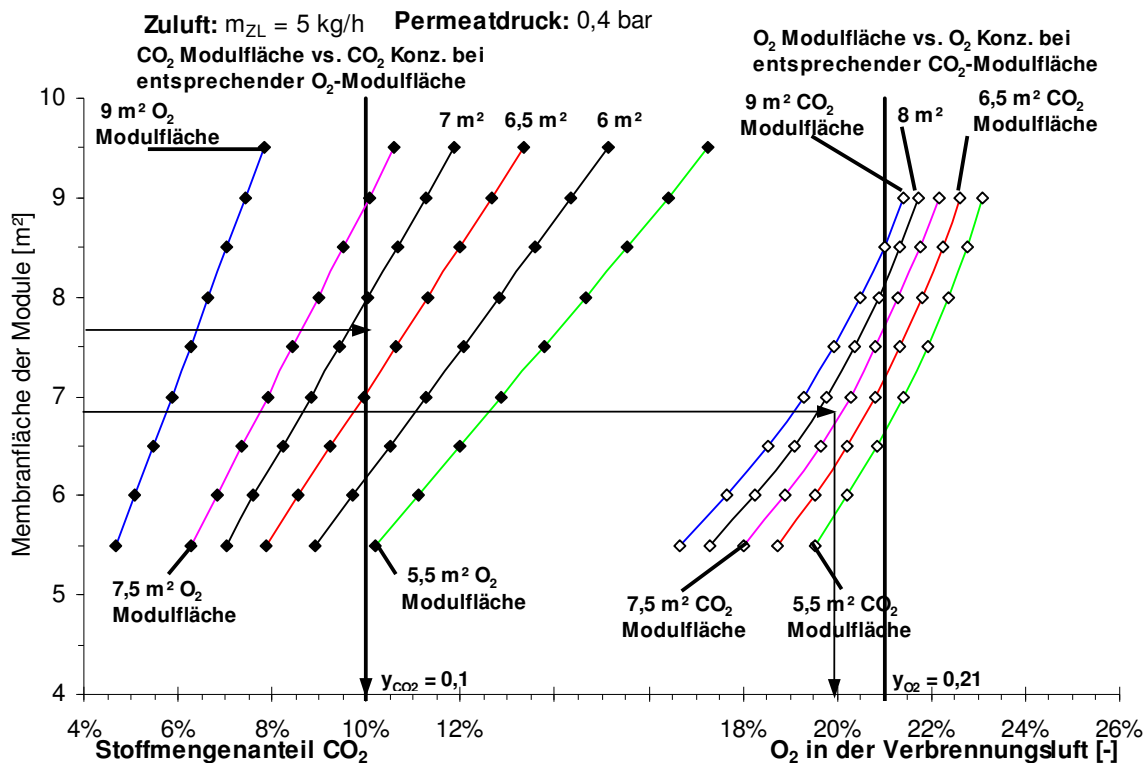


Abb. 34: Konzentrationen von CO₂ und O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 5 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 3

In die Abb. 34 wurden für die Module folgende Membranflächen eingezeichnet:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 7,6 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 6,8 \text{ m}^2.$$

Mit diesen Flächen lässt sich bei 0,4 bar Permeatdruck und 5 kg/h Zuluft folgende Zusammensetzung ablesen:

$$\text{CO}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 10 \%$$

$$\text{O}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 20 \%.$$

Mit Hilfe der Abb. 31 und Abb. 32 lassen sich für diese Membranflächen folgende Werte ermitteln:

$$\text{Vakuumpumpenleistung: } P_{\text{Vak}} = 670 \text{ W}$$

$$\text{Gesamtverbrennungsluftstrom: } m_{\text{VL}} = 24,6 \text{ kg/h.}$$

Mit diesen Membranflächen ergeben sich Verbrennungsluftzusammensetzungen die nahe an den geforderten Werten liegen. Durch die limitierende Wirkung der Vakuumpumpe ist es nicht möglich beide Zielkonzentrationen zu erreichen. Dafür müsste eine größere Vakuumpumpe gewählt werden.

Auch bei Verwendung dieses geringeren Verbrennungsluftstroms ist es nicht möglich den Permeatdruck auf z.B. 0,3 bar abzusenken. Da dadurch wie in Abb. 31 ersichtlich auch hierbei die benötigte Leistung stark ansteigt.

Das Fließbild des gesamten Systems wird für diese Membranflächen in der folgenden Abbildung gezeigt.

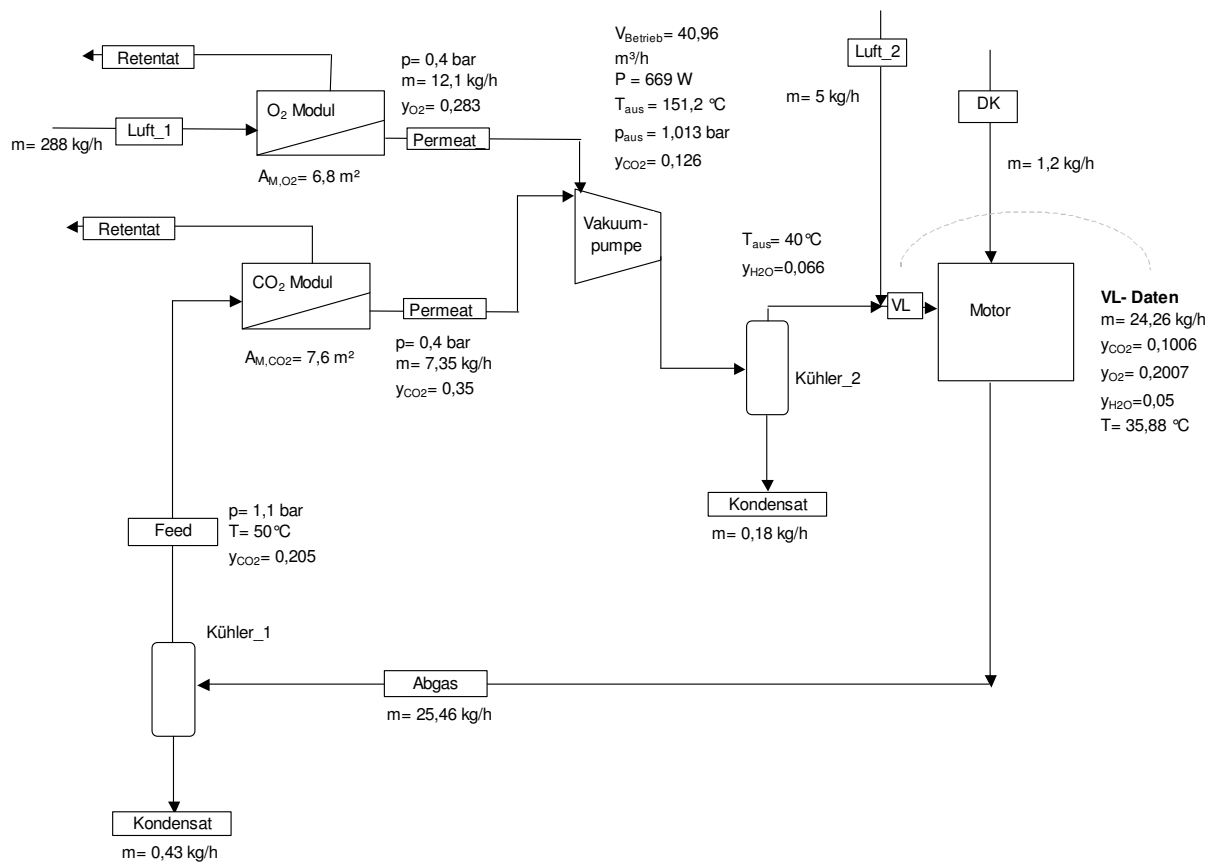


Abb. 35: Fließbild mit Stromdaten bei Verwendung der in Abb. 34 bestimmten Membranflächen bei einem Zuluftstrom von $m_{ZL} = 5 \text{ kg/h}$, bei Verwendung der Membran 3

4.1.3 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 3 für eine größere Vakuumpumpe

In dem folgenden Beispiel wurde zur Verdeutlichung der benötigten Leistungen eine größere Vakuumpumpe verwendet um die geforderten Zielkonzentrationen zu erreichen. Um einen Verbrennungsluftstrom von $m_{VL} = 24 \text{ kg/h}$ zu erreichen, wurde auf die Einspeisung der Zuluft verzichtet und die Membranflächen der Module verändert. Im den folgenden Diagrammen kann, unter Verwendung von 0,4 bar Permeatdruck die Zusammensetzung der Verbrennungsluft für diesen Fall abgelesen werden.

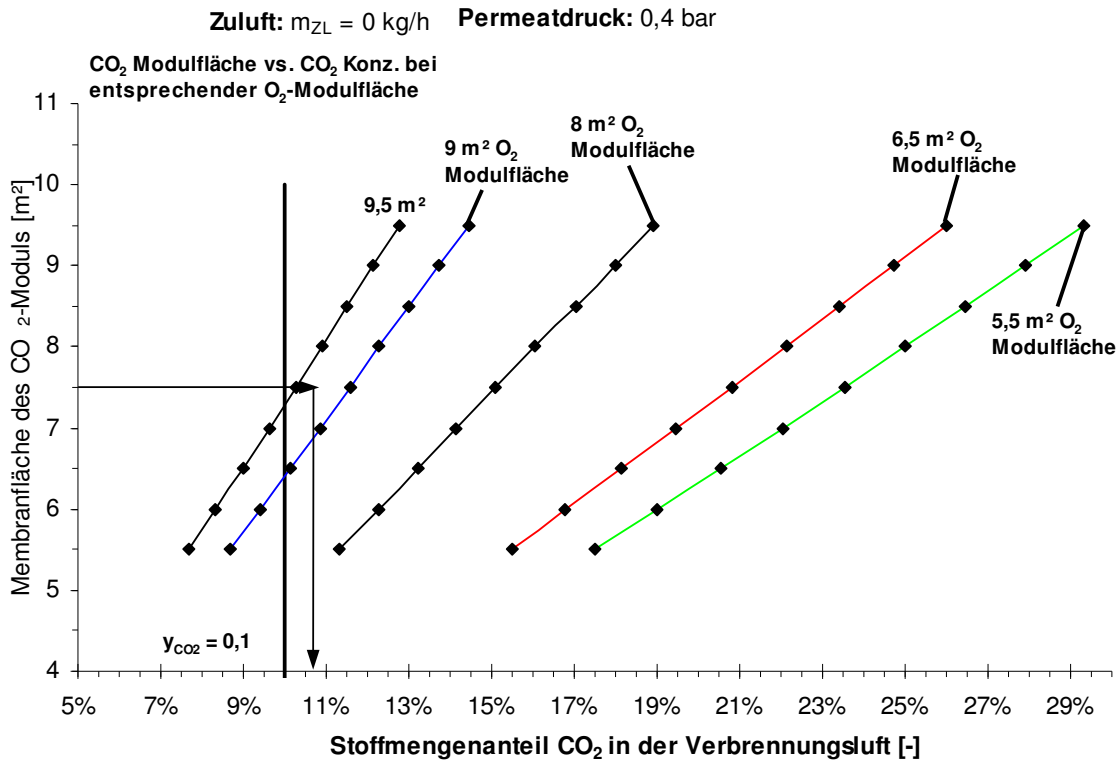


Abb. 36: Konzentrationen von CO₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **0 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 3

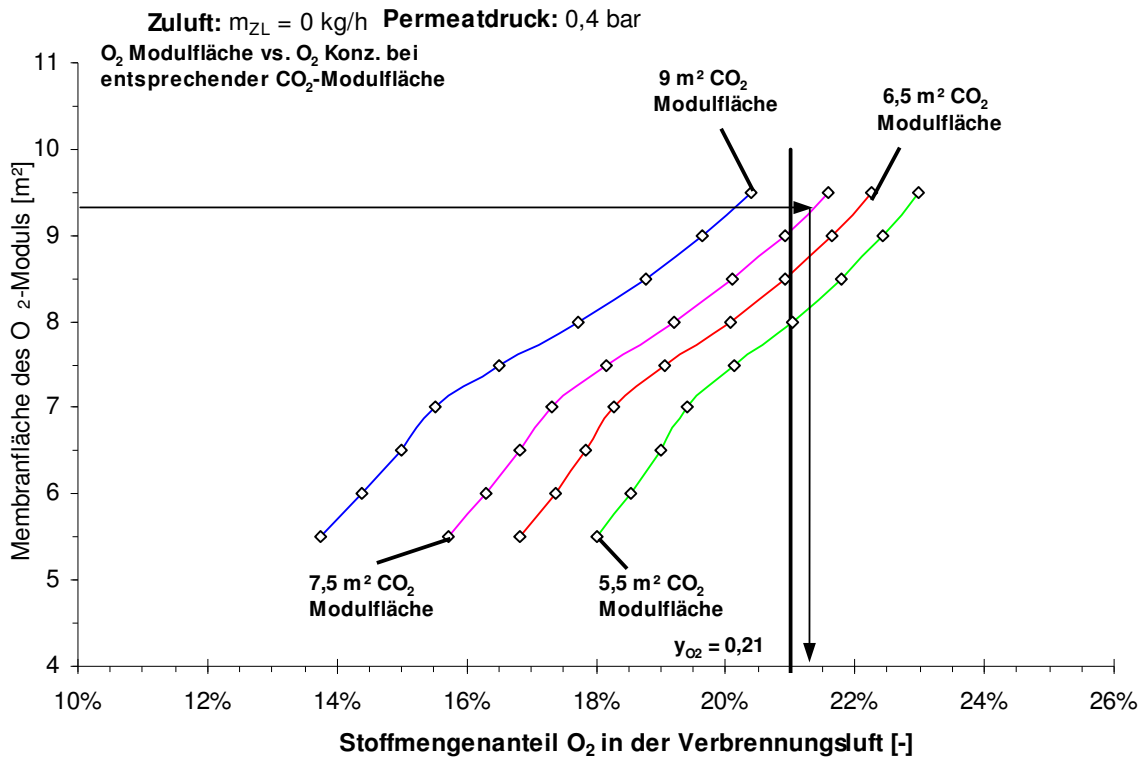


Abb. 37: Konzentrationen von O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **0 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 3

In Abb. 36 und Abb. 37 wurden für die Module folgende Flächen ermittelt:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 7,5 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 9,3 \text{ m}^2.$$

Mit diesen Modulflächen lässt sich folgende Zusammensetzung erzielen:

$$\text{CO}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 10,7 \%$$

$$\text{O}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 21,3 \%$$

Wobei ein Permeatdruck von 0,4 bar und ein Zuluftstrom von $m_{ZL} = 0 \text{ kg/h}$ gilt.

In den folgenden Diagrammen können die erforderliche Vakuumpumpenleistung und der Gesamtverbrennungsluftstrom abgelesen werden.

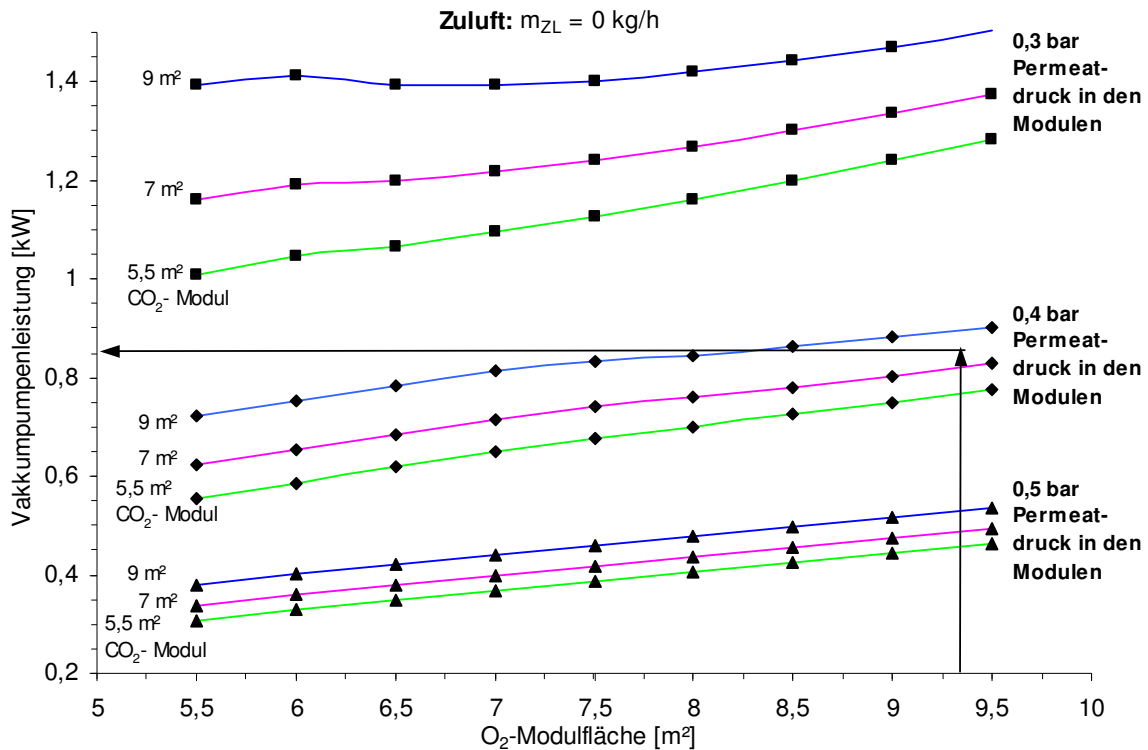


Abb. 38: Vakuumpumpenleistung in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei **0 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 3

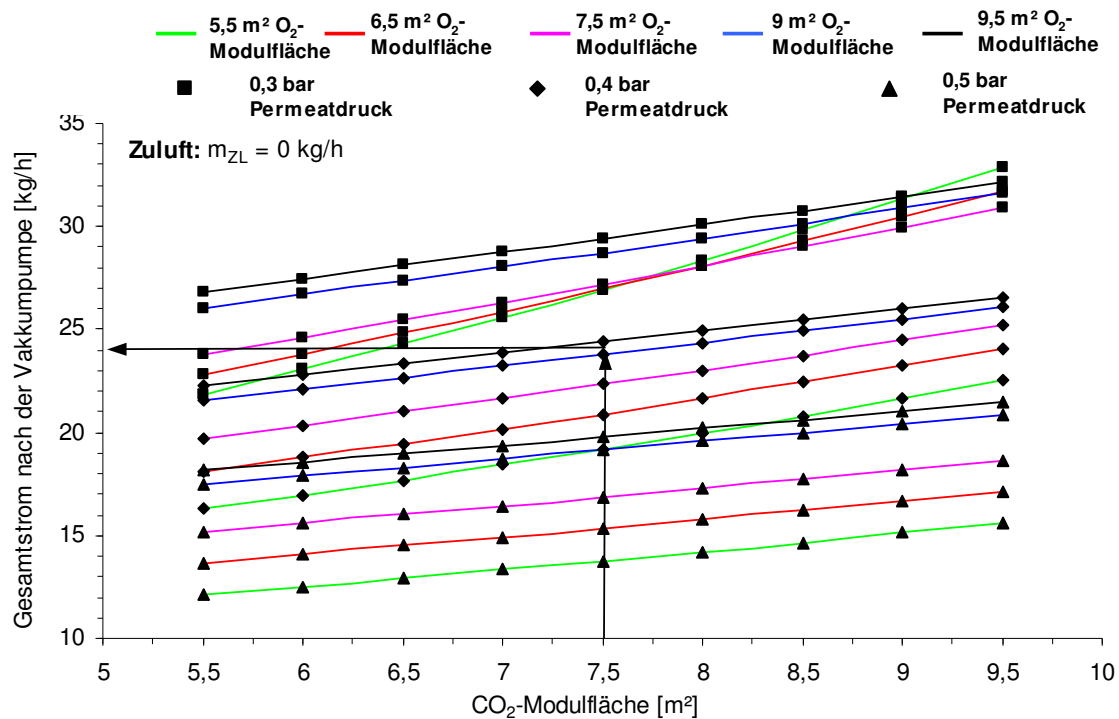


Abb. 39: gesamt Verbrennungsluftstrom **bei 0 kg/h Zuluft** in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei Verwendung der Membran 3

Aus Abb. 38 und Abb. 39 kann als resultierender Gesamtverbrennungsluftstrom und für die benötigte Vakuumpumpenleistung folgender Wert entnommen werden:

Vakuumpumpenleistung: $P_{Vak} = 830 \text{ W}$

Gesamtverbrennungsluftstrom: $m_{VL} = 24,1 \text{ kg/h}$.

An diesen Werten, ist zu erkennen, dass eine relativ hohe Leistung der Vakuumpumpe benötigt wird, um die geforderte Zusammensetzung in der Verbrennungsluft zu erreichen.

In der folgenden Abbildung wird nochmals ein Fließbild gezeigt, welches den gesamten Prozess aus den vorangegangenen Abbildungen beschreibt.

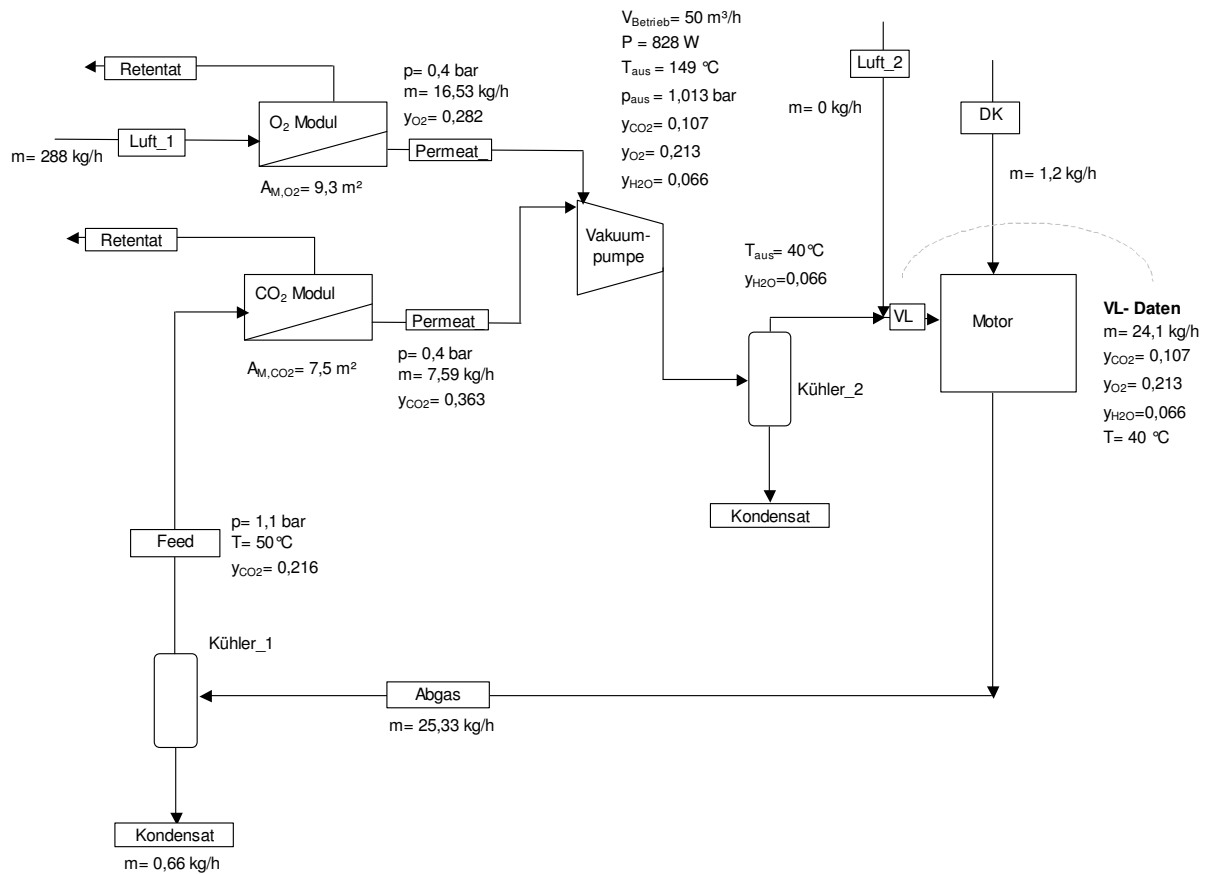


Abb. 40: Fließbild mit Stromdaten bei Verwendung der in Abb. 36 und Abb. 37 bestimmten Membranflächen bei einem Zuluftstrom von $m_{zL} = 0 \text{ kg/h}$, bei Verwendung der Membran 3

Wie zu erkennen ist, beträgt die Leistung der Vakuumpumpe ca. 830 W und der Betriebsvolumenstrom liegt bei $50 \text{ m}^3/\text{h}$. Diese Auslegung gilt für den Motor Hatz 1B20, der maximal 3,5 kW Leistung entwickelt. Bei dieser Leistungsaufnahme der Vakuumpumpe wird ca. 23 % der vorhandenen Motorleistung für die Erzeugung des Vakuums verbraucht. Das Verhältnis der benötigten Vakuumpumpenleistung zur Motorleistung liegt somit bei ca. 1 zu 4.

Für die Membran 2 wurde ebenfalls der Prozess mit in Abb. 20 dargestellten Fließbild simuliert. Es wurden auch hierbei verschiedene Membranflächen für das CO_2 - und O_2 -Modul verwendet, um eine optimale Kombination der beiden Module zu finden. Der Permeatdruck ist auf 0,4 bar gesetzt, der Auslegungsstrom von 26 kg/h und der Betriebsvolumenstrom der Vakuumpumpe von $40 \text{ m}^3/\text{h}$ wurden für die Simulation ebenfalls beachtet.

4.2 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2

Für die Auslegung der Module, unter Verwendung der Membran 2 (03/51 ohne EC) als CO₂-Modul, gelten die selben Simulationsbedingungen wie in den vorangegangenen Betrachtungen. Da die Membran 2 für die permeierenden Gase durchlässiger ist, muss die Fläche, um die Vakuumpumpenleistung zu berücksichtigen, kleiner gewählt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Permeatkonzentrationen der beiden Module bei Zumischung von 8 kg/h Zuluft.

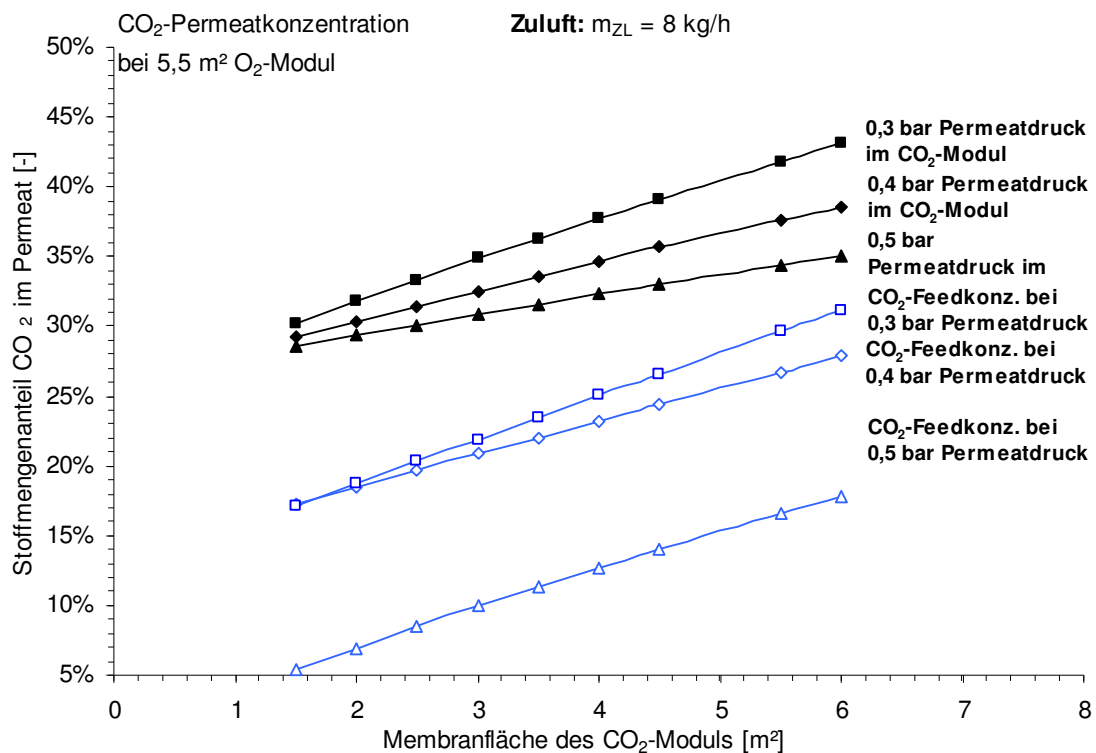


Abb. 41: Darstellung der erreichbaren CO₂-Permeatkonzentration in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck bei 8 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 2

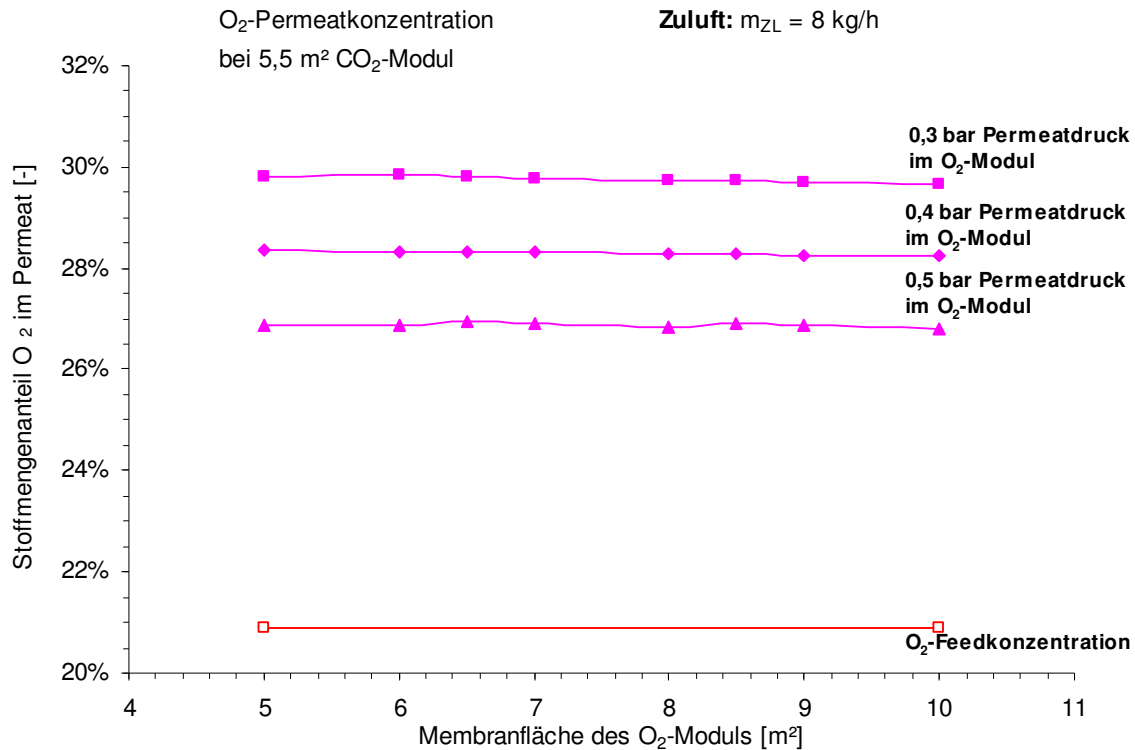


Abb. 42: Darstellung der erreichbaren O₂-Permeatkonzentration in Abhängigkeit von der Modulfläche und vom Permeatdruck **bei 8 kg/h Zuluft**

Die Abb. 42 weicht aufgrund der selben O₂-Membran nicht von Abb. 24 ab.

Für die CO₂-Konzentrationen zeigen sich zu Abb. 23 Unterschiede in der zu erreichenden CO₂-Permeat-Konzentration. Obwohl, wie die nächsten Abbildungen noch zeigen, für die Anreicherung von CO₂ bei Verwendung eines Permeatdrucks von 0,3 bar sehr hohe Vakuumpumpenleistungen erforderlich sind.

4.2.1 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2 für einen Verbrennungsluftstrom von 26 kg/h

In dieser Auslegung wird wie in Abschnitt 4.1.1 von einem benötigten Verbrennungsluftstrom von m_{VL} = 26 kg/h und einer Vakuumpumpenleistung von ca. 650 W ausgegangen, um die Zielkonzentrationen zu erreichen. In der folgenden Abbildung ist die Vakuumpumpenleistung über die Membranflächen aufgetragen, unter Berücksichtigung der Permeatdrücke.

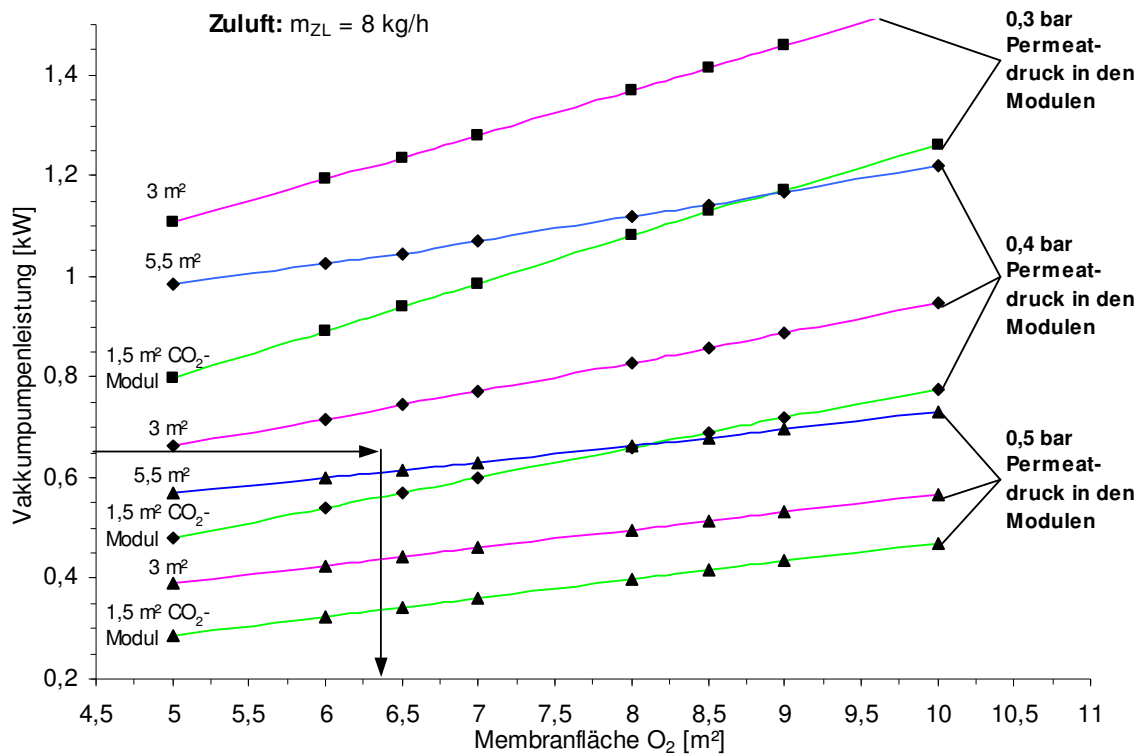


Abb. 43: Vakuumpumpenleistung in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei 8 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 2

Den in Abb. 43 eingetragenen Linien liegt die Vakuumpumpenleistung zugrunde und es ist zu erkennen, dass der Permeatdruck bei 0,4 bar für diese Modulauslegung geeignet scheint. Aus diesem Diagramm lassen sich für die Module folgenden Flächen abschätzen.

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 2,7 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 6,4 \text{ m}^2.$$

Für einen Permeatdruck von 0,4 bar und bei Verwendung der Membran 2 (03/51 ohne EC) für das CO₂-Abtrennungsmodule.

Mit Hilfe der folgenden Abbildung lässt sich nun die Gesamtverbrennungsluftstrom einschließlich des Zuluftstroms bestimmen.

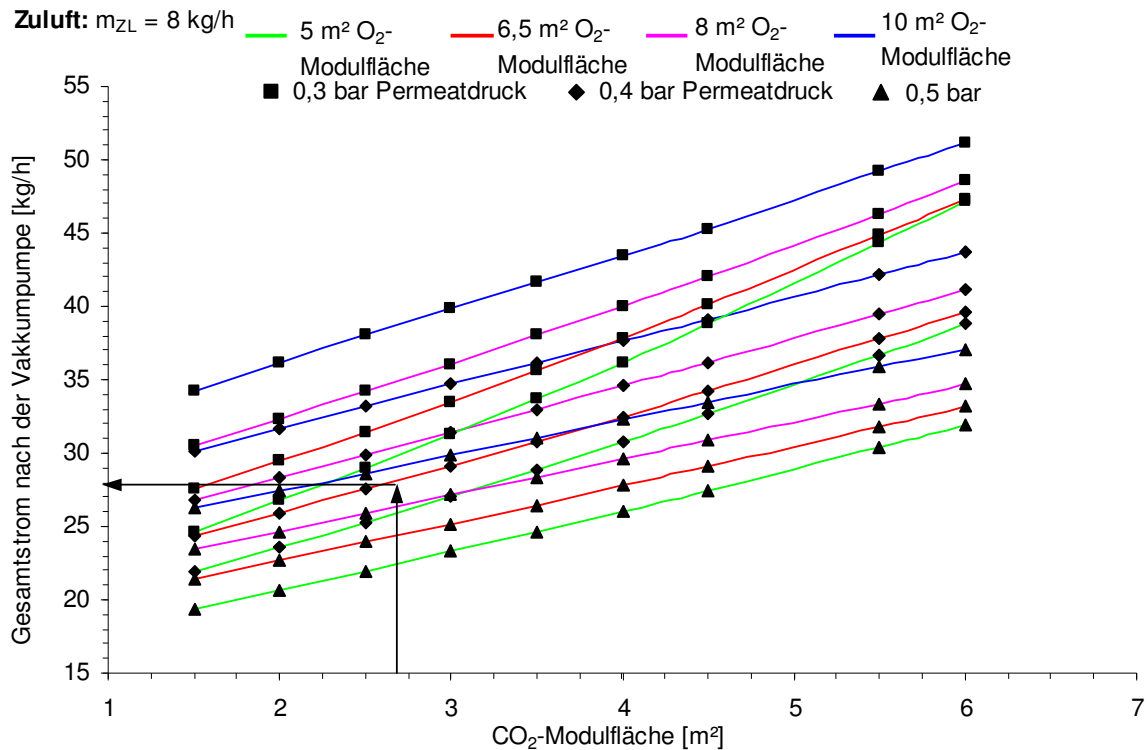


Abb. 44: gesamt Verbrennungsluftstrom **bei 8 kg/h Zuluft** in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei Verwendung der Membran 2

Nach Eintragen der Flächen aus Abb. 43 lässt sich folgender Verbrennungsluftstrom in Abb. 44 ablesen: $m_{VL} = 28 \text{ kg/h}$.

Dieser ist erst mal für den gewählten Bereich von $m_{VL} = 26 \text{ kg/h}$ annehmbar und sollte erst nach Einstellen der Verbrennungsluftzusammensetzung wieder überprüft werden. Da die im Moment gewählten Modulflächen noch keinen Rückschluss auf die zu erwartenden Konzentrationen in der Verbrennungsluft geben. In den folgenden beiden Diagrammen kann die Zusammensetzung für diese Modulflächen abgelesen werden und den Zielkonzentrationen angepasst werden.

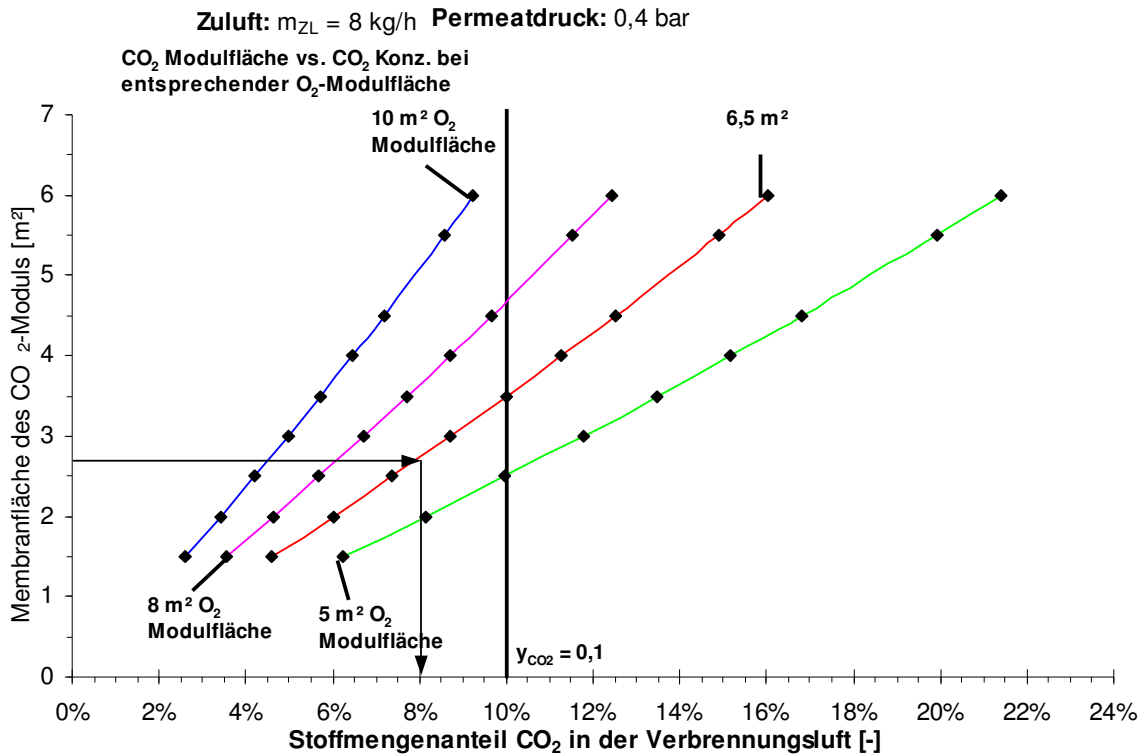


Abb. 45: Konzentration von CO₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **8 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 2

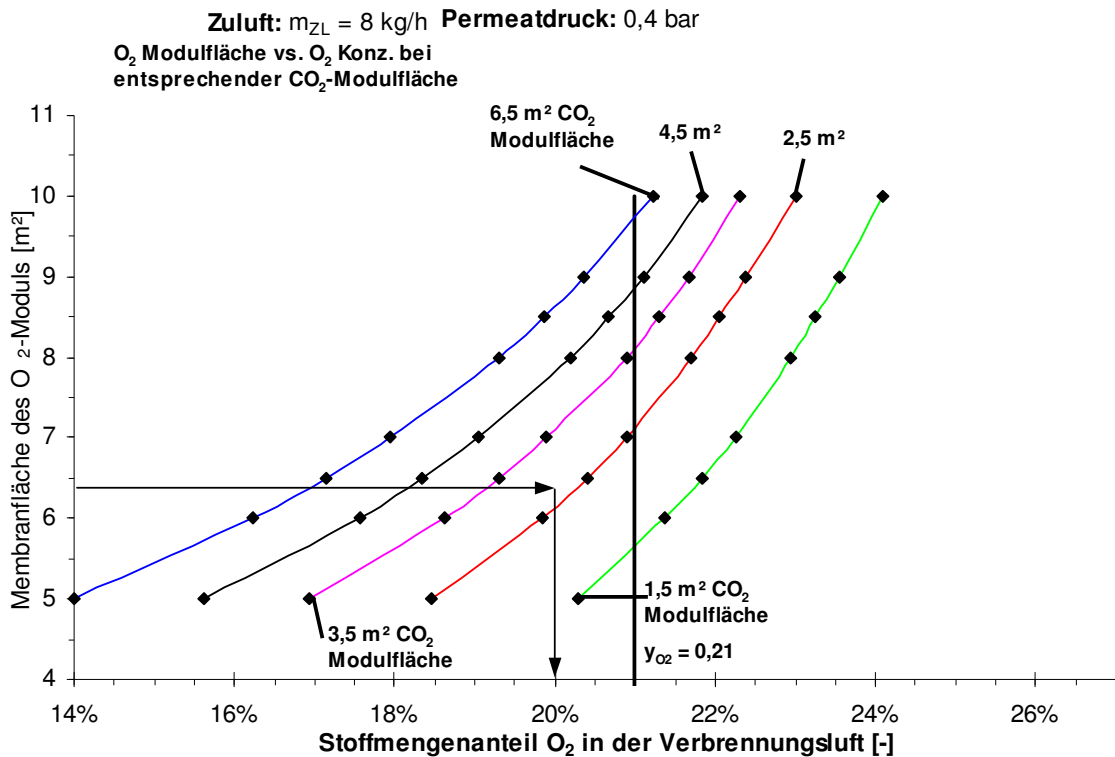


Abb. 46: Konzentration von O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **8 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 2

Aus den Abb. 45 und Abb. 46 lassen sich mit den Modulflächen:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 2,7 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 6,4 \text{ m}^2.$$

folgende Verbrennungsluftzusammensetzungen ablesen:

$$\text{CO}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 8 \%$$

$$\text{O}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 20 \%$$

Durch Variation der Membranflächen beider Module lassen sich folgende optimale Flächen bestimmen:

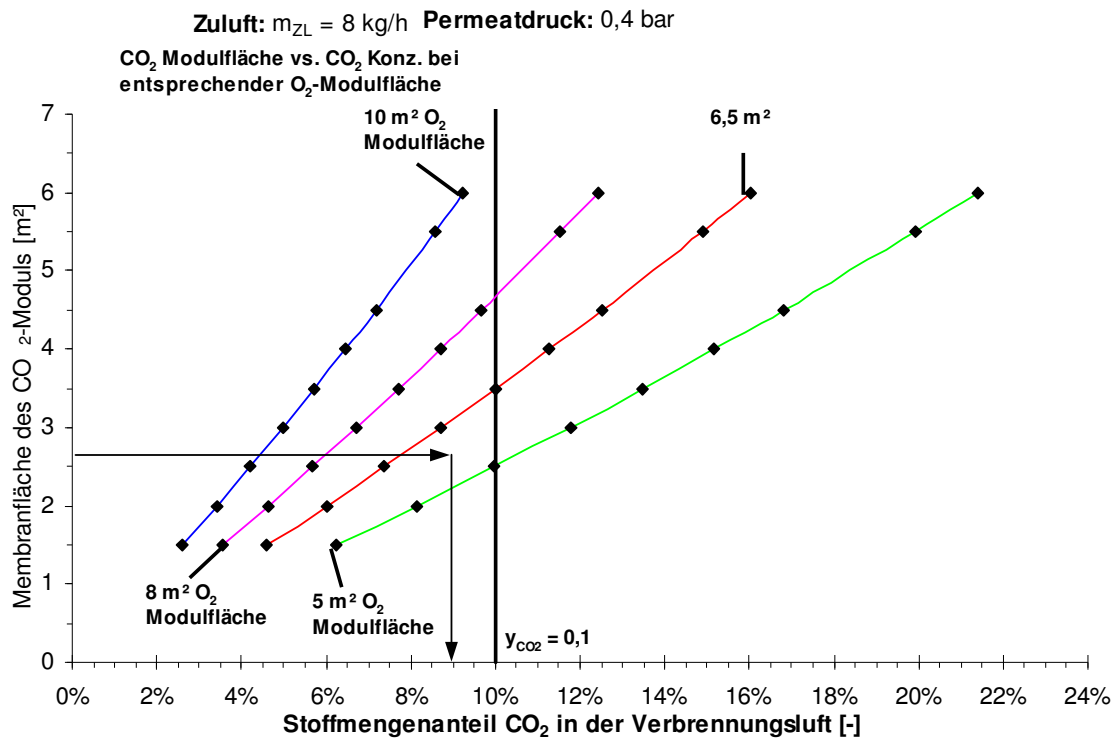


Abb. 47: Konzentration von CO₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 8 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 2

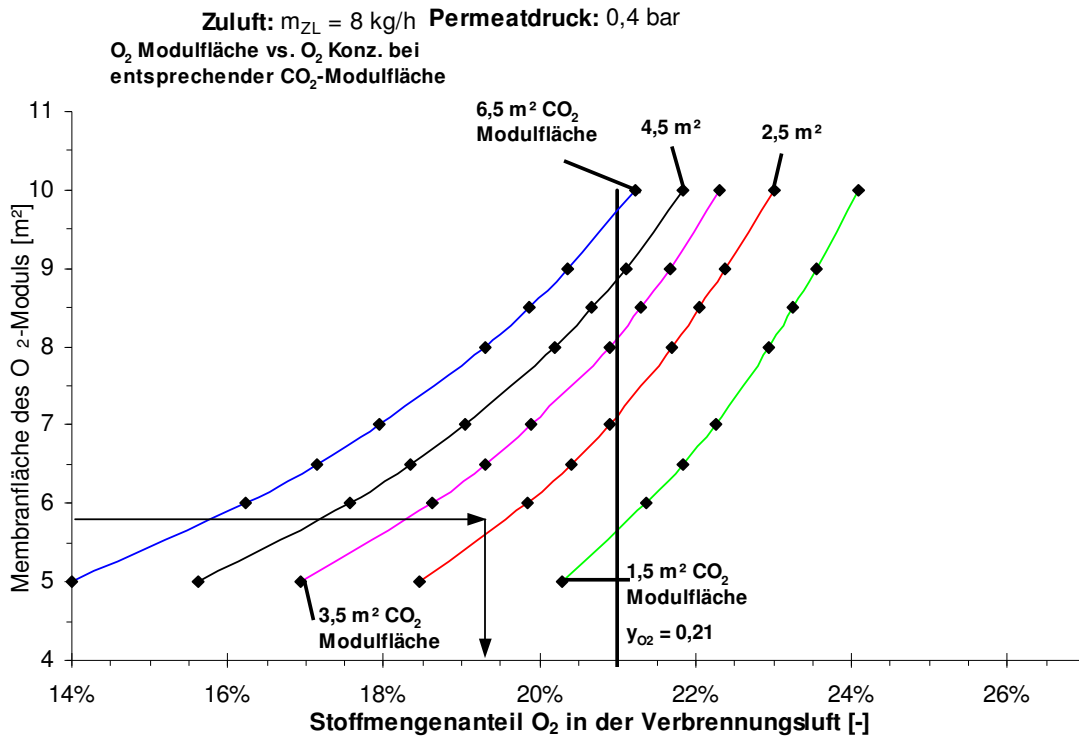


Abb. 48: Konzentration von O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und **8 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 2

Aus den Abb. 47 und Abb. 48 lassen sich mit den variierten Modulflächen:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 2,6 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 5,7 \text{ m}^2.$$

folgende Verbrennungsluftzusammensetzungen ablesen:

$$\text{CO}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 8,9 \%$$

$$\text{O}_2\text{-Stoffmengenanteil: } 19,3 \%$$

für 0,4 bar Permeatdruck und $m_{ZL} = 8 \text{ kg/h}$ Zuluftstrom.

Aus den Abb. 43 und Abb. 44 lässt sich für diese Modulflächen folgende Vakuumpumpenleistung und folgender Gesamtverbrennungsluftstrom ablesen:

$$\text{Vakuumpumpenleistung: } P_{\text{Vak}} = 650 \text{ W}$$

$$\text{Gesamtverbrennungsluftstrom: } m_{\text{VL}} = 26,6 \text{ kg/h.}$$

In dem folgenden Fließbild sind alle relevanten Daten für diese Modulflächen eingetragen.

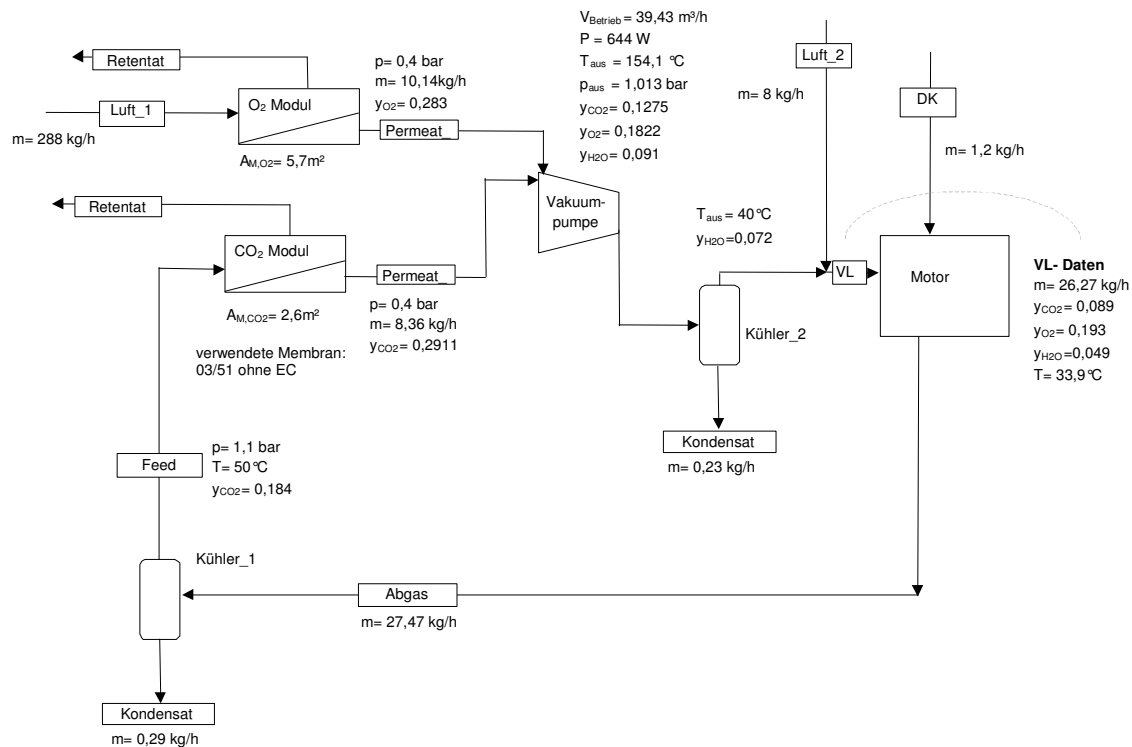


Abb. 49: Fließbild mit Stoffstromdaten bei Verwendung der vorher bestimmten Modulflächen für die Membran 2 und **8 kg/h Zuluft**

In der Abb. 49 zu erkennen ist, sind die verwendeten Modulflächen der beiden Module viel kleiner als in Abb. 29 dargestellt. Bei gleicher Vakuumpumpenleistung und annähernd gleichem Verbrennungsluftstrom sind die erreichten Zusammensetzungen ebenfalls geringer. Dies liegt an der „offneren“ Membranstruktur, die dadurch permeabler für die Gase ist aber gleichzeitig an Selektivität verliert. Um die Zielkonzentrationen von 10 % CO₂ und 21 % O₂ zu erreichen, muss hier ebenfalls wie auch schon bei Membran 3 die Modulflächen und damit auch die Vakuumpumpenleistung erhöht werden.

Die bei diesen Modulflächen erforderliche Vakuumpumpe benötigt ca. 11 % der vom Motor (1B30V) erzeugten Leistung von max. 5,5 kW.

Bei Verwendung eines kleineren Motors (Hatz 1B20), welcher einen Verbrennungsluftstrom von $m_{VL}=24 \text{ kg/h}$ benötigt verändert sich ebenfalls die Zusammensetzung der Verbrennungsluft.

4.2.2 Auslegung der Membranmodule unter Verwendung von Membran 2 für einen Verbrennungsluftstrom von 24 kg/h

Für den Motor 1B20 wird ein Verbrennungsluftstrom von ca. 24 kg/h benötigt. Dadurch kann die Zuluftmenge reduziert werden, was bei gleichen Modulflächen wie in Abb. 49 angegeben, eine geänderte Zusammensetzung der Verbrennungsluft zur Folge hätte.

Aus diesem Grund wird unter folgenden Festlegungen die Modulfläche neu bestimmt:

- Basis des Verbrennungsluftmassenstroms (m_{VL}): 24 kg/h
- O_2 -Konzentration in der Verbrennungsluft: > 21 Vol%
- CO_2 -Konzentration in der Verbrennungsluft: > 10 Vol%
- Verwendung der Membran 2 (03/51 ohne EC).

Um den Verbrennungsluftstrom zu reduzieren wird die Zuluft auf 2 kg/h verringert. Durch die hohen Permeabilitäten der Membran 2 entsteht ein großer Permeatmassenstrom, der mit dem Permeatstrom des O_2 -Moduls wieder mit Sauerstoff angereichert werden muss. Durch die Reduzierung des Zuluftstroms, vergrößert sich die benötigte O_2 -Modulfläche stark. Dadurch werden hohe Vakuumpumpenleistungen benötigt.

Die folgende Abbildung zeigt die dadurch entstehenden Modulflächen und die Zusammensetzung der Verbrennungsluft.

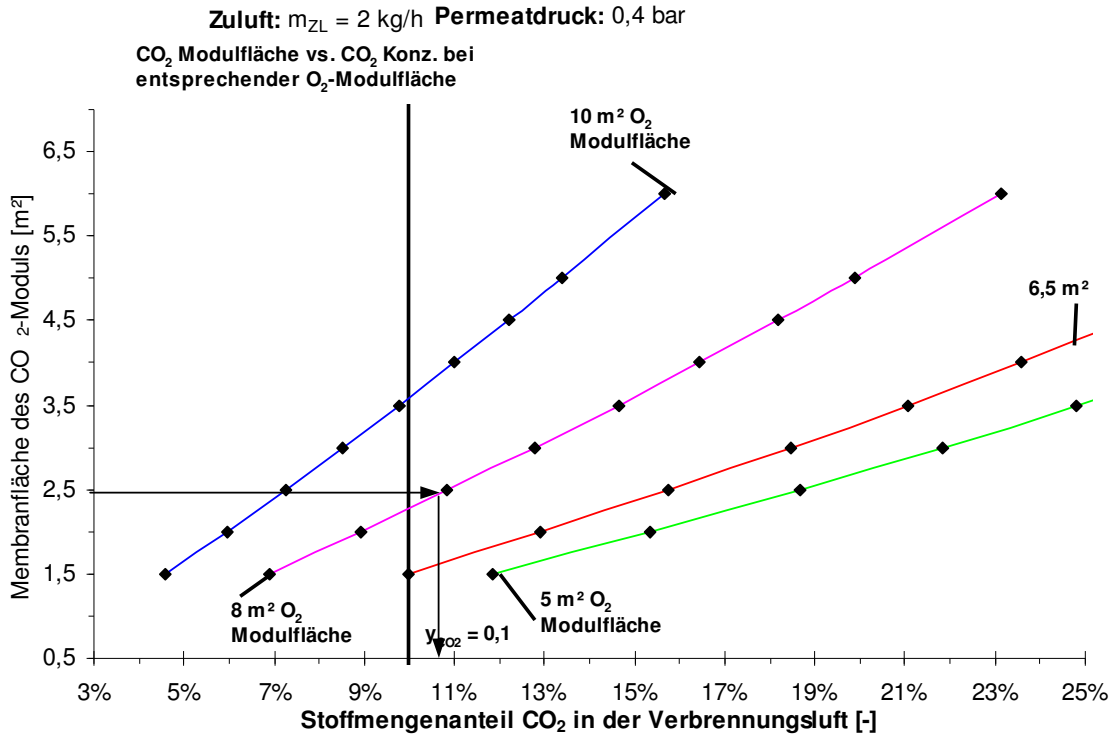


Abb. 50: Konzentration von CO₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 2 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 2

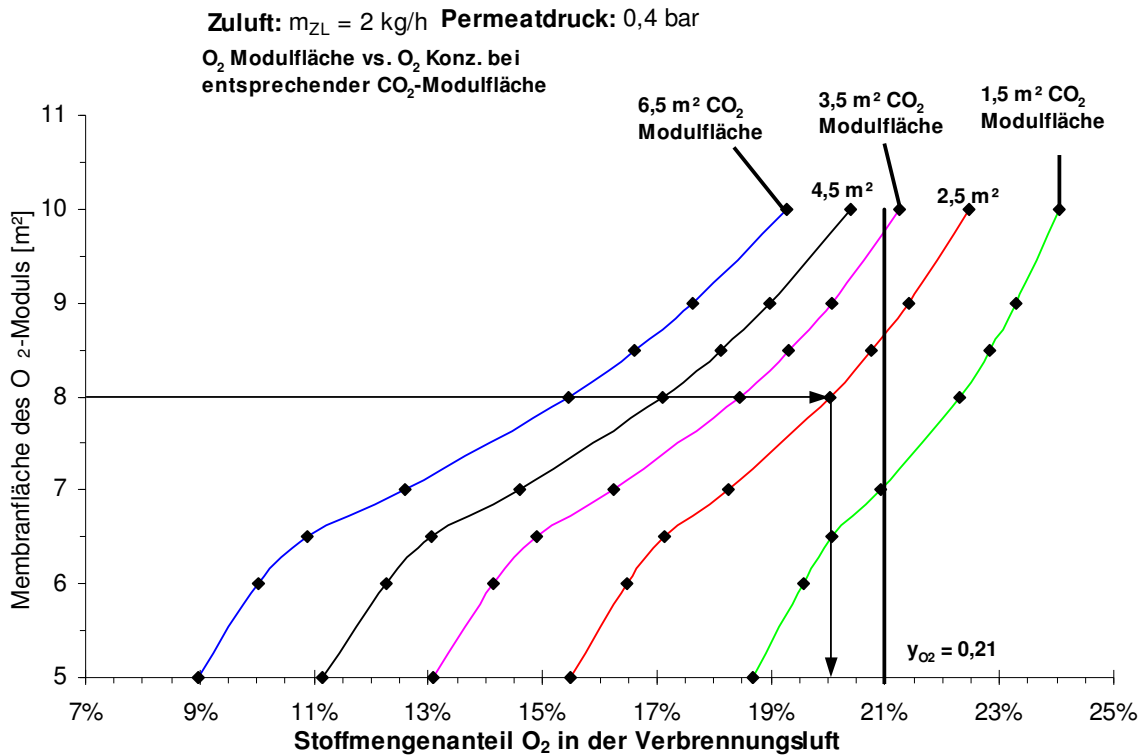


Abb. 51: Konzentration von O₂ in der Verbrennungsluft in Abhängigkeit von den Modulflächen bei 0,4 bar Permeatdruck und 2 kg/h Zuluft, bei Verwendung der Membran 2

Mit diesen in den Abb. 50 und Abb. 51 eingetragenen Flächen lassen sich die Zielkonzentration fast erreichen. Es muss aber noch in Abb. 52 und Abb. 53 die Vakuumpumpenleistung und der Verbrennungsluftstrom überprüft werden.

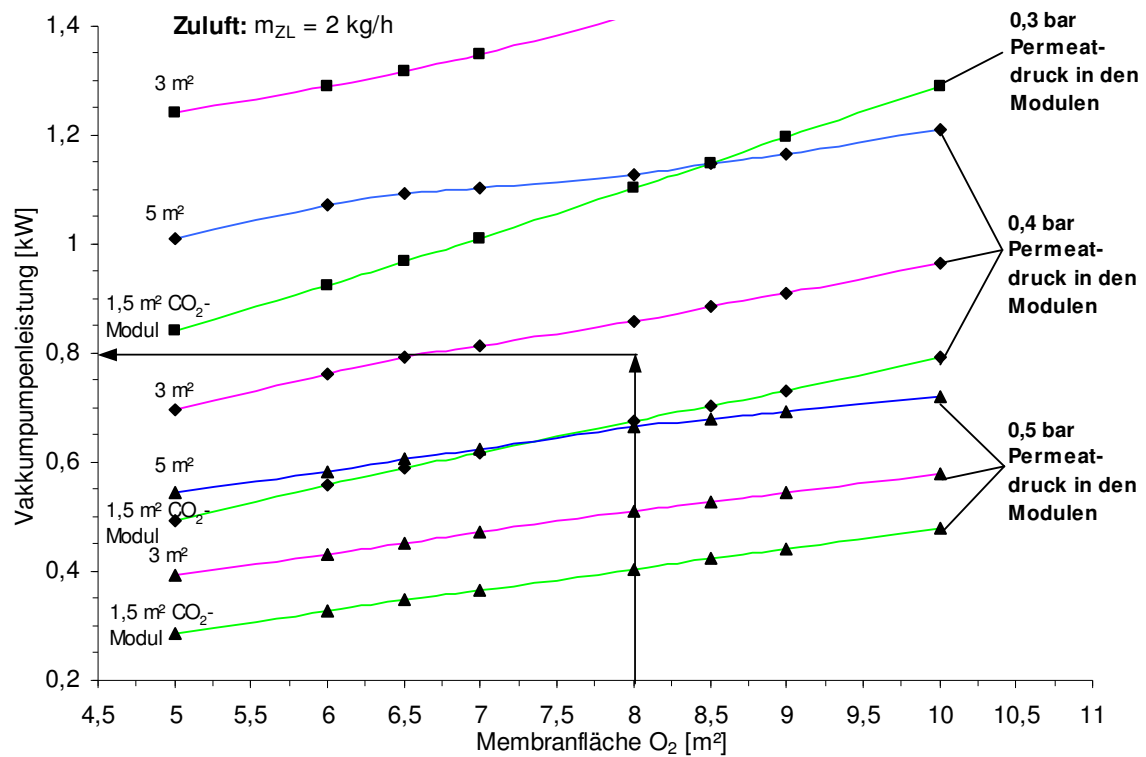


Abb. 52: Vakuumpumpenleistung in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei **2 kg/h Zuluft**, bei Verwendung der Membran 2

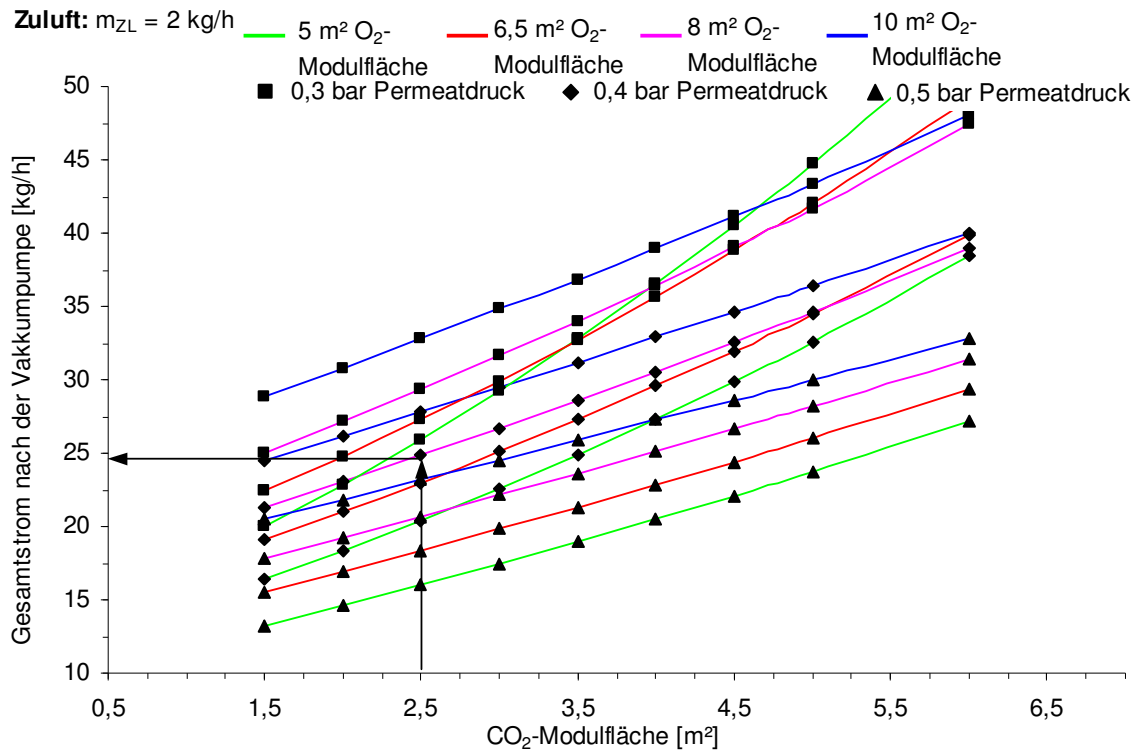


Abb. 53: gesamt Verbrennungsluftstrom bei **2 kg/h Zuluft** in Abhängigkeit von den Modulflächen und des Permeatdrucks bei Verwendung der Membran 2

Aus den vorherigen Abbildungen lassen sich folgende Modulflächen:

$$\text{CO}_2\text{-Modul} = 2,5 \text{ m}^2$$

$$\text{O}_2\text{-Modul} = 8 \text{ m}^2$$

und folgende Verbrennungsluftzusammensetzungen und Vakuumpumpenleistung ablesen:

CO₂-Stoffmengenanteil: 10,8 %

O₂-Stoffmengenanteil: 20,01 %.

Vakuumpumpenleistung: $P_{\text{Vak}} = 800 \text{ W}$

Gesamtverbrennungsluftstrom: $m_{\text{VL}} = 24,9 \text{ kg/h}$

für 0,4 bar Permeatdruck und $m_{\text{ZL}} = 2 \text{ kg/h}$ Zuluftstrom.

Wie zu erkennen ist, ist es nicht möglich den Verbrennungsgesamtstrom zu verringern und gleichzeitig die Zusammensetzung positiv zu beeinflussen. Ohne die in Abb. 49 angegebene Vakuumpumpenleistung stark zu verändern. Dieses Verhalten lässt sich mit der hohen Permeabilität der CO₂-Membran erklären, was bei Verringerung der Zuluft eine große O₂-Modulfläche erfordert, um den Gesamtstrom 58

auf die geforderte Sauerstoffkonzentration anzuheben. Um dies zu erreichen, muss die Vakuumpumpenleistung erhöht werden. Bei Vergrößerung des Zuluftstroms ergeben sich die selben Probleme, da dann zwar das O₂-Modul kleiner ausfällt aber eine große CO₂-Modulfläche benötigt wird um die Zielkonzentrationen zu erreichen. Dies wiederum bedingt eine größere Vakuumpumpenleistung.

In der Abb. 54 sind alle relevanten Daten für die in den vorherigen Abbildungen bestimmten Modulflächen angegeben. Das Leistungsverhältnis Vakuumpumpe/Motor beträgt, bei Verwendung des Motors (1B20), ca. 0,22.

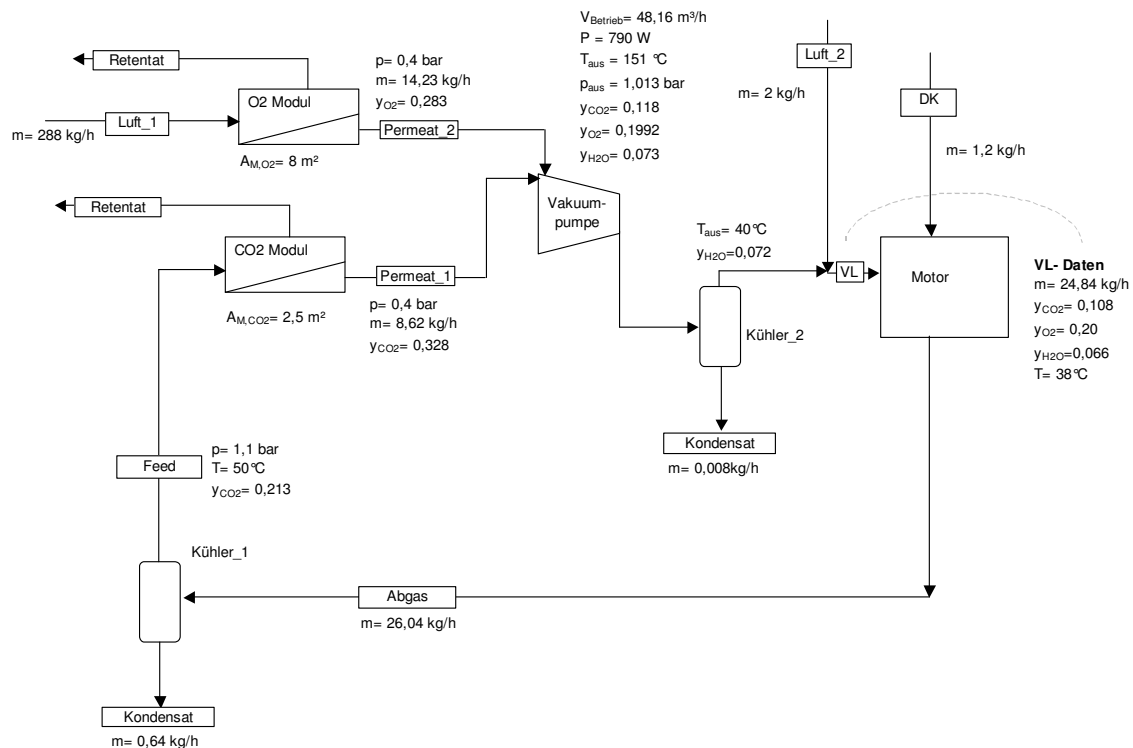


Abb. 54: Fließbild mit Stoffstromdaten bei Verwendung der vorher bestimmten Modulflächen für die Membran 2, bei **2 kg/h Zuluft**

5 Zusammenfassung der Modulauslegung

Wie schon in den diskutierten Diagrammen zu erkennen war, war mit den verfügbaren Komponenten eine Anreicherung des Sauerstoffs auf über 21 % und des Kohlendioxids auf über 10 % bei einem Verbrennungsluftstroms von 26 kg/h nicht möglich. Um diese Konzentrationen zu erreichen, müssten die Membranflächen vergrößert werden und damit auch die Vakuumpumpe. Für das Kohlendioxidmodul wurde die Membran 3 (03/51 mit EC) gewählt und die gebauten Module haben die wie in Abb. 29 angegebenen Flächen. Durch diese Kombination werden erhöhte Konzentrationen von CO₂ und O₂ in der Verbrennungsluft unter den vorgegebenen Bedingungen erreicht.

Bei Verwendung des kleinern Motors werden die in Abb. 35 angegebenen Modulflächen besser geeignet. Es ist dann möglich die geforderten Konzentrationen unter Verwendung einer größeren Vakuumpumpe, mit dem Modulaufbau wie in Abb. 40 gezeigt, zu erreichen.

Von dem Einsatz des CO₂-Moduls mit der Membran 2 ist aufgrund der ungünstigen Modulflächen abzusehen.

Zum Abschätzen der Modulgrößen kann aus den folgenden beiden Diagrammen für die benötigten Modulflächen die Taschenanzahl, Modulgewicht und die Modulhöhe abgelesen werden. Hierbei wird davon ausgegangen, das der Modulaufbau für beide Module gleich ist.

In den Abbildungen (Abb. 55 und Abb. 56) kann für die in Abb. 29 angegebenen Flächen, bei einem Gesamtverbrennungsluftstrom von $m_{VL} = 26 \text{ Kg/h}$, folgende Gewichte und Abmaße abgelesen werden:

CO₂-Modul Fläche: = 8,4 m²

O₂-Modul Fläche: = 6,15 m².

CO₂-Modul Gewicht: = 9,71 kg

O₂-Modul Gewicht: = 8,94 kg.

Maße CO₂-Modul: 600x300x217 mm → 15 Liter

Maße O₂-Modul: 600x300x199 mm → 11,8 Liter

Für den Gesamtverbrennungsluftstrom von $m_{VL} = 24 \text{ Kg/h}$ können für die Flächen, wie in Abb. 35 angegeben, folgende Daten abgelesen werden:

CO₂-Modul Fläche: = 7,6 m²

O₂-Modul Fläche: = 6,8 m².

CO₂-Modul Gewicht: = 9,5 kg

O₂-Modul Gewicht: = 9,16 kg.

Maße CO₂-Modul: 600x300x212 mm → 14,1 Liter

Maße O₂-Modul: 600x300x204 mm → 12,7 Liter.

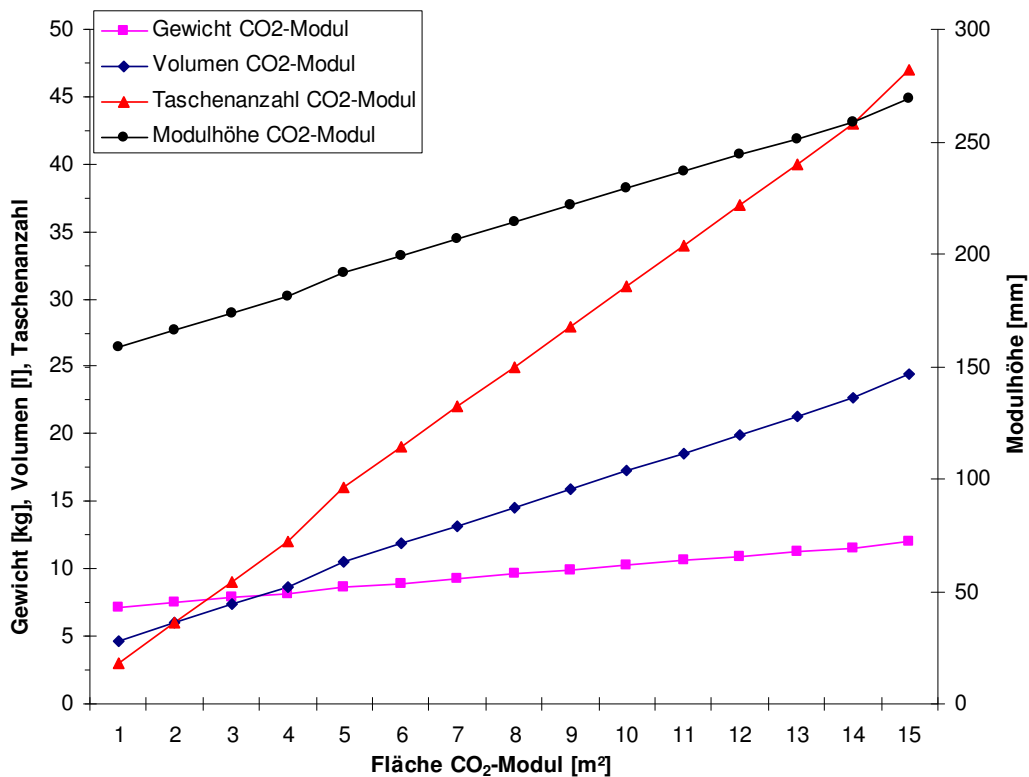


Abb. 55: CO₂-Moduldaten bei Verwendung des Flachkontakors

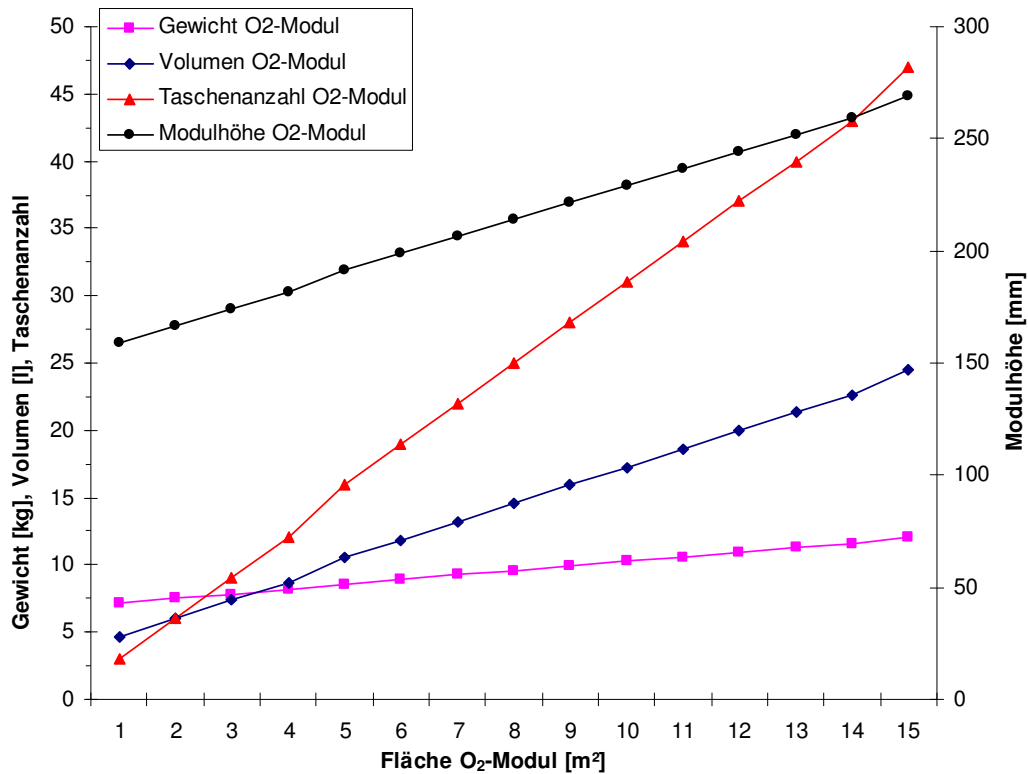


Abb. 56: O₂-Moduldaten bei Verwendung des Flachkontaktors

6 Untersuchungen der Membranmodule auf dem Motorenprüfstand

6.1 Untersuchungsprogramm

Die Untersuchungen der Membranmodule auf dem Motorenprüfstand umfassten folgendes Programm:

- a) Testung des Sauerstoffanreicherungs-Membranmodul 1 (O₂-MM1) an Motoren vom Typ 1B30V und 1B20 der Fa. Motorenfabrik Hatz
- b) Testung des Sauerstoffanreicherungs-Membranmoduls 2 (O₂-MM2) am Motor 1B20
- c) Untersuchungen mit dem Kohlendioxid-Abtrennungsmodul (CO₂-MM) am Motor 1B20
- d) Untersuchungen bei gleichzeitigem Einsatz der Module O₂-MM2 und CO₂-MM am Versuchsträger 1B20

Entsprechend dem Arbeitsplan des Projekts war vorgesehen, alle Untersuchungen an einem Motor durchzuführen. Während der Untersuchungen mit dem Modul O₂-MM1 kam es zu einem Defekt (ohne Zusammenhang mit den Modultest) am Motor 1B30V, so dass für die weiteren Arbeiten ein Motor vom Typ 1B20 verwendet worden ist. Bei beiden Motoren handelt es sich um 1-Zylinder-Viertakt-Dieselmotoren der Fa. Motorenfabrik Hatz. Die technischen Spezifikationen sind in Tab. 3 zu sehen.

Tab. 3: Motorspezifikationen

	1B30V	1B20
	1-Zylinder-Viertakt-Dieselmotor, Direkteinspritzung	
Hubraum [l]	0,347	0,232
Drehzahlbereich [min ⁻¹]	800 ... 3600	900 ... 3600
Max. Drehmoment [Nm]	18 bei 2000 min ⁻¹	11 bei 2500 min ⁻¹
Leistung [kW]	5,5 bei 3600 min ⁻¹	3,5 bei 3600 min ⁻¹
	5,2 bei 3000 min ⁻¹	3,2 bei 3000 min ⁻¹

Die Tabellen Tab. 3 und Tab. 4 enthalten die für die Modultests gewählten Motorbetriebspunkte. Der Motor 1B30V ist in 4 Betriebspunkten (eine Drehzahl, vier Laststufen) und der Motor 1B20 in 12 Betriebspunkten (vier Drehzahlen mit jeweils 3 Laststufen) betrieben worden.

Die Bestimmung der Partikelemission und der Konzentrationen der gasförmigen Komponenten in der Verbrennungsluft sowie im Abgas erfolgten mit folgenden Messgeräten:

- Partikelemission: Smokemeter 415, Fa. AVL
- O₂, CO₂, CO, HC: Messanlage Advance Optima, Fa. ABB
- NO_x: CLD 700ht, Fa. Eco Physics

Tab. 4: Betriebspunkte Motor Hatz 1B30V

Betriebspunkt	Drehzahl [min ⁻¹]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]	Luftmassenstrom [kg/h]	Kraftstoffverbrauch [kg/h]
1	2200	4,0	0,9	24,8	0,4
2	2200	8,0	1,9	24,6	0,6
3	2200	12,0	2,7	24,3	0,9
4	2200	13,4	3,1	24,1	1,0

Tab. 5: Betriebspunkte Motor Hatz 1B20

Betriebspunkt	Drehzahl [min ⁻¹]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]	Luftmassenstrom [kg/h]	Kraftstoffverbrauch [kg/h]
1	2200	3,5	0,8	18,9	0,5
2	2200	6,9	1,6	18,9	0,7
3	2200	10,0	2,3	18,9	1,0
4	2600	3,5	0,9	19,7	0,5
5	2600	7,0	1,9	19,7	0,7
6	2600	10,2	2,8	19,7	1,0
7	3000	3,4	1,1	20,4	0,5
8	3000	6,7	2,1	20,4	0,7
9	3000	9,8	3,1	20,4	1,0
10	3400	3,2	1,1	23,4	0,5
11	3400	6,4	2,3	23,4	0,7
12	3400	9,3	3,3	23,4	1,0

6.2 Untersuchungen mit den Sauerstoffanreicherungsmodulen

6.2.1 Versuchsaufbau

Die Abb. 57 und Abb. 58 zeigen den Versuchsaufbau zur Testung der Sauerstoffanreicherungsmodule auf dem Motorenprüfstand. Der Feedstrom (Luft) wurde mit einem Gebläse, welches zur Entfernung von Staubpartikeln mit einem Filter versehen war, in das Modul gefördert. Die Module sind mit Hilfe einer Vakuumpumpe mit Unterdruck betrieben worden. Die Vakuumpumpe war nicht regelbar, so dass die

Druckdifferenz über das jeweilige Modul nicht variierbar war und somit Permeatstrom und –zusammensetzung stets konstant waren.

Die notwendige Verbrennungsluftmenge des Motors ist vom Betriebspunkt abhängig und beträgt bei den verwendeten Motoren zwischen 18,9 und 24,8 kg/h (Voruntersuchungen ergaben, dass der von der Vakuumpumpe bereit gestellte Permeatstrom kleiner (ca. 16 kg/h bei O₂-MM1, ca. 11 kg/h bei O₂-MM2) als die benötigte Verbrennungsluftmenge ist. Deshalb ist zwischen Pumpe und Motoreinlass ein Bypass geschaffen worden, über den die zusätzlich benötigte Luft angesaugt werden kann.

Der Sauerstoffgehalt ist im Permeat (nach Vakuumpumpe) und in der Verbrennungsluft (unmittelbar vor Motoreinlass) gemessen worden. Im Abgas wurden die Partikelemission (Schwärzungszahl) und die Emission der gasförmigen Komponenten NO_x, CO, HC, CO₂ und O₂ bestimmt.

Weiterhin sind der Verbrennungsluftmassenstrom, der Kraftstoffverbrauch sowie relevante Temperaturen und Drücke (z.B. Abgasgegendruck, Verbrennungslufttemperatur) ermittelt worden.

In Tab. 6 sind die Parameter und in Abb. 59 der Aufbau der zwei getesteten Module zu sehen. Auf dem Motorenprüfstand ist zunächst das Modul O₂-MM1 getestet worden. Die Untersuchungsergebnisse sind in die Entwicklung des zweiten Moduls (O₂-MM2) eingeflossen, welches aufgrund der geringeren Membranfläche von 6,15 m² (Modul O₂-MM1: 17,8 m²) kleinere geometrische Maße und ein geringeres Gewicht besitzt.

Für alle Untersuchungen ist eine Vakuumpumpe mit einem Leistungsbedarf von 0,6 kW und ein Gebläse mit einem Leistungsbedarf von 0,1 kW verwendet worden.

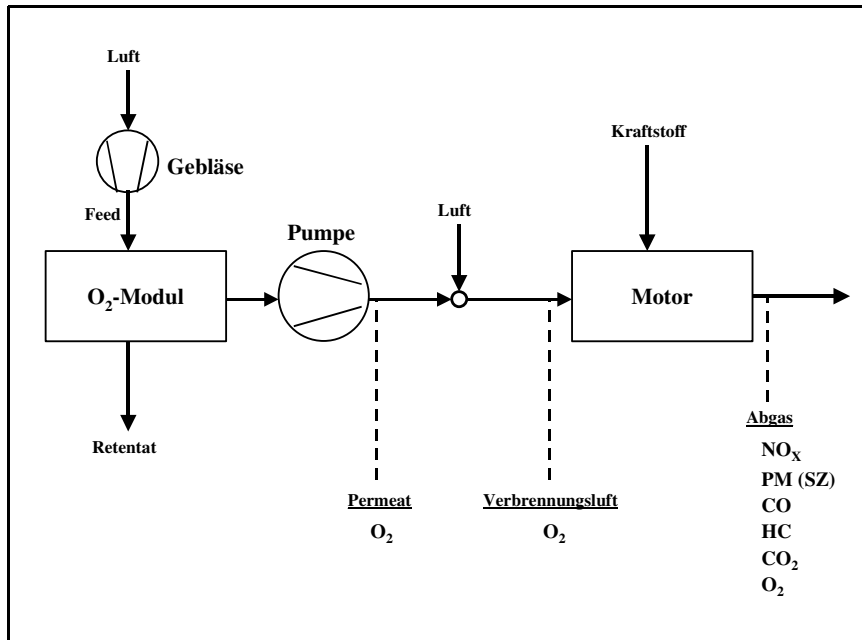


Abb. 57: Versuchsaufbau zur Testung der Sauerstoffanreicherungsmodule

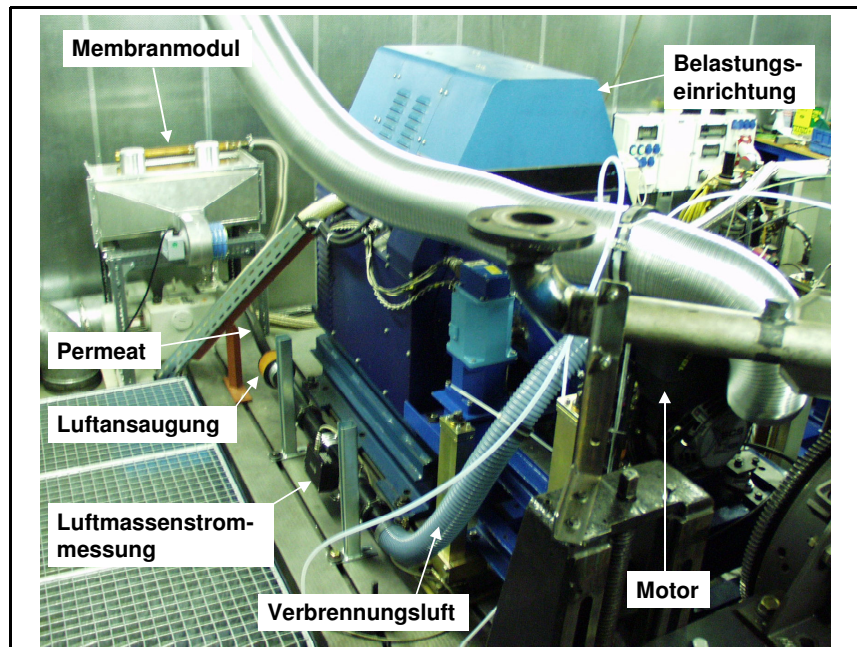


Abb. 58: Motorenprüfstand zur Testung des Sauerstoffanreicherungsmoduls O₂-MM1 am Motor Hatz 1B30V

Tab. 6: Parameter der Sauerstoffanreicherungsmodule

	O ₂ -MM1	O ₂ -MM2
Länge/Breite/Höhe [mm]	650/300/250	650/300/110
Masse (ohne Gebläse u. Pumpe) [kg]	27	21
Membranfläche [m ²]	17,8	6,15
Leistungsbedarf Pumpe [kW]	0,6	
Leistungsbedarf Gebläse [kW]	0,1	

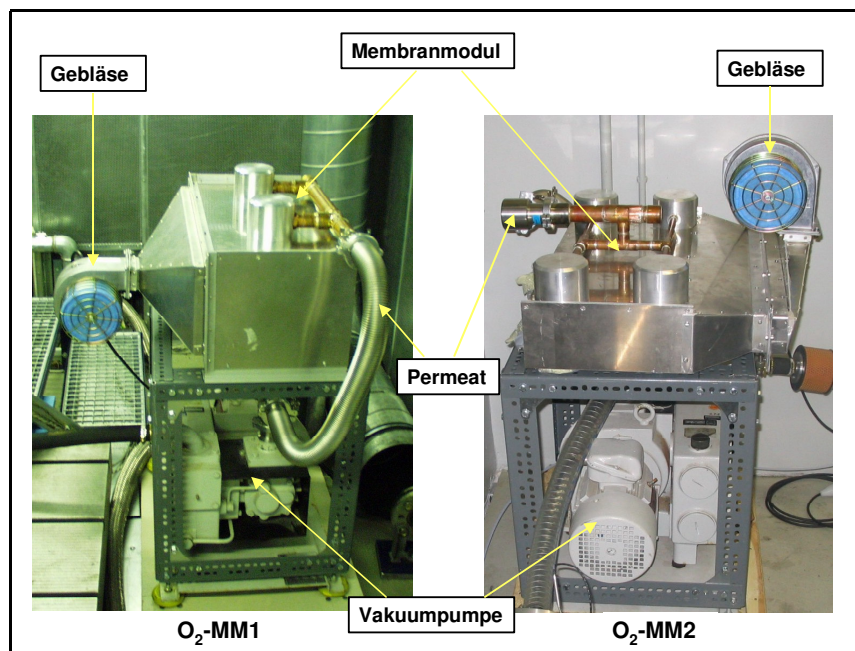


Abb. 59: Sauerstoffanreicherungsmodule O₂-MM1 und O₂-MM2

6.2.2 Versuchsergebnisse

6.2.2.1 Modul O₂-MM1

a) Motor Hatz 1B30V

Abb. 60 zeigt den Einfluss der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft auf die Emission von Partikeln (gemessen als Schwärzungszahl) und Stickoxiden. Ohne Membranmodul beträgt der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft 20,4 Vol-%. Bei Zuschaltung des Moduls wird ein Sauerstoffgehalt von 24,8 Vol-% erreicht. Es ist zu sehen, dass die Schwärzungszahl bei höheren Sauerstoffgehalten deutlich abnimmt (um ca. 80 %, siehe Tab. 7). Die Stickoxidemission steigt erwartungsgemäß stark an, z.B. im Betriebspunkt 4 von 410 auf 1500 ppm.

Die Emission von Kohlenmonoxid verhält sich analog der Partikelemission, d.h. ein zunehmender Sauerstoffgehalt führt zu einer Emissionsreduzierung.

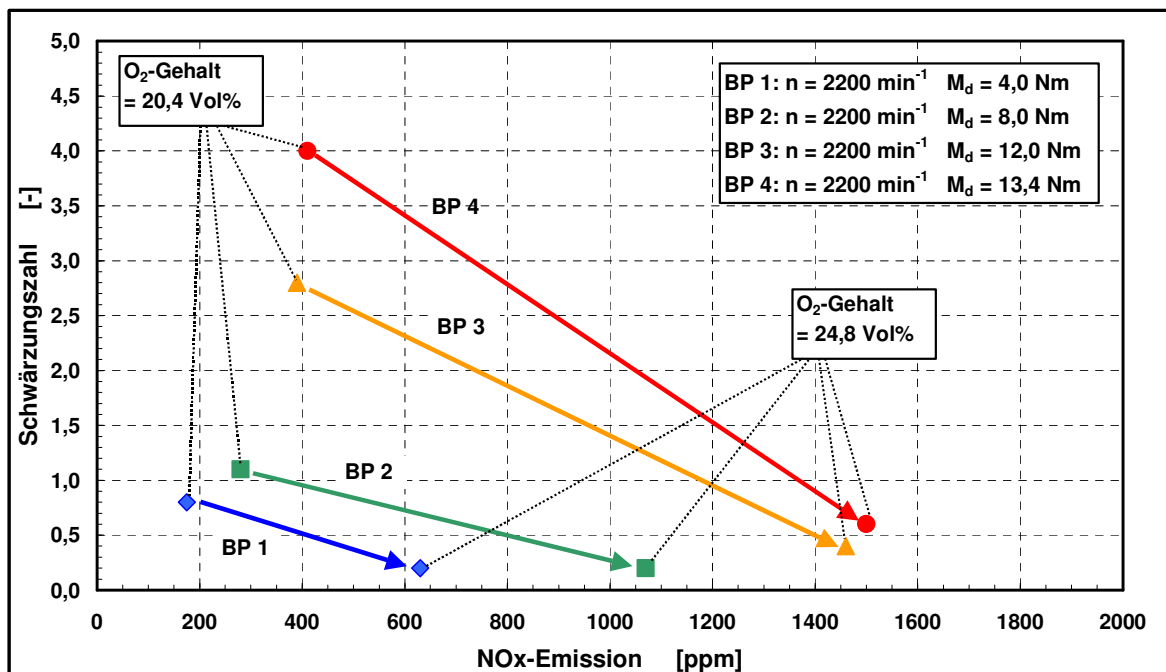


Abb. 60: Schwärzungszahl und Stickoxidemission ohne und mit Membranmodul O₂-MM1 am Motor 1B30V

Tab. 7: SZ, NO_x- und CO-Emission ohne und mit Modul O₂-MM1 am Motor 1B30V

Betriebspunkt	Verbrennungsluft O ₂ -Gehalt [Vol-%]		Schwärzungszahl [-]		NO _x -Emission [ppm]		CO-Emission [ppm]	
	ohne Modul	mit Modul	ohne Modul	mit Modul	ohne Modul	mit Modul	ohne Modul	mit Modul
1	20,4	24,8	0,8	0,2 -75%	175	630 +260%	310	180 -42%
2	20,4	24,8	1,1	0,2 -82%	280	1070 +282%	250	110 -56%
3	20,4	24,8	2,8	0,4 -86%	390	1460 +274%	600	100 -83%
4	20,4	24,8	4,0	0,6 -85%	410	1500 +266%	2800	350 -87%

b) Motor Hatz 1B20

Tab. 8 zeigt die Untersuchungsergebnisse der Tests mit dem Modul O₂-MM1 am Motor 1B20. Ausgehend von einem Sauerstoffgehalt von 20,8 Vol-% ohne Modul wird in der Verbrennungsluft bei Zuschaltung des Moduls eine Sauerstoffkonzentration von ca. 27 Vol-% erreicht. Erwartungsgemäß sinkt die Schwärzungszahl um mehr als 50 %, die Stickoxidemission wird auf ca. das Dreifache erhöht. Die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen werden aufgrund des höheren Sauerstoffangebotes bei Modulbetrieb vermindert.

Tab. 8: SZ, NO_x-, CO und HC-Emission ohne und mit Modul O₂-MM1 am Motor 1B20

Motor- betriebs- punkt	Verbrennungs- luft		Abgasemission							
	O ₂ -Gehalt [Vol-%]		Schwärzungszahl [-]		NO _x [ppm]		CO [ppm]		HC [ppm]	
	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM
1	20,8	27,2	0,62	0,31 -50 %	188	645 +243 %	1444	1080 -25 %	915	715 -22 %
2	20,8	27,1	0,92	0,44 -52 %	265	905 +241 %	1256	935 -26 %	823	697 -15 %
3	20,8	27,1	1,48	0,60 -59 %	355	1200 +238 %	1076	870 -19 %	770	679 -12 %
4	20,8	27,3	0,81	0,29 -64 %	174	605 +248 %	1292	930 -28 %	794	624 -21 %
5	20,8	27,2	1,24	0,37 -70 %	250	840 +236 %	1065	820 -23 %	719	532 -26 %
6	20,8	27,2	1,60	0,45 -72 %	319	1050 +229 %	884	735 -17 %	715	578 -19 %
7	20,8	27,0	0,93	0,29 -60 %	173	565 +227 %	1032	820 -21 %	559	531 -5 %
8	20,8	27,0	1,48	0,40 -73 %	232	760 +228 %	995	760 -24 %	580	569 -2 %
9	20,8	27,0	1,88	0,57 -70 %	298	950 +219 %	857	660 -23 %	570	495 -13 %
10	20,8	27,2	0,97	0,36 -63 %	155	580 +181 %	1120	730 -35 %	812	596 -27 %
11	20,8	27,1	1,41	0,47 -67 %	201	750 +273 %	1046	775 -26 %	713	587 -18 %
12	20,8	27,2	1,77	0,80 -55 %	268	970 +262 %	862	670 -22 %	649	550 -15 %

6.2.2.2 Modul O₂-MM2

Die Untersuchungen des Moduls O₂-MM2 am Motor 1B20 ergaben die in Tab. 9 dargestellten Resultate. Die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen in der 70

Verbrennungsluft liegen bei Modulbetrieb zwischen 24,4 und 26,2 Vol-%, dementsprechend werden im Vergleich zu normaler Luft geringere Partikel-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen und höhere Stickoxidemissionen erhalten.

Tab. 9: SZ, NO_x-, CO- und HC-Emission ohne / mit Modul O₂-MM2 am Motor 1B20

Motor- betriebs- punkt	Verbrennungs- luft		Abgasemission							
	O ₂ -Gehalt [Vol-%]		Schwärzungszahl [-]		NO _x [ppm]		CO [ppm]		HC [ppm]	
	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM
1	20,8	26,1	0,62	0,35 -44 %	188	707 +276 %	1444	1331 -8 %	915	853 -7 %
2	20,8	26,2	0,92	0,43 -53 %	265	942 +255 %	1256	1195 -5 %	823	792 -4 %
3	20,8	26,2	1,48	0,59 -60 %	355	1224 +245 %	1076	916 -15 %	770	750 -3 %
4	20,8	25,3	0,81	0,29 -64 %	174	600 +245 %	1292	1102 -15 %	794	735 -7 %
5	20,8	25,4	1,24	0,43 -65 %	250	792 +217 %	1065	958 -10 %	719	713 -1 %
6	20,8	25,4	1,60	0,68 -57 %	319	1003 +214 %	884	870 -2 %	715	704 -2 %
7	20,8	24,7	0,93	0,35 -62 %	173	509 +194 %	1032	918 -11 %	559	526 -6 %
8	20,8	24,7	1,48	0,51 -66 %	232	660 +184 %	995	903 -9 %	580	563 -3 %
9	20,8	24,7	1,88	0,66 -65 %	298	847 +184 %	857	787 -8 %	570	554 -3 %
10	20,8	24,4	0,97	0,50 -48 %	155	435 +181 %	1120	1026 -8 %	812	767 -6 %
11	20,8	24,5	1,41	0,69 -51 %	201	559 +178 %	1046	984 -6 %	713	702 -2 %
12	20,8	24,5	1,77	0,85 -52 %	268	731 +173 %	862	763 -11 %	649	585 -10 %

6.2.2.3 Vergleich der Module O₂-MM1 und O₂-MM2

Beide Module haben bei den Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand ihre prinzipielle Tauglichkeit zur Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff und der damit verbundenen Beeinflussung der Schadstoffemission nachgewiesen.

Bei beiden Modulen sind im Permeat Sauerstoffgehalte von ca. 28 Vol-% gemessen worden. Der Permeatmassenstrom betrug bei Modul O₂-MM1 etwa 16 kg/h und bei Modul O₂-MM2 ca. 11 kg/h.

In der Verbrennungsluft sind mit dem Modul O₂-MM1 Sauerstoffgehalte von ca. 25 Vol-% bei Einsatz des Motors 1B30V und von ca. 27 Vol-% beim Motor 1B20 erreicht worden. Der niedrigere Wert beim Motor 1B30V ist mit dessen größerer Ansaugluftmenge erklärbar, hier wird das Permeat zur Erreichung der notwendigen Verbrennungsluftmenge stärker mit Luft verdünnt als beim Motor 1B20.

Bei Einsatz des Modules O₂-MM2 am Motor 1B20 wird in der Verbrennungsluft eine Sauerstoffkonzentration von ca. 26,2 Vol-% bei der Drehzahl 2200 min⁻¹ und von ca. 24,5 Vol-% bei der Drehzahl 3400 min⁻¹ gemessen. Bei diesen Untersuchungen ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Motordrehzahl und damit steigender Ansaugluftmenge die Sauerstoffkonzentration der Verbrennungsluft infolge größerer Verdünnung des Permeates mit Luft abnimmt.

Während der Tests auf dem Motorenprüfstand sind einzelne Betriebspunkte zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Module über einen längeren Zeitraum periodisch wiederholt worden. Dabei wurden über einen Zeitraum von ca. 4 Wochen stets reproduzierbare Werte erhalten.

Aufgrund der geringeren Membranfläche des Moduls O₂-MM2 (6,15 m²) im Vergleich zu Modul O₂-MM1 (17,8 m²) wurde eine Gewichtsreduzierung um etwa 6 kg und eine Verringerung der Modulhöhe um 140 mm erreicht (Tab. 6). Ein Nachteil dabei ist der geringere Permeatstrom (bei gleicher Sauerstoffkonzentration), so dass bei konstanten motorischen Bedingungen der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft bei Einsatz von Modul O₂-MM2 ca. 1 bis 2,5 Vol-% geringer ist als bei Modul O₂-MM1.

Beide Motoren erreichen in den gewählten Betriebspunkten eine Leistung zwischen 0,8 und 3,3 kW. Die für den Betrieb der Module notwendige Leistung beträgt ca. 0,7 kW (Pumpe 0,6 kW, Gebläse 0,1 kW).

6.3 Untersuchungen mit dem Kohlendioxidabtrennungsmodul

6.3.1 Versuchsaufbau

Das gesamte Abgas des Motors ist dem Modul zugeführt worden (Abb. 61). Zum Schutz der Membran vor Verunreinigungen bzw. chemisch aggressiven Abgasbestandteilen und zu hohen Temperaturen (max. 150 °C) ist dem Modul ein Partikelfilter (Keramikmonolith) und ein Kühler vorgeschaltet worden. Der Feedstrom bestand deshalb aus nahezu partikel- und wasserfreiem Abgas mit einer Temperatur von ca. 20 °C.

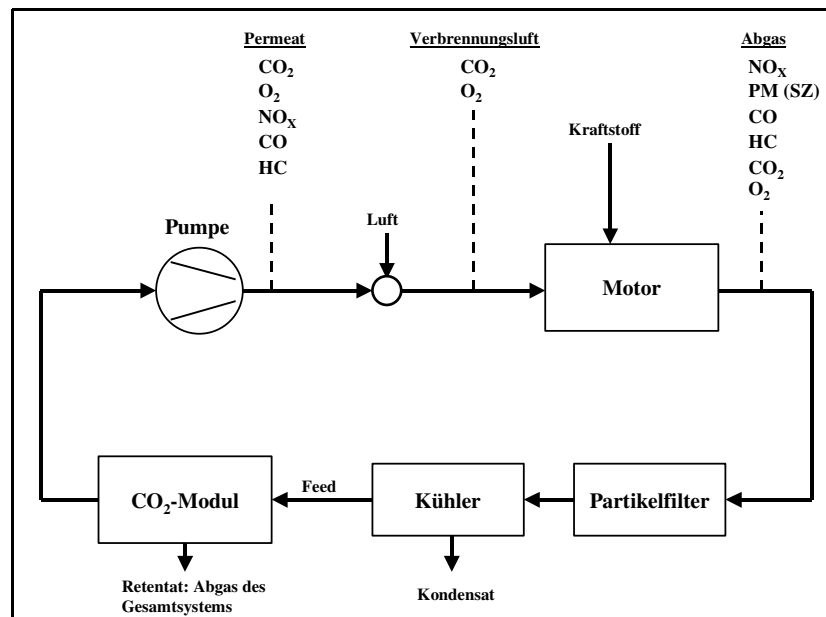


Abb. 61: Versuchsaufbau zur Testung des Kohlendioxidabtrennungsmoduls

Im Permeat sind neben dem Gehalt an Kohlendioxid auch die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen ermittelt worden. Das Ziel war festzustellen, wie sich die Membran gegenüber diesen Komponenten verhält bzw. welche Anteile dieser Komponenten aus dem Feed in die Verbrennungsluft gelangen. Besonders von Interesse waren Sauerstoff und Stickoxide, da deren Konzentration in der Verbrennungsluft einen wesentlichen Einfluss auf die Abgasemission besitzt.

Bei den im folgenden Abschnitt getroffenen Aussagen zur Schadstoffemission ist zu beachten, dass sich diese Werte auf das Abgas unmittelbar am Motorausgang beziehen. Das Abgas des Gesamtsystems ist aber das Retentat des CO₂-Moduls.

Tab. 10 und Abb. 62 zeigen Parameter bzw. Aufbau des CO₂-Moduls. Die Masse des Moduls ist hier nicht berücksichtigt worden, da das Modulgehäuse für andere Anwendungen (Überdruckbetrieb) ausgelegt war.

Tab. 10: Parameter des Kohlendioxidabtrennungsmoduls

	CO ₂ -MM
Länge/Durchmesser [mm]	490/32
Membranfläche [m ²]	8,4
Leistung Pumpe [kW]	0,6

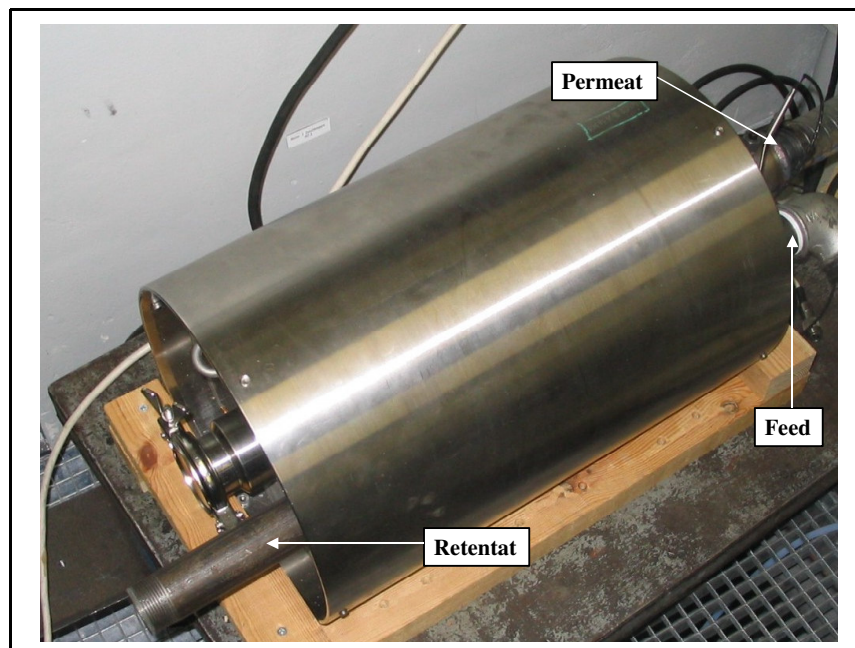


Abb. 62: CO₂-Modul

6.3.2 Versuchsergebnisse

Tab. 11 zeigt die Kohlendioxidgehalte im Feed (Abgas), im Permeat und in der Verbrennungsluft. Es ist zu sehen, dass je nach Motorbetriebspunkt zwischen 41 und 56 % des Kohlendioxides aus dem Feed in das Permeat übergeht. Im Betriebspunkt 6 zum Beispiel beträgt die CO₂-Konzentration im Feed 9,9 Vol-%, das entspricht bei einem Feedmassenstrom von 19,5 kg/h einem CO₂-Massenstrom von 3,0 kg/h. Im Permeat ist ein CO₂-Massenstrom von 1,5 kg/h enthalten, das sind bezogen auf den Feedgehalt 50 %.

Mit dem gewählten Versuchsaufbau sind in der Verbrennungsluft Kohlendioxidkonzentrationen zwischen 2,5 und 5,7 Vol-% erzielt worden. Hier muss berücksichtigt werden, dass das Permeat zwecks Erreichung der erforderlichen Verbrennungsluftmenge mit Luft vermischt worden ist.

Tab. 11: CO₂-Bilanz bei Test des CO₂-MM am Motor 1B20

Betriebspunkt	Feed			Permeat				Verbrennungsluft			Luft
	Massenstrom [kg/h]	CO ₂ -Gehalt [Vol-%]	CO ₂ -Gehalt [kg/h]	Massenstrom [kg/h]	CO ₂ -Gehalt [Vol-%]	CO ₂ -Gehalt [kg/h]	CO ₂ _Perm/CO ₂ _Feed [%]	Massenstrom [kg/h]	CO ₂ -Gehalt [Vol-%]	CO ₂ -Gehalt [kg/h]	Massenstrom [kg/h]
1	18,8	6,2	1,8	10,4	6,1	1,0	56	18,9	3,3	1,0	8,5
2	18,8	8,1	2,3	10,3	7,8	1,2	52	18,9	4,3	1,2	8,6
3	18,7	10,4	3,0	10,7	10,0	1,6	53	18,9	5,7	1,6	8,2
4	19,6	5,8	1,7	9,4	5,6	0,8	47	19,7	2,7	0,8	10,3
5	19,6	7,6	2,3	9,0	8,2	1,1	48	19,7	3,7	1,1	10,7
6	19,5	9,9	3,0	9,4	10,4	1,5	50	19,7	5,0	1,5	10,3
7	20,3	5,7	1,8	7,9	6,4	0,8	44	20,4	2,5	0,8	12,5
8	20,3	7,5	2,3	8,4	7,9	1,0	43	20,4	3,3	1,0	12,0
9	20,2	9,2	2,8	8,3	9,9	1,3	46	20,4	4,0	1,3	12,1
10	23,3	6,0	2,1	9,0	6,5	0,9	43	23,4	2,5	0,9	14,4
11	23,3	7,6	2,7	8,4	8,7	1,1	41	23,4	3,1	1,1	15,0
12	23,2	9,6	3,4	8,8	10,2	1,4	41	23,4	3,8	1,4	14,6

Da im Rahmen des Gesamtprojektes der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft eine entscheidende Bedeutung hat, ist untersucht worden, welche Anteile des Feedsauerstoffes in das Permeat gelangen. Tab. 12 verdeutlicht, dass zwischen 45 und 76 % des Sauerstoffes aus dem Feed in das Permeat übergehen.

Tab. 12: O₂-Bilanz bei Test des CO₂-MM am Motor 1B20

Betriebspunkt	Feed			Permeat				Verbrennungsluft			Luft
	Massenstrom [kg/h]	O ₂ -Gehalt [Vol-%]	O ₂ -Gehalt [kg/h]	Massenstrom [kg/h]	O ₂ -Gehalt [Vol-%]	O ₂ -Gehalt [kg/h]	O ₂ _Perm/O ₂ _Feed [%]	Massenstrom [kg/h]	O ₂ -Gehalt [Vol-%]	O ₂ -Gehalt [kg/h]	Massenstrom [kg/h]
1	18,8	15,1	3,1	10,4	17,8	2,0	65	18,9	19,1	4,0	8,5
2	18,8	12,7	2,6	10,3	16,0	1,8	69	18,9	18,2	3,8	8,6
3	18,7	10,0	2,1	10,7	13,8	1,6	76	18,9	16,9	3,5	8,2
4	19,6	15,2	3,3	9,4	17,9	1,9	58	19,7	19,5	4,3	10,3
5	19,6	13,0	2,8	9,0	16,2	1,6	57	19,7	18,7	4,1	10,7
6	19,5	10,9	2,4	9,4	14,3	1,5	63	19,7	17,7	3,9	10,3
7	20,3	15,1	3,4	7,9	17,9	1,6	47	20,4	19,7	4,4	12,5
8	20,3	13,0	2,9	8,4	16,4	1,5	52	20,4	19,0	4,3	12,0
9	20,2	11,1	2,5	8,3	14,9	1,4	56	20,4	18,4	4,2	12,1
10	23,3	14,8	3,8	9,0	17,9	1,8	47	23,4	19,7	5,1	14,4
11	23,3	12,8	3,3	8,4	16,1	1,5	45	23,4	19,1	4,9	15,0
12	23,2	10,4	2,7	8,8	14,1	1,4	52	23,4	18,3	4,7	14,6

Der Einfluss der Verbrennungsluftzusammensetzung auf die Schadstoffemission ist in Tab. 13 dargestellt. Wie erwartet nehmen die Partikel-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen bei Modulbetrieb aufgrund der niedrigen Sauerstoffkonzentration zu.

Die Stickoxidemission wird reduziert. Als Ursachen kommen in Betracht:

- a) der niedrige Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft
- b) der Gehalt an Kohlendioxid und damit die Abnahme des Stickstoffgehaltes in der Verbrennungsluft (von 78,1 Vol-% in normaler trockener Luft auf durchschnittlich 76,5 Vol-%)
- c) der NO_x-Gehalt in der Verbrennungsluft

Die Punkte a) und b) sind in einem vorausgehenden Projekt, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, ausführlich untersucht worden [5].

Aus früheren Untersuchungen am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der HTW Dresden (FH) ist bekannt, dass der Stickoxidgehalt der Verbrennungsluft einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung von "thermischen" Stickoxiden (Zeldovich-Mechanismus) bei der motorischen Verbrennung besitzt [6]. Um festzustellen ob mit dem verwendeten Modul eine Abtrennung von Stickoxiden aus dem Abgas erfolgt, ist eine Bilanz der Stickoxidmenge bei Moduleintritt (Feed bzw. Abgas) und im Permeat erstellt worden (Tab. 14). Im Feed sind in Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt 2,3 bis 3,8 g/h NO_x enthalten, im Permeat und damit in der Verbrennungsluft beträgt der 76

NO_x-Strom 0,9 bis 1,5 g/h, das bedeutet durchschnittlich ca. 38 % des NO_x aus dem Abgas werden der Verbrennungsluft zugeführt.

Aus den Erfahrungen der vergangenen Untersuchungen kann abgeschätzt werden, dass der Beitrag des mittels Moduls in der Verbrennungsluft enthaltenen NO_x zu den in Tab. 13 angegebenen NO_x-Emissionsminderungen ca. 5 % beträgt.

Die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffbilanzen bei Moduleingang (Feed) und Modulausgang unterscheiden sich nur unwesentlich. In Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt werden zwischen 26 und 46 % Kohlenmonoxid bzw. 24 bis 40 % Kohlenwasserstoffe, die im Feed enthalten sind, im Permeat gefunden (Tab. 15).

Tab. 13: SZ, NO_x-, CO- und HC-Emission ohne und mit CO₂-MM am Motor 1B20

Motor- betriebs- punkt	Verbrennungsluft				Abgasemission							
	O ₂ -Gehalt [Vol- %]		CO ₂ -Gehalt [Vol-%]		Schwärzungs- zahl [-]		NO _x [ppm]		CO [ppm]		HC [ppm]	
	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM
1	20,8	19,1	0,0	3,3	0,62	0,72 +16 %	188	99 -47 %	1444	2121 +47 %	915	1221 +33 %
2	20,8	18,2	0,0	4,3	0,92	1,44 +57 %	265	91 -66 %	1256	2033 +62 %	823	1150 +40 %
3	20,8	16,9	0,0	5,7	1,48	3,25 +120 %	355	79 -78 %	1076	2061 +92 %	770	1165 +51 %
4	20,8	19,5	0,0	2,7	0,81	1,00 +23 %	174	99 -43 %	1292	1863 +44 %	794	1089 +37 %
5	20,8	18,7	0,0	3,7	1,24	1,75 +41 %	250	97 -61 %	1065	1810 +70 %	719	987 +37 %
6	20,8	17,7	0,0	5,0	1,60	2,79 +74 %	319	92 -71 %	884	1749 +98 %	715	987 +38 %
7	20,8	19,7	0,0	2,5	0,93	0,95 +2 %	173	96 -45 %	1032	1578 +53 %	559	871 +56 %
8	20,8	19,0	0,0	3,3	1,48	1,98 +34 %	232	98 -58 %	995	1619 +63 %	580	882 +52 %
9	20,8	18,4	0,0	4,0	1,88	2,80 +49 %	298	108 -64 %	857	1582 +85 %	570	822 +44 %
10	20,8	19,7	0,0	2,5	0,97	0,98 +1 %	155	90 -42 %	1120	1685 +50 %	812	1051 +29 %
11	20,8	19,1	0,0	3,1	1,41	1,96 +39 %	201	95 -53 %	1046	1676 +60 %	713	1007 +41 %
12	20,8	18,3	0,0	3,8	1,77	2,72 +54 %	268	102 -62 %	862	1610 +87 %	649	882 +36 %

Tab. 14: NO_x-Bilanz bei Test des CO₂-MM am Motor 1B20

Betriebspunkt	Feed		Permeat		Abtrennrates (Permeat/Feed) [%]
	NO _x -Konzentration [ppm]	NO _x -Massenstrom [g/h]	NO _x -Konzentration [ppm]	NO _x -Massenstrom [g/h]	
1	99	3,0	70	1,1	37
2	91	2,7	70	1,1	41
3	79	2,3	63	1,1	47
4	99	3,1	83	1,2	39
5	97	3,0	79	1,1	36
6	92	2,8	80	1,2	42
7	96	3,1	70	0,9	29
8	98	3,2	90	1,2	38
9	108	3,5	101	1,3	38
10	90	3,3	77	1,1	32
11	95	3,5	88	1,2	34
12	102	3,8	105	1,5	40

 Tab. 15: CO- und HC-Bilanz bei Test des CO₂-MM am Motor 1B20

Betriebspunkt	Feed				Permeat				Abtrennrates (Permeat/Feed) [%]	
	Konzentration [ppm]		Massenstrom [g/h]		Konzentration [ppm]		Massenstrom [g/h]		CO	HC
	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC	CO	HC
1	2121	1221	38,5	11,0	1610	880	16,2	4,4	42	40
2	2033	1150	36,9	10,4	1530	760	15,2	3,7	41	36
3	2061	1165	37,2	10,4	1640	780	17,0	4,0	46	38
4	1863	1089	35,2	10,2	1330	670	12,1	3,0	34	30
5	1810	987	34,3	9,3	1290	670	11,2	2,9	33	31
6	1749	987	33,0	9,2	1270	680	11,5	3,1	35	33
7	1578	871	31,0	8,5	1070	530	8,2	2,0	26	24
8	1619	882	31,8	8,6	1060	590	8,6	2,4	27	28
9	1582	822	30,8	7,9	1050	580	8,4	2,3	27	29
10	1685	1051	38,0	11,7	1180	810	10,3	3,5	27	30
11	1676	1007	37,8	11,3	1150	770	9,3	3,1	25	27
12	1610	882	36,1	9,8	1030	660	8,8	2,8	24	28

6.4 Kombination Sauerstoffanreicherungs- und Kohlendioxid-abtrennungsmodul

6.4.1 Versuchsaufbau

Die Abb. 63 und Abb. 64 zeigen den Versuchsaufbau zur kombinierten Testung der Module O₂-MM2 und CO₂-MM. Der Aufbau entspricht prinzipiell den Versuchsanordnungen zur Prüfung der Einzelmodule (Abb. 57 und Abb. 61). Der einzige Unterschied besteht darin, dass beide Permeatströme vor der Vakuumpumpe zusammen geführt worden sind.

Die Parameter der Module und der Pumpe sind in Tab. 6 und Tab. 10 zu sehen. Wie schon in Abschnitt 6.3.1 ist zu beachten, dass sich die folgenden Aussagen zur Schadstoffemission auf das Abgas am Motorausgang und nicht auf das Abgas des Gesamtsystems (Retentat des CO₂-Moduls) beziehen.

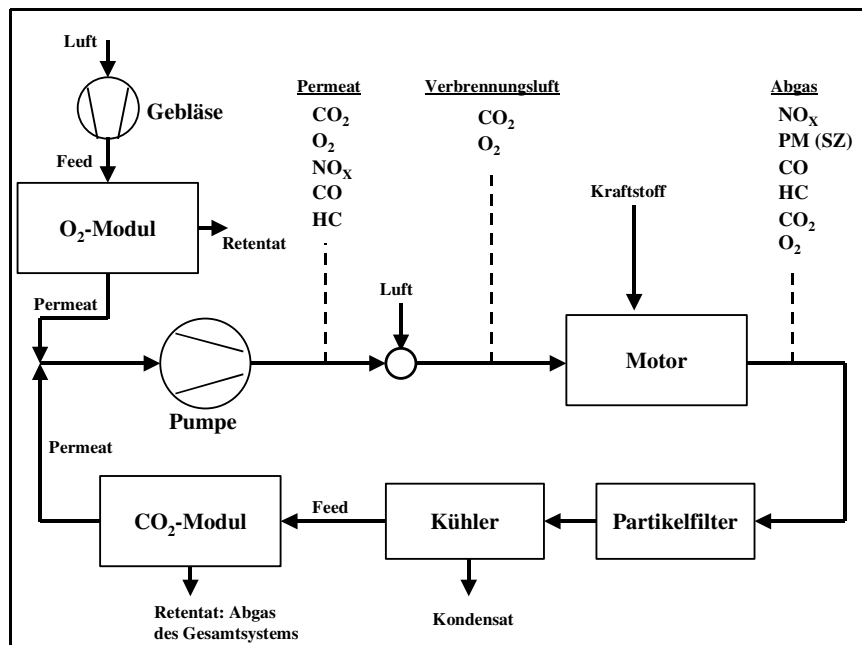


Abb. 63: Versuchsaufbau zur Testung der Kombination O₂-MM2 und CO₂-MM

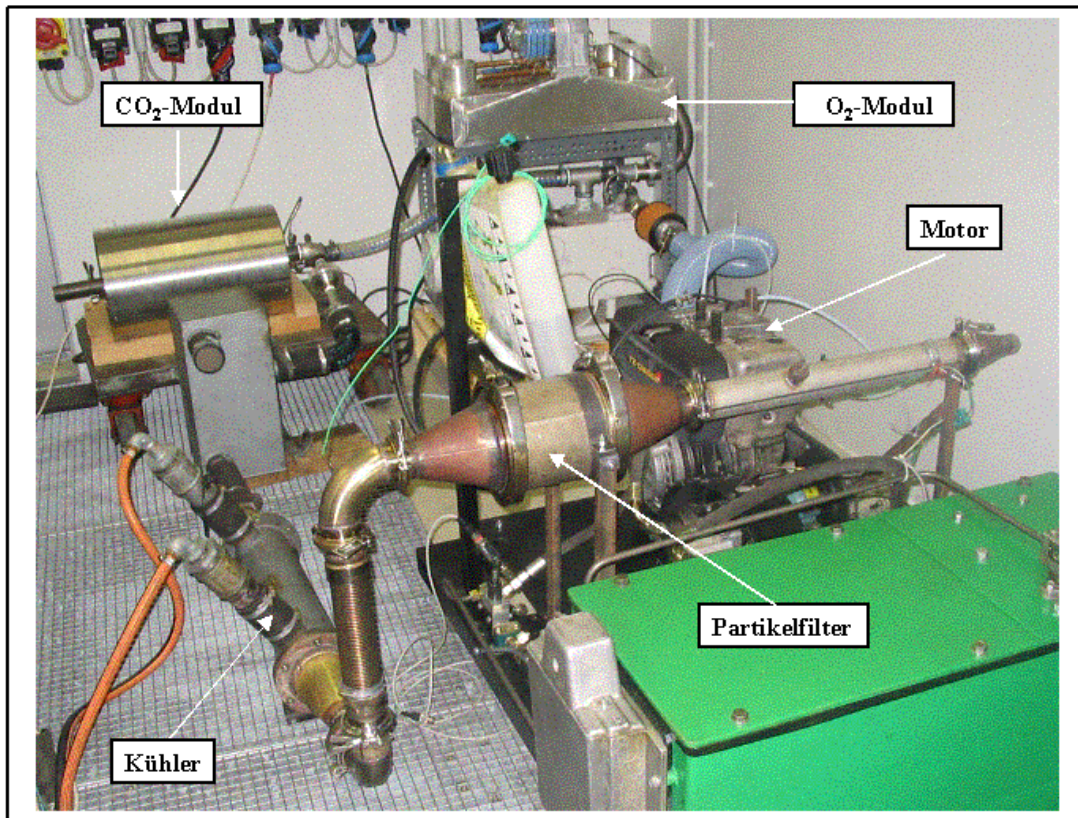


Abb. 64: Prüfstands Aufbau zur Testung der Kombination O₂-MM2 und CO₂-MM

6.4.2 Versuchsergebnisse

Tab. 16 zeigt die Zusammensetzung des „Gesamtpermeates“, welches aus den Permeaten beider Module entsteht. Es ist zu erkennen, dass der Stickstoffgehalt mit durchschnittlich 71,7 Vol-% um ca. 6,4 Vol-% unter dem von normaler Luft liegt. Die Konzentration von Sauerstoff erreicht Werte zwischen 23,8 und 25,6 Vol-%, die von Kohlendioxid beträgt 1,8 bis 3,1 Vol-%.

Tab. 16: Zusammensetzung des „Gesamtpermeates“

Betriebspunkt	N ₂ [Vol-%]	O ₂ [Vol-%]	CO ₂ [Vol-%]	NO _x [ppm]	CO [ppm]	HC [ppm]
1	71,4	25,6	1,9	201	568	361
2	71,5	25,1	2,3	265	407	363
3	71,4	24,5	3,0	304	342	365
4	71,6	25,5	1,8	167	422	293
5	71,6	24,9	2,4	212	338	299
6	71,5	24,3	3,1	240	310	308
7	71,8	25,2	1,9	118	316	193
8	71,8	24,7	2,4	165	310	226
9	71,8	24,2	2,9	195	264	246
10	72,0	24,9	2,0	144	361	407
11	71,9	24,4	2,6	160	342	405
12	72,0	23,8	3,1	179	280	394

Mit dem oben erläuterten Versuchsaufbau sind in der Verbrennungsluft betriebspunktabhängig Sauerstoffkonzentrationen zwischen 22,9 und 25,2 Vol-% sowie Kohlendioxidkonzentrationen von 1,3 bis 2,7 Vol-% erreicht worden (Tab. 17).

Die Emissionen von Partikeln und Kohlenwasserstoffen werden aufgrund des hohen Sauerstoffangebotes erheblich reduziert. Die Stickoxidemission dagegen nimmt infolge des Sauerstoffgehaltes zu, der Kohlendioxidgehalt ist zu gering bzw. der Stickstoffgehalt der Verbrennungsluft noch zu hoch, um die Stickoxidbildung entscheidend zu reduzieren.

Die Kohlenmonoxidemission nimmt zu, obwohl die Sauerstoffkonzentration im Vergleich zu normaler Luft erhöht ist. Dieses Verhalten ist bereits bei vorangegangenen Arbeiten gefunden worden [5]. Als Ursache wird die unter den spezifischen Bedingungen des Motors 1B20 in Richtung Kohlenmonoxid verschobene Gleichgewichtsreaktion



(Boudouard-Gleichgewicht) vermutet.

Tab. 17: SZ, NO_x-, CO- und HC-Emission ohne und mit den Modulen O₂-MM2 und CO₂-MM am Motor 1B20

Motor- betriebs- punkt	Verbrennungsluft				Abgasemission							
	O ₂ -Gehalt [Vol-%]		CO ₂ -Gehalt [Vol-%]		Schwärzungs- zahl [-]		NO _x [ppm]		CO [ppm]		HC [ppm]	
	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM	ohne MM	mit MM
1	20,8	25,2	0,0	1,6	0,62	0,36 -42 %	188	605 +222 %	144 4	1609 +11%	915	629 -31 %
2	20,8	24,8	0,0	2,1	0,92	0,48 -48 %	265	743 +180 %	125 6	1504 +20%	823	587 -29 %
3	20,8	24,3	0,0	2,7	1,48	0,76 -49 %	355	892 +151 %	107 6	1235 +15%	770	567 -26 %
4	20,8	24,6	0,0	1,5	0,81	0,36 -56 %	174	493 +183 %	129 2	1408 +9 %	794	548 -31 %
5	20,8	24,2	0,0	2,0	1,24	0,51 -59 %	250	611 +144 %	106 5	1213 +14 %	719	519 -28 %
6	20,8	23,8	0,0	2,5	1,60	0,85 -47 %	319	711 +123 %	884	1027 +16 %	715	526 -26 %
7	20,8	23,7	0,0	1,4	0,93	0,44 -53 %	173	419 +142 %	103 2	1159 +12 %	559	403 -28 %
8	20,8	23,4	0,0	1,8	1,48	0,71 -52 %	232	492 +112 %	995	1136 +14 %	580	425 -27 %
9	20,8	23,1	0,0	2,2	1,88	1,03 -45 %	298	567 +90 %	857	977 +14 %	570	418 -27 %
10	20,8	23,6	0,0	1,3	0,97	0,58 -40 %	155	376 +143 %	112 0	1274 +14 %	812	607 -25 %
11	20,8	23,3	0,0	1,6	1,41	0,78 -45 %	201	435 +116 %	104 6	1197 +14 %	713	580 -19 %
12	20,8	22,9	0,0	2,0	1,77	1,31 -26 %	268	501 +87 %	862	1069 +24 %	649	512 -21 %

7 Modulprotokolle und Fehlersuche

In diesem Abschnitt wird untersucht, warum die Versuchswerte von den Werten der Simulation abweichen.

Nach der Fertigung wurden die Module zur O₂- bzw. CO₂-Anreicherung auf ihre Funktion und Dichtigkeit getestet. Die hierzu gehörigen Qualitätskontrollen werden in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 18: Ergebnisse der Dichtigkeitsprüfung der Module

Name	Prüfdatum	Fläche [m ²]	Permeatdruck abs [bar]	Feeddruck abs [bar]	Permeat- fluß [m ³ /h]	O ₂ - Konz. [%]	Permeabilität		Selektivität
							O ₂	N ₂	
O ₂ Modul	28.09.03	6,15	0,56	1,01	5,99	25,5	3,8	1,9	2
CO ₂ Modul	30.09.03	8,44	1,06	6	8,62	35,5	0,47	0,15	3,1

Nach Beendigung der Messungen durch die „Hochschule für Technik und Wirtschaft“ in Dresden wurden die Module zum GKSS-Forschungszentrum zurückgesandt. Bei der dann durchgeführten Dichtigkeits-/Funktionsprüfung wurden folgende Werte gefunden:

Tab. 19: Ergebnisse der Dichtigkeitsprüfung der Module nach der Fertigung

Name	Prüfdatum	Fläche [m ²]	Permeatdruck abs [bar]	Feeddruck abs [bar]	Permeat- fluß [m ³ /h]	O ₂ - Konz. [%]	Permeabilität		Selektivität
							O ₂	N ₂	
O ₂ Modul	03.11.04	6,15	0,56	1,01	5,99	25,3	3,77	1,9	1,98
CO ₂ Modul	27.06.04	8,44	1,06	2	18,2	21,9	2,6	2,2	1

Wie in Tab. 18 ersichtlich haben sich die Werte für das O₂-Modul hinsichtlich Selektivität und Permeabilität kaum verändert, dies sollte auch für das CO₂-Modul gelten. Was aber nach der Rückkehr praktisch keine Selektivität und eine viel zu hohe gleiche Permeabilität der beiden Gase aufwies. Hieraus ist zu schließen, dass

entweder die Beschichtung der Membranen beschädigt ist oder Schäden im Dichtungssystem aufgetreten sind.

Durch die Demontage des Moduls und Begutachtung des Dichtungssystems konnte davon ausgegangen werden, dass keine Undichtigkeiten durch das Gehäuse bzw. des Modulaufbaus hervorgerufen wurden. Die verbauten Taschen wurden nun einzeln auf Dichtigkeit und Trenneigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass von den acht verbauten Kompartimenten vier Kompartimente keine Trenneigenschaften mehr aufwiesen. Die restlichen vier Kompartimente zeigten keine Veränderungen bezüglich ihrer Permeabilität und Selektivität.

Da diese vier defekten Kompartimente am Feedeingang verbaut waren liegt es nahe, dass sie während des Betriebs zerstört worden sind.

In der folgenden Tabelle sind Permeabilitäten und Trenneigenschaften dargestellt, um die Unterschiede aufzuzeigen. Wobei die Tasche 207 eine funktionsfähige ist und Tasche 9 eine defekte ist.

Tab. 20: Taschenvergleich im Vakuum- und Permeabilitätstest

Taschen Nr.	Vakuum- Drucktest [mbar]	Permeat- fluß [m³/h]	Feeddruck abs [bar]	O ₂ -Konz. [%]	Permeabilität		Selektivität
					O ₂	N ₂	
207	9,1	0,103	5	37,6	0,48	0,16	3
9	85	1,33	5	21,1	2,8	2,76	1

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit der Tasche Nr. 9 weder ein Vakuum noch eine Selektivität erreichen lässt. Um den Grund dafür zu finden, wurden von einer Referenzmembran, von einer eingebauten aber funktionstüchtigen Membran und von einer defekten Membran Aufnahmen im Raster-Elektronen-Mikroskop gemacht. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils die Aufnahmen der Membranen im Querschnitt.

Auf der ersten Aufnahme ist die verwendete Membran im Querschnitt zu sehen mit dem porösen PAN-Trägermaterial und der daraufliegenden dünnen selektiven Schicht. Hier ist besonders gut die kavernenartige Stützschiicht zu erkennen die, die selektive Schicht mechanisch stabilisiert.

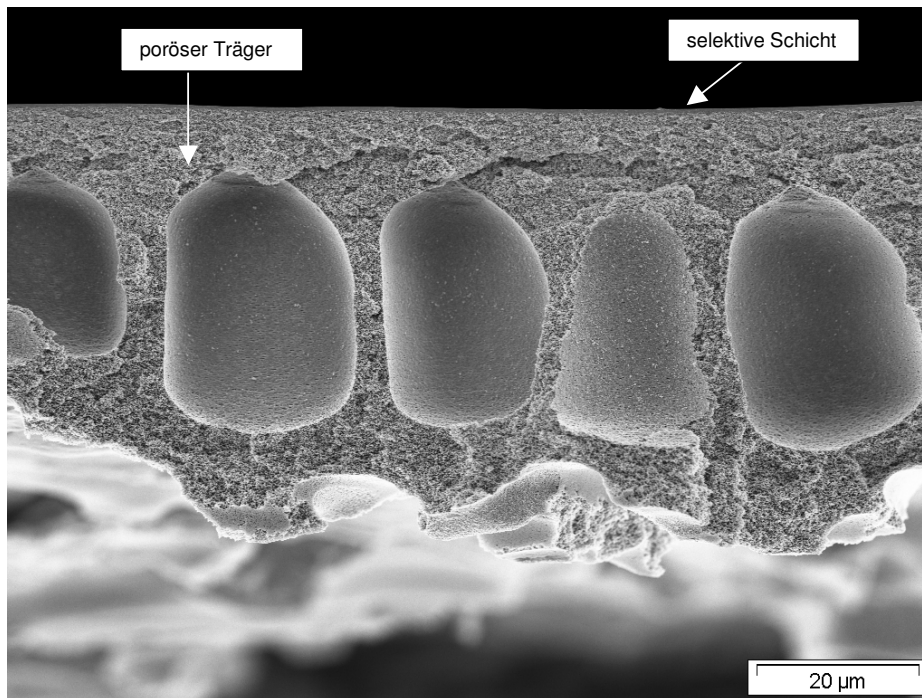


Abb. 65: Querschnitt der Referenzmembran mit porösem Träger und selektiver Schicht

Die nächste Aufnahmen zeigen die selektiven Schichten der Referenzmembran und der funktionstüchtige Betriebsprobe.

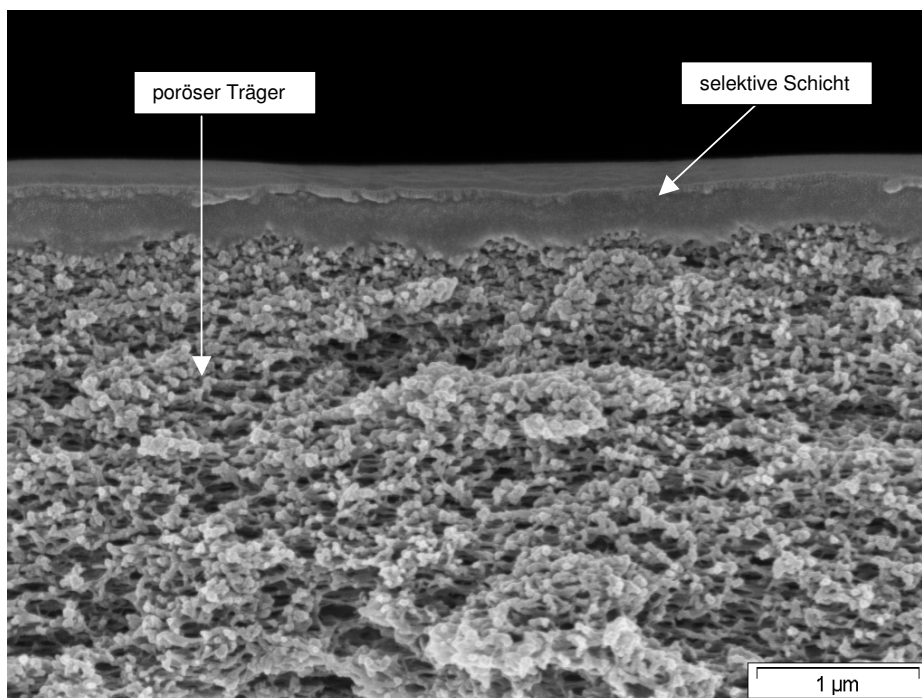


Abb. 66: Querschnitt der selektiven Schicht der Referenzmembran mit porösem Träger und selektiver Schicht

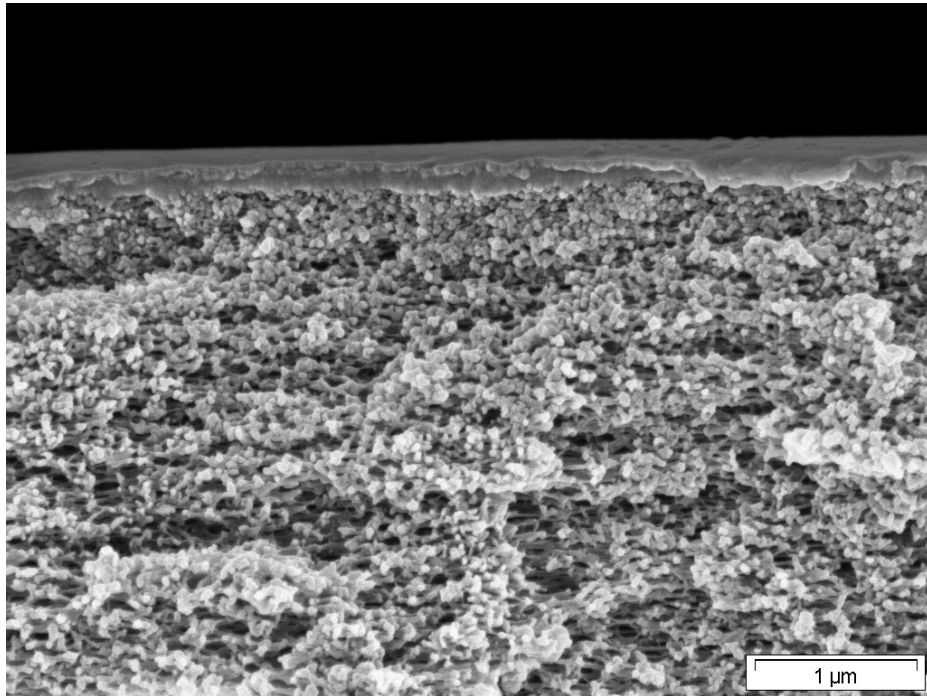


Abb. 67: Querschnitt der selektiven Schicht der Betriebsprobe mit porösem Träger und selektiver Schicht

Wie zu erwarten zeigen sich in den Abb. 66 und Abb. 67 kaum Unterschiede. Die nächste Abbildung zeigt den Querschnitt der defekten Membran.

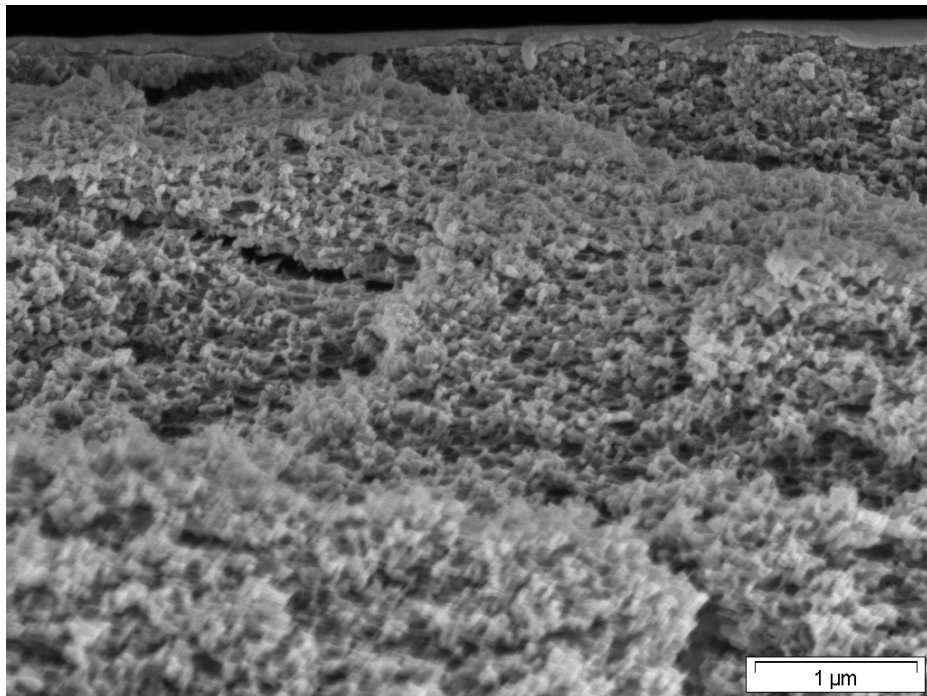


Abb. 68: Querschnitt der selektiven Schicht der defekten Membran mit porösem Träger und selektiver Schicht

Hier (Abb. 68) fällt ein deutlicher Rückgang bzw. ein Fehlen der selektiven Schicht auf, was somit zum Verlust der trennaktiven Eigenschaften führte. Die Ursachen für die Zerstörung der Schicht sind noch nicht eindeutig geklärt und werden zur Zeit noch untersucht. Die Temperaturbeständigkeit ist bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert. Auch wiederholte Versuche zeigten keine Beschädigungen. Ferner wurden die Membranen in Dieselöl getaucht, anschließend getrocknet und vermessen. Auch hier konnte keine Schädigung nachgewiesen werden. Ergebnisse der Membranen in Kontakt mit Abgaskondensaten stehen noch aus.

Durch die Beschädigung des CO₂-Moduls konnte das gesamte Membransystem nicht korrekt arbeiten und die Versuchsergebnisse entsprachen nicht den Erwartungen. Die Membranmodellierung zeigt die Grundsätzliche Einsetzbarkeit des Verfahrens. Die unerwartete Zerstörung von Membranen zur CO₂-Anreicherung in den Kompartimenten 1-4 des Membranmoduls führte zu Abweichungen im Vergleich zu den modellierten Gaszusammensetzungen.

Für zukünftige Praxistests sollte ein Vakuumdruckmesser im Permeatstrom installiert werden. Durch Veränderungen des Permeatdrucks kann frühzeitig auf Fehlfunktionen im Membranmodulsystem geschlossen werden.

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Verfahrens auf Basis der Membrantrenntechnik zur gezielten Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung von Dieselmotoren, um die Erfüllung zukünftiger Emissionsgrenzwerte ohne Abgasnachbehandlung zu gewährleisten.

Die experimentellen Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand bestätigen die prinzipielle Eignung der verwendeten Membranmodule zur Realisierung einer Verbrennungsluftzusammensetzung, mit der die Schadstoffemissionen von Dieselmotoren, insbesondere von Partikeln und Stickoxiden, reduziert werden können.

Bei der alleinigen Testung der beiden Sauerstoffanreicherungsmodule sind im Permeat Sauerstoffgehalte von ca. 28 Vol-% gemessen worden. Der Permeatmassenstrom betrug bei Modul O₂-MM1 etwa 16 kg/h und bei Modul O₂-MM2 ca. 11 kg/h. In der Verbrennungsluft sind bei den Tests am Motor 1B20 mit dem Modul O₂-MM1 Sauerstoffgehalte von ca. 27 Vol-% und bei Einsatz des Moduls O₂-MM2 von 24,5 bis 26,2 Vol-% erreicht worden. Aufgrund der geringeren Membranfläche des Moduls O₂-MM2 (6,15 m²) im Vergleich zu Modul O₂-MM1 (17,8 m²) wurde eine Gewichtsreduzierung um etwa 6 kg und eine Verringerung der Modulhöhe um 140 mm erreicht.

Die Untersuchungen des Kohlendioxidabtrennungsmoduls ergaben, dass im Permeat in Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt CO₂-Konzentrationen von 5,6 bis 10,4 Vol-% erreicht wurden. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse, zeigte sich, dass Membranen des CO₂-Anreicherungsmoduls beschädigt waren und nicht die erwarteten CO₂-Anreicherungen erzielt wurden. Mit dem gewählten Versuchsaufbau wurden in der Verbrennungsluft Kohlendioxidkonzentrationen zwischen 2,5 und 5,7 Vol-% erzielt.

Beim Betrieb des Sauerstoffanreicherungsmoduls O₂-MM2 und des Kohlendioxidabtrennungsmoduls sind aufgrund unveränderter Vakuumpumpenleistung und durch das Zusammenführen der beiden Einzelpermeate im „Gesamtpermeat“ niedrigere Sauerstoff- (23,8 bis 25,6 Vol-%) und Kohlendioxidkonzentrationen (1,8 bis 3,1 Vol-%) als bei den Versuchen mit den einzelnen Module erzielt worden.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen aus dem Projektverlauf und dem Potenzial zur Verbesserung der CO₂-Membran kann folgende zusammenfassende Einschätzung vorgenommen werden.

Das im Vorhaben untersuchte Verfahren ist grundsätzlich für einen Einsatz unter motorischen Bedingungen geeignet. Bei der Bewertung muss zwischen einem Einsatz unter Fahrzeugbedingungen und der Anwendung im Bereich mit stationärem Motorbetriebsbedingungen differenziert werden.

Für einen Einsatz im Fahrzeugbereich ist einzuschätzen:

- Bauvolumen und Gewicht des O₂- und CO₂-Moduls liegen zur Zeit noch über dem Niveau aktueller Abgasnachbehandlungssysteme Optimierungspotenzial ist aber vorhanden; das O₂-Modul könnte ansaugluftseitig in die Luftfilteranlage und das CO₂-Modul in serienmäßige Abgasanlagen eingebunden werden
- relevante Drosselwirkungen auf der Ansaugluftseite treten bei Realisierung des Teilstromprinzips (nur ein Teil der Ansaugluft wird durch das O₂-Modul geleitet, in Abhängigkeit von Motorbetriebspunkt wird die restliche benötigte Luft vom Modul unbeeinflusst angesaugt) nicht auf, zudem arbeitet das Modul im Unterdruckbetrieb und der Durchfluss ist von der Pumpenleistung abhängig
- die Erhöhung des Abgasgegendrucks überschreitet nicht das Niveau von gegenwärtig eingesetzten Abgasnachbehandlungstechnologien (Partikelfilter, Katalysatoren), als Richtwert sind max. 150 mbar zulässig
- das CO₂-Modul erfordert zur Zeit noch den Einsatz eines Abgaskühlers, hierfür sind technische Lösungen, z.B. aus Erfahrungen zur gekühlten Abgasrückführung vorhanden
- unter stationären Motorbedingungen kann die als Ziel formulierte Verbrennungsluftzusammensetzung (O₂-Gehalt 21 Vol-%, CO₂-Gehalt 10 Vol-%) realisiert werden
- das Potenzial für die Emissionsminderung im Fahrzeugbereich infolge der o.g. Verbrennungsluftzusammensetzung wurde im vorangegangenen Vorhaben (AZ: 17332) nachgewiesen, im ESC-Test (European stationary cycle) können bezüglich NO_x die Grenzwerte für EURO IV eingehalten werden, die Partikelemission erfüllt den Grenzwert EURO III
- Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand zum Nachweis der Funktion des Verfahrens im dynamischen Betrieb (stark variierende Gasströme) sind aus Zeitgründen nicht durchgeführt worden, da zunächst die prinzipielle Eignung des im Projekt entwickelten CO₂-Moduls untersucht worden ist

- wegen des notwendigen Einsatzes einer Pumpe ist ein Kraftstoffmehrverbrauch zu verzeichnen, mit dem im Vorhaben verwendeten Modulen und Pumpe beträgt der abzuschätzende zusätzliche Leistungsbedarf mehr als 10 % der Motornennleistung und ist damit unakzeptabel
- bei der Bewertung des CO₂-Moduls ist zu beachten, dass CO₂-Abtrennungsmodule erst am Anfang der Entwicklung stehen und das im Projekt eingesetzte Modul einen ersten Entwicklungsschritt darstellt. Hier ist ein großes Entwicklungspotential u.a. für die kritischen Punkte hinsichtlich eines Fahrzeugeinsatzes vorhanden. Optimierungsbedarf besteht hinsichtlich der Membranstandzeiten, des elektrischen Energiebedarfs und der Behandlung des Abgasstroms zum Schutz der Membranen wie z.B. Abgaskühlung.

Unter stationären Bedingungen kann das Ziel, durch eine Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung die Emission von NO_x und Partikeln gleichzeitig drastisch zu mindern, ohne wesentliche Einschränkungen erfüllt werden. Platzbedarf und Gewicht, sowohl für die Module einschließlich Pumpe als auch für den Abgaskühler, sind akzeptabel. Die Funktionsfähigkeit des Verfahrens unter stationären Motorbedingungen konnte im Vorhaben nachgewiesen werden.

Es ist geplant, die Ergebnisse in der Chemieingenieurtechnik (CIT) und in Chemical Engineering and Technology zu veröffentlichen.

9 Literatur

- [1] Naschke, W.; Zikoridse, G.; Hofmann, U.; u.a.: Verbesserte Kraftstoff-Additive – von der F&E zur Serienreife. Vortrag 1. FAD-Konferenz Dresden, **2003**

- [2] Amon, B.; Fischer, S.: Die SCR-Technologie – ein effektives Werkzeug zur Einhaltung zukünftiger Abgaswerte von Dieselmotoren. Vortrag 2. FAD-Konferenz Dresden, **2004**

- [3] L.M. Robeson, „Correlation of Separation Factors Versus Permeability for Polymeric Membranes,“ *J.Memb.Sci.* **62**, 165 (**1991**)

- [4] Aspen Technology Inc., Aspen Engineering Suite 11.1, Cambridge Mass. **2002**

- [5] Velji, A.; Hofmann, U.: Durchführung theoretischer und experimenteller Untersuchungen zu den Möglichkeiten der On-Board-Beeinflussung der Verbrennungsluftzusammensetzung und/oder des Kraftstoffs für Verbrennungsmotoren mit dem Ziel der Emissionsminderung. Abschlussbericht DBU-Projekt, **2001**

- [6] Velji, A.; Hofmann, U.; Bach, E.: Abgasrückführung aus neuer Sicht. Vortrag 4. Dresdner Motorenkolloquium, **2001**