

Projekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
Gasreinigung mit ionischen Flüssigkeiten

AZ 25576-31

Endbericht

Projektbeginn: 16.11.2007

Projektende: 31.07.2009



<p>Prof. Dr.-Ing. A. Jess Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik Universität Bayreuth</p>	<p>SepaPro GmbH Postbauer-Heng</p>	<p>Prof. Dr. P. Wasserscheid Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik Universität Erlangen</p>
---	---	--

September 2009

Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az	25576-31	Referat	14	Fördersumme	242.150 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel Gasreinigung mit ionischen Flüssigkeiten**Stichworte** Membranen, ionische Flüssigkeiten, Gasreinigung, Entschwefelung, CO₂-Abtrennung, CCS

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
20 Monate	16.11.2007	31.07.2009	

Zwischenbericht	15.08.2008
-----------------	------------

Bewilligungsempfänger	SepaPro GmbH An der Heide 16 92353 Postbauer-Heng www.sepapro.de	Tel 09180-941442 Fax 09180-941482
		Projektleitung Dr.-Ing. Andreas Seeberger
		Bearbeiter

Kooperationspartner

Prof. Dr.-Ing. A. Jess
Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth
Universitätsstr. 30
95447 Bayreuth

Prof. Dr. P. Wasserscheid
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstr. 3
91058 Erlangen

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Vorhaben sollen Membranen auf der Basis ionischer Flüssigkeiten entwickelt und für die Gasreinigung in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden. Im Vordergrund stehen die Abtrennung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen aus technisch relevanten Gasströmen sowie die CO₂-Abtrennung aus Biogas. Ziel des Projekts ist ein funktionstüchtiger Prototyp, mit dem die prinzipielle Anwendbarkeit der Technologie gezeigt werden kann. Anlass für die Durchführung des Vorhabens sind die hohen Löslichkeiten der genannten Gase in ionischen Flüssigkeiten sowie die Möglichkeit mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten stabile Flüssigmembranen herzustellen (da ionische Flüssigkeiten keinen relevanten Dampfdruck besitzen). Diese Voraussetzungen sollen die Grundlage für eine effizientere Reinigung schwefel-, stickoxid- oder CO₂-haltiger Gase (z.B. Biogas, Rauchgas) im Vergleich zu herkömmlichen Technologien bilden. Auf diese Weise sollen industrielle Gasströme mit geringerem Material- und Energieaufwand gereinigt werden und insbesondere eine effiziente Bioasauflbereitung (Methananreicherung für die Einspeisung in das Erdgasnetz) ermöglicht werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zu Beginn des Projekts wurden zunächst relevante physikalische und chemische Eigenschaften ausgewählter ionischer Flüssigkeiten ermittelt. Dazu gehören die Löslichkeit und die Diffusivität der

entsprechenden Gase (H_2S , SO_2 , THT, NO_x , N_2O , NH_3 , CO_2), die mittels gravimetrischer Methoden (Magnetschwebewaage) bei den universitären Partnern in Erlangen und Bayreuth ermittelt werden können. Daneben spielen auch Eigenschaften wie Viskosität und Temperaturstabilität sowie chemische Stabilität, Dichte, Oberflächenspannung und Kontaktwinkel mit den Membranträgern eine wichtige Rolle und werden mit entsprechenden Messgeräten ermittelt.

Ein grundlegendes Verständnis zwischen der chemischen Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeiten und den physikalisch-chemischen Eigenschaften führte bereits in der ersten Hälfte des Projekts zur Auswahl und Synthese optimierter ionischer Flüssigkeiten. Diese werden von SepaPro auf geeigneten porösen Membranträgern immobilisiert und somit eine Membran hergestellt. Die Beschichtungsmethodik hängt dabei vom eingesetzten Trägermaterial ab und wurde ohne den Einsatz von Lösemitteln standardisiert. Zur Charakterisierung der Membranqualität werden Bubble-Point-Tests durchgeführt. Um die Permeabilität der entsprechenden Gase durch diese Membranen zu testen, wurden bisher zwei Membranplattenmodule im Labormaßstab konzipiert und gebaut. Neben der konstruktiven Auslegung mussten auch die Stabilität, Variabilität und Werkstoffverträglichkeit sichergestellt werden. Im Labormaßstab wird dann die Permeabilität der Membranen bezüglich der genannten Gaskomponenten in Abhängigkeit von z.B. Temperatur, Gaskonzentration oder Wassergehalt getestet werden. Die Laboranlagen haben dabei eine entsprechende Gasversorgung sowie Gasmesstechnik.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden parallel zur Weiterentwicklung der ionischen Flüssigkeiten insbesondere Scale-Up Experimente durchgeführt, die die mechanische Stabilität und industrielle Anwendbarkeit der IL-Membranen demonstrieren sollten. Hierzu wurde ein Membran-Wickelmodul entwickelt und mit verschiedenen Membranträgermaterialien sowie verschiedenen ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Am weitesten fortschreiten konnte die Abtrennung von schwefelhaltigen Verbindungen aus Biogas, Erdgas und Verbrennungsgasen. Für die unterschiedlichen Schwefelkomponenten wurden ILs mit besonders hohen Löslichkeiten entwickelt, die im Labormaßstab sehr erfolgreiche Separationsergebnisse zeigten. Neben der Entschwefelung von Gasen wurde zusätzlich auch die Entschwefelung von leichten Kohlenwasserstoffen (z.B. Ottokraftstoff) in der Gasphase mit IL-Membranen untersucht. Auch hier konnten im Labormaßstab sehr interessante, völlig neue Trennverfahren realisiert werden.

Für die CO₂-Abtrennung wurden ebenfalls ionische Flüssigkeiten entwickelt, die im Vergleich zu kommerziell verfügbaren ionischen Flüssigkeiten mehrfach höhere Permeabilitäten zeigen. Die Arbeiten zur Optimierung der ILs konnten allerdings letztlich kein Ergebnis hervorbringen, das einen wirtschaftlich sinnvollen Einsatz von IL-Membranen zur CO₂-Abtrennung verspricht. Die durch die chemische Strukturmodifizierung der ILs erreichten Verbesserungen der Permeabilität von Kohlendioxid blieben hinter den Erwartungen zurück.

Für die Abtrennung von Stickstoffverbindungen Löslichkeitsversuche durchgeführt, die zu einem Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der untersuchten ILs dienten. Dabei konnten sehr hohe Löslichkeiten festgestellt werden, die auch zu sehr hohen Membranpermeabilitäten führen.

Parallel zu diesen Arbeiten wurde an einem Scale-up der Laboranlagen gearbeitet. Aufbauend auf herkömmlichen Membranmodulen (Wickelmodul, Hohlfasermodule) wurde ein Wickelmodul für die hier getesteten Membranen aus ionischen Flüssigkeiten entwickelt und hergestellt, so dass gegen Ende des Projektes das neue Modul auch in möglichst realitätsnahen Bedingungen getestet wurde. Beim Einsatz von verschiedenen Trägermaterialien und ionischen Flüssigkeiten zeigten sich z.T. deutliche Scale-Up-Effekte, die zu einer geringeren Permeabilität als erwartet führten. Insbesondere führte die großflächige Beschichtung des gewickelten Membranträgermaterials zu unzureichenden Ergebnissen. Eine perfekte Herstellung großflächiger Membranwickel konnte trotz verschiedener Ansätze nicht zufrieden stellend realisiert werden.

Untersuchungen zur Langzeitstabilität der IL-Membranen führten zu völlig neuen Erkenntnissen. So wurde ein mathematisches Modell zur Vorhersage der Membranstabilität basierend auf experimentellen Erkenntnissen entwickelt. Es zeigte sich, dass bei erhöhten Temperaturen – abhängig von der jeweiligen IL-Stabilität – nicht nur mit einer thermisch induzierten Zersetzung der IL zu rechnen ist, sondern dass vor allem bei den geplanten hohen Gasdurchflussgeschwindigkeiten auch mit einer Verdunstung der ionischen Flüssigkeit zu rechnen ist. Dieser Aspekt wurde auf Grund des äußerst geringen Dampfdrucks von ILs vorher ignoriert. In dieser speziellen Anwendung zeigte sich aber, dass auf diese Weise ionische Flüssigkeit aus dem System ausgetragen werden kann. Die Freisetzung von Chemikalien mit weitgehend unbekanntem Einfluss auf die Natur muss allerdings vor einem technischen Einsatz ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend präsentierte sich die IL-Membrantechnologie zur Gastrennung als für den Labormaßstab gut geeignet. Eine Übertragung in einen größeren Maßstab konnte nicht wie geplant realisiert werden. Die Überwindung der neu aufgetretenen Probleme wird in weitergehenden Arbeiten untersucht.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Neben der Kommunikation der Technologie innerhalb interessierter Branchen (z.B.: Biogas, Brennstoffzellentechnologie, GTL) wurden aktuelle Ergebnisse auch auf Konferenzen veröffentlicht:

- 10th World Filtration Congress, Leipzig, April 2008
- 27. Osnabrücker Umweltgespräch, Juni 2008
- Green Solvents, Friedrichshafen, September 2008
- ProcessNet Jahrestagung, Karlsruhe, Oktober 2008
- AICHEM, Frankfurt, Mai 2009

Weiterhin wurden ausgewählte Ergebnisse in Fachzeitschriften veröffentlicht:

- Erdöl Erdgas Kohle 6 (2009) OG 94
- Physical Chemistry Chemical Physics (akzeptiert)

Fazit

Nach der ersten Hälfte des Projekts konnte ein Großteil der Erwartungen in diese neue Technologie erfüllt werden. Es hat sich gezeigt, dass stabile Membranen mit sehr guten Separationsleistungen im Labormaßstab hergestellt werden können. Beim Scale-up der Laborergebnisse konnten die Laborergebnisse nicht mehr erreicht werden. Weiterhin zeigte sich, dass Verdunstungsprozesse einen wichtigen Einfluss auf die Langzeitstabilität der IL-Membranen haben können.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	I
1 Zusammenfassung	1
2 Anlass und Zielsetzung	3
3 Darstellung der Arbeitspakete	10
3.1 Arbeitspaket SepaPro	10
3.2 Arbeitspaket Universität Bayreuth	13
3.3 Arbeitspaket Universität Erlangen	16
4 Ergebnisse	24
4.1 Teilprojekt SepaPro	24
4.1.1 Auswahl und Charakterisierung von Membranmaterialien	24
4.1.2 Beschichtungsverfahren zur Herstellung von IL-Membranen	31
4.1.3 Qualitätskontrolle der IL-Membranen	33
4.1.4 Entwicklung und Bau eines Membranmoduls	34
4.1.5 Scale-up der Membranmodule	37
4.1.6 Langzeitstabilität der IL-Membranen	40
4.1.7 Optimierung der CO ₂ -Abtrennung	46
4.1.8 Gesamtbilanz der Biogasaufreinigung mit IL-Membranen	48
4.2 Teilprojekt Universität Bayreuth	52
4.2.1 Labormembrananlage	52
4.2.2 Screeningversuche mit niedrigviskosen Ionischen Flüssigkeiten	54
4.2.3 Charakterisierung der ILs	64
4.2.4 Langzeitbeständigkeit der IL-Membranen	70
4.2.5 Variation der Abreinigungsbedingungen	76
4.2.6 Diskussion und Ausblick	88
4.3 Ergebnisse Teilprojekt Universität Erlangen-Nürnberg	90
4.3.1 Löslichkeitsverhalten von N ₂ O, NO und NH ₃	91
4.3.2 COSMO-RS Modellierung	105
4.3.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter ILs	112
5 Diskussion und Ausblick	116

6 Literatur..... 118

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung der Gastrennung durch eine IL-Membran am Beispiel der Abtrennung von H ₂ S aus CH ₄ durch eine mit [BMIM][BTA] beschichtete PTFE-Folie	9
Abb. 2: Screening-Apparatur zur Bestimmung der Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten	16
Abb. 3: Am CRT vorhandene SILP-Anlage für Aromatenhydrierung in der Gasphase; diese Anlage wird im Projektverlauf zur Testung der von SepaPro hergestellten Membranmodule modifiziert	18
Abb. 4: Kation- und Anionentypen für die Löslichkeits-Screening-Messungen mit N ₂ O	19
Abb. 5: Screening-Anlage zur Gaslöslichkeitsmessung in ionischen Flüssigkeiten..	20
Abb. 6: Darstellung des Absorptions-/Desorptionsgleichgewichtes der isochoren Messmethode zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten in IL	21
Abb. 7: Beschichtungsverhalten des mit Sauerstoffplasma behandelten (links) und unbehandelten (rechts) Membranträgers C2500	25
Abb. 8: Schematische Darstellung des Jost'schen Topfes zur Bestimmung der Tortuosität (bzw. der effektiven Diffusion)	26
Abb. 9: Abnahme der 1-Octen-Konzentration im Jost'schen Topf.....	28
Abb. 10: Schematische Darstellung der Messapparatur zur Ermittlung des maximalen transmembranen Druckes an einer IL-Membran (Bubble-Point-Test).....	30
Abb. 11: Schema der Membrantrenneinheit für den Einsatz von IL-Membranen zur Gastrennung	34
Abb. 12: Membrantrenneinheit für den Einsatz von IL-Membranen zur Gastrennung (200 cm ²)	35
Abb. 13: Spiralwickelmodul.....	37
Abb. 14: Beispiel für ein Hohlfasermodule.....	40
Abb. 15: Schematische Darstellung des TG-Versuchs zur Bestimmung der thermischen IL-Stabilität.....	42
Abb. 16: Messungen und Simulation der TG- und DTG-Kurven bei der Verdampfung und thermischen Zersetzung von [BMIM][BTA] mit konstanter Heizrate (Bed.: 30 l/h N ₂ NTP, Heizrate 0,5 K/min)	44
Abb. 17: Messung und Simulation der TG-Kurve bei der isothermen Verdampfung und Zersetzung von [BMIM][BTA] bei verschiedenen Temperaturen (Bed.: 30 l/h N ₂ NTP)	45
Abb. 18: Labormembrananlage	53
Abb. 19: Messgeräte zur Bestimmung der Gaskonzentrationen nach der Abreinigung (links: Rosemount NGA 2000 und Rosemount Binos 100 2M; rechts: Hartmann & Braun Radas 2).....	54
Abb. 20: Synthesestrategie für die ILs der Testgruppe 3 am Beispiel von [TBP][Gly]	62
Abb. 21: Funktionsprinzip des Carrier-Moleküls	63
Abb. 22: Synthesestrategie für das [ODMIM]-Kation der Testgruppe 4	63
Abb. 23: TG-Messung von IL10, IL08, IL09 und IL22 in Stickstoffatmosphäre; Heizrate: 2 K/min, Tiegelmaterial: Al	67

Abb. 24: TG-Messung von IL10, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 110-180 °C; Tiegelmaterial: Al.....	68
Abb. 25: TG-Messung von IL10, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 110-180 °C; Tiegelmaterial: Al.....	68
Abb. 26: TG-Messung von IL22, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 260-320 °C; Tiegelmaterial Al.....	69
Abb. 27: TG-Messung von IL22, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 260-320 °C; Tiegelmaterial: Al.....	69
Abb. 28: TG-Messung von IL09, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 160-250 °C; Tiegelmaterial: Al.....	70
Abb. 29: TG-Messung von IL09, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 160-250 °C; Tiegelmaterial: Al.....	70
Abb. 30: CO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{CO_2} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	71
Abb. 31: SO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{SO_2} = 10 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	71
Abb. 32: H ₂ S-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}}$ = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	72
Abb. 33: THT-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{THT} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	72
Abb. 34: CO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL21 über 50h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{CO_2} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	73
Abb. 35: CO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL22 über 65 h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{CO_2} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	74
Abb. 36: SO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL22 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{SO_2} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	74
Abb. 37: H ₂ S-Langzeitabreinigung mit IL22 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}}$ = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	75
Abb. 38: THT-Langzeitabreinigung mit IL10 über 85h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{THT} = 5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	75

Abb. 39: SO ₂ -Langzeitabreinigung mit IL06 über 65 h (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{SO_2} = 3,5 l/h; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	76
Abb. 40: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , SO ₂ und H ₂ S mit IL10 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm ² für SO ₂ bzw. 165 cm ² für CO ₂ und H ₂ S bzw. 20 cm ² für THT, d = 25 μm)	77
Abb. 41: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S und THT mit IL10 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	78
Abb. 42: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO ₂ und H ₂ S mit IL20 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	78
Abb. 43: Variation des Feedgasvolumenstroms von H ₂ S und THT mit IL20 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm ² für H ₂ S bzw. 20 cm ² für THT, d = 25 μm)	79
Abb. 44: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO ₂ mit IL06 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm ² , d = 25 μm)	80
Abb. 45: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO ₂ mit IL06 (Betriebsart: Unterdruck; p = 4 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	80
Abb. 46: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO ₂ mit IL08 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm ² , d = 25 μm)	81
Abb. 47: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO ₂ mit IL08 (Betriebsart: Unterdruck; p = 4 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	81
Abb. 48: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S und THT mit IL09 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm).....	82
Abb. 49: Variation des Feedgasvolumenstroms von THT mit IL09 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 512 cm ² , d = 25 μm).....	82
Abb. 50: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S und THT mit IL09 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm ² für SO ₂ bzw. 165 cm ² für CO ₂ und H ₂ S bzw. 20 cm ² für THT, d = 25 μm)	83
Abb. 51: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S und THT mit IL22 (Betriebsart: Spülstrom; \dot{V}_{N_2} = 30 l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm ² für SO ₂ bzw. 165 cm ² für CO ₂ und H ₂ S bzw 20 cm ² für THT d = 25 μm)	84
Abb. 52: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO ₂ , H ₂ S und THT mit IL22 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm ² , d = 25 μm) 84	
Abb. 53: Variation der SO ₂ -Konzentration bei der Abreinigung IL10 (Testgas: \dot{V} = 10 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	85
Abb. 54: Variation der SO ₂ -Konzentration bei der Abreinigung IL22 (Testgas: \dot{V} = 5 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	85

Abb. 55: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von CO ₂ mit IL10 (Testgas: \dot{V} = 5 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	86
Abb. 56: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von SO ₂ mit IL10 (Testgas: \dot{V} = 5 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	87
Abb. 57: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von CO ₂ mit IL22 (Testgas: \dot{V} = 5 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	87
Abb. 58: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von SO ₂ mit IL22 (Testgas: \dot{V} = 5 l/h, Betriebsart: N ₂ -Spülstrom, \dot{V} = 30 l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm ² , d = 25 μm).....	88
Abb. 59: Aufgenommene Druckkurven über die Zeit in der Messzelle. Absorption/Desorption von N ₂ O in IL [EMIM][BTA] bei T= 25°C, 50°C, 75°C, 100°C und p _{Start} ≈ 2,2 bar	91
Abb. 60: Temperatureinfluss der N ₂ O-Löslichkeit in [EMIM][Et ₂ OPO ₃]; p _{Start} = 2,4 bar	93
Abb. 61: Temperatureinfluss auf die Löslichkeit von N ₂ O in [EMIM][Et ₂ OPO ₃] bei unterschiedlichen Anfangsdrücken von 2,4 bar und 5,4 bar	93
Abb. 62: Temperatureinfluss auf die NH ₃ -Löslichkeit in den ILs [EMIM][Tf ₂ N], [EMMIM][Tf ₂ N] und [BMMIM][Tf ₂ N] bei p _{Start} ≈ 1,2 bar	95
Abb. 63: Druckeinfluss auf den NO-Stoffmengenanteil bzw. Löslichkeit in der IL [EMIM][Tf ₂ N] bei T=30°C, T=35°C und T=40°C	96
Abb. 64: Druckeinfluss auf den NO-Stoffmengenanteil bzw. Löslichkeit in der IL [EMIM][DCA] bei T=25°C, T=30°C und T=40°C.....	97
Abb. 65: Kationeneinfluss auf die NH ₃ -Löslichkeit in ILs mit Tf ₂ N-Anion	99
Abb. 66: Kationeneinfluss auf die NH ₃ -Löslichkeit in ILs mit Tf ₂ N-Anion	100
Abb. 67: Beispielhaft dargestellte Druckmesskurve eines Gaslöslichkeitsscreeningversuchs (Gas: NH ₃ ; IL: [EMIM][Tf ₂ N]; Rührerdrehzahl: r = 400rpm).....	101
Abb. 68: Chemische Struktur der untersuchten Gase NH ₃ , N ₂ O und NO für die Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten	104
Abb. 69: Darstellung des Prinzips der COSMO-RS-Theorie	106
Abb. 70: Schematische Darstellung einer Flüssigkeit in COSMO-RS mit Wechselwirkungen	107
Abb. 71: σ-Profil der reinen Komponente Wasser [□]	108
Abb. 72: σ-Profile der reinen Komponenten Wasser und Ethanol sowie einer 1:1 Mischung. ^[30]	109
Abb. 73: COSMOtherm-Vorhersage zur theoretischen Löslichkeit der Gase N ₂ O und NH ₃ ausgedrückt durch den Henrykoeffizienten H _k bei Temperaturen von 30°C, 50° und 70°C und verschiedenen IL-Kationen-Anionen-Paarungen	110

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Arbeitsprogramm Teil I: SepaPro GmbH (Bayreuth).....	12
Tab. 2: Arbeitsprogramm Teil II: Universität Bayreuth	15
Tab. 3: Eingesetzte Membranträgermaterialien.....	24
Tab. 4: Oberflächenspannung der Membranträgermaterialien	25
Tab. 5: Porosität und Tortuosität der Membranträgermaterialien	29
Tab. 6: Bubble-Point-Messungen der Membranträgermaterialien (IL: [BMIM][BTA])	30
Tab. 7: Vergleich der CO ₂ -Abtrennung mit einem Plattenmodul und einem Spiralwickelmodul (IL: [BMIM][BTA]).....	38
Tab. 8: Kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von [BMIM][BTA].....	43
Tab. 9: Einsatz von Carrier-Molekülen zur Verbesserung der CO ₂ -Permeabilität	47
Tab. 10: Screeningversuche zur Entfernung von CO ₂	55
Tab. 11: Screeningversuche mit größerer Membranfläche zur Entfernung von CO ₂ mit den ILs der Testgruppen 1 und 2	57
Tab. 12: Screeningversuche zur Entfernung von SO ₂	58
Tab. 13: Screeningversuche zur Entfernung von SO ₂ (Fortsetzung).....	59
Tab. 14: Screeningversuche zur Entfernung von H ₂ S	60
Tab. 15: Screeningversuche zur Entfernung von THT.....	61
Tab. 16: Testversuche zur Entfernung von CO ₂ mit den synthetisierten ILs aus Testgruppe 3.....	62
Tab. 17: Testversuche zur Entfernung von CO ₂ mit den synthetisierten ILs aus Testgruppe 4.....	63
Tab. 18: Vergleich der Permeabilitäten für alle vier Gase	64
Tab. 19: Henrykonstanten und Diffusionskoeffizienten ausgewählter ILs (Magnetschwebewaage)	65
Tab. 20: Henrykonstanten ausgewählter ILs (Spritzenmethode).....	66
Tab. 21: Anioneneinfluss imidazoliumbasierter ILs auf die N ₂ O-Löslichkeit	98
Tab. 22: Screening-Versuchsparameter und berechnete Stoffmengenanteile x, Henry-Konstanten H _k und Löslichkeiten von NH ₃ in den ILs [EMIM][Tf ₂ N], [EMMIM][Tf ₂ N] und [BMMIM][Tf ₂ N]	102
Tab. 23: Vergleich der Gaslöslichkeiten von NH ₃ , N ₂ O und NO in der IL [EMIM][Tf ₂ N]	103
Tab. 24: Viskositäten einiger ausgewählter ionischer Flüssigkeiten	112
Tab. 25: Dichten der untersuchten ionischen Flüssigkeiten bei Temperaturen von 20°C bis 100°C	113
Tab. 26: Wassergehalt einiger verwendeter ionischer Flüssigkeiten	114

Abkürzungen

Ac	Acetat
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
BTA	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
CF ₃ SO ₃	Triflat
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
DTG	differenzielle Thermogravimetrie
DWA	Druckwechseladsorption
DWW	Druckwasserwäsche
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Et ₂ OPO ₃	Diethylphosphat
EtOSO ₃	Ethylsulfat
IL	ionic liquid (ionische Flüssigkeit)
SILM	supported ionic liquid membrane
SILP	supported ionic liquid phase
TG	Thermogravimetrie
THT	Tetrahydrothiophen

1 Zusammenfassung

Im dem durchgeführten Projekt wurden zunächst weitreichende Aufbauarbeiten durchgeführt. Am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Uni Erlangen wurde eine Druckzelle zur Messung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) umgebaut sowie Vorbereitungen für den Einsatz von IL-Membranen getroffen. Am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik wurde eine Anlage mit entsprechender Gasversorgung und Analytik aufgebaut, um Membranen aus ionischen Flüssigkeiten im Labormaßstab zu testen. Die hierzu benötigten Membranmodule (Platten- und Spiralwickelmodul als erste Scale-up-Stufe) wurden von SepaPro konzipiert und hergestellt bzw. von externen Partnern produziert. Weiterhin wurde eine Vielzahl möglicher Membranträgermaterialien charakterisiert, z.B. durch Bubble-Point-Tests und die Bestimmung von Porosität und Tortuosität. Es konnte ein Membranträger gefunden werden, der sich durch einfache Beschichtbarkeit sowie durch ausreichende mechanische und chemische Stabilität auszeichnet und darüber hinaus einer transmembranen Druckdifferenz von mehr als 3 bar (mit ionischer Flüssigkeit) standhält. Gleichzeitig erfolgte die Auswahl, Beschaffung und Synthese potentiell zur Gastrennung geeigneter ionischer Flüssigkeiten. Entscheidende Kriterien dabei waren die chemische und thermische Beständigkeit der ILs, eine niedrige Viskosität sowie eine möglichst hohe Gaslöslichkeit. Die ILs wurden in Screening-Versuchen an der Uni Bayreuth direkt zur Gastrennung durch IL-Membranen eingesetzt, um das Potential der ILs für die Entschwefelung sowie CO₂-Abtrennung abschätzen zu können. Ausgewählte ionische Flüssigkeiten wurden näher charakterisiert, z. B. durch thermogravimetrische Analysen und die Messung von Gaslöslichkeiten und Diffusionskoeffizienten. Dabei kamen an der Uni Bayreuth eine Magnetschwebewaage sowie eine volumetrische Messmethode (Spritzenmethode) zur Löslichkeitsmessung von Schwefelverbindungen und CO₂ zum Einsatz, an der Uni Erlangen wurde mit einer Druckmesszelle zur Bestimmung von N₂O-Löslichkeiten in ILs gearbeitet. Für jede untersuchte Gasart jeweils 3 bis 5 ionische Flüssigkeiten identifiziert (mit teilweisen Überschneidungen).

Es konnte gezeigt werden, dass IL-Membranen stabile Abreinigungsleistungen für verschiedene untersuchte Gase erbringen können und insbesondere für Schwefelverbindungen (H₂S, SO₂, THT) recht gute Permeabilitäten zeigen. In vielen

Fällen zeigt THT (Tetrahydrothiophen, Odoriermittel in Erdgas) besonders hohe Permeabilitäten, gefolgt von SO₂ und H₂S. An ausgewählten Beispielen wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter wie Temperatur, Konzentration der abzutrennenden Gase, Druck, Volumenstrom, Wassergehalt der IL oder Betriebsweise untersucht.

Aufbauend auf diese Ergebnisse wurden Synthesen verschiedener ionischer Flüssigkeiten durchgeführt, die durch spezielle funktionelle Gruppen die Selektivität der Gastrennung weiter erhöhen sollen. Weiterhin wurden in ILs lösliche Carrier-Moleküle eingesetzt, die ebenfalls zu einer verbesserten CO₂-Permeabilität führten.

Unterstützt wurden die Arbeiten durch verschiedene Modellierungen. Zum einen wurden die im Labormaßstab eingesetzten Membranmodule mathematisch modelliert, zum anderen wurden im weiteren Verlauf Modellierungen von Gaslöslichkeiten in ILs mit COSMO-RS durchgeführt, um die Auswahl Synthese besonders geeigneter ILs zu optimieren.

Bei Scale-up-Arbeiten zur Herstellung von großflächigen Membranmodulen wurde neben eigenen Entwicklungen von SepaPro auch auf die Dienstleistungen externer Experten zurückgegriffen. Die im Labormaßstab als beste IL-Membranträgerkombination konnte allerdings nicht wie geplant in Wickelmodulen realisiert werden. Auf Grund von Scale-up Effekten und Schwierigkeiten bei der Produktion zeigten die hergestellten Wickelmodule geringere Leistungsfähigkeiten als im Labormaßstab ermittelt.

Untersuchungen zur Langzeitstabilität von ionischen Flüssigkeiten zeigten, dass bei erhöhten Temperaturen sowohl Zersetzungs- als auch Verdunstungsprozesse zu einer Degradation der IL-Membran führen können. Die mögliche Freisetzung ionischer Flüssigkeiten in die Umwelt muss vor einem technischen Einsatz von IL-Membranen weiter untersucht werden

In einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des IL-Membranverfahrens konnte gezeigt werden, welche Permeabilitäten und Selektivitäten beim Trennprozess erreicht werden müssen, damit das Verfahren eine technologische und wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Biogasaufbereitungs-Technologien sein kann.

2 Anlass und Zielsetzung

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) verfügen über ein ausgeprägtes Lösungsverhalten für verschiedene gasförmige schwefel- und stickstoffhaltige Schadstoffe (H_2S , SO_2 , NH_3 , NO , NO_2) sowie für z.B. hinsichtlich des Heizwertes von Erdgas und Biogas unerwünschtes CO_2 . Da ionische Flüssigkeiten keinen technisch relevanten Dampfdruck besitzen, können sie verlustfrei mit einer schadstoffhaltigen Gasphase, insbesondere in Form einer Flüssigmembran, in Kontakt gebracht werden.

Im Vordergrund des geplanten Forschungsvorhabens steht der Einsatz von Membranen aus ionischen Flüssigkeiten für die Reinigung schwefelhaltiger Gasströme, wie sie bei der Erdgas- oder Synthesegasaufbereitung oder bei der Biogasveredelung nötig ist. Daneben soll auch die Abtrennung von Stickstoffverbindungen und CO_2 betrachtet werden, was besonders für die Aufbereitung von Biogas, das bis zu 50 % CO_2 enthält, im Hinblick auf die Einspeisung in das Erdgasnetz interessant ist (Methananreicherung).

Herkömmliche Verfahren zur Entschwefelung und CO_2 -Entfernung wie die Absorption (Gaswäsche) oder die Druckwechseladsorption an Feststoffen sind oft mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Außerdem muss z.T. der Verbrauch größerer Mengen an Absorptionsmittel bzw. an anfallenden Feststoffabfällen in Kauf genommen werden.

Neben Schwefelverbindungen zeigen auch unerwünschte Stickstoffverbindungen wie Stickoxide oder Ammoniak hohe Löslichkeiten in ILs. Stickoxide treten in Rauchgasen und unterschiedlichen industriellen Gasströmen auf und müssen durch aufwändige Prozesse (z.B. durch selektive thermische oder katalytische Reduktion mit Ammoniak) entfernt werden. Auch Ammoniak selbst tritt in Bio- oder Synthesegasen häufig auf. Daher ist auch hier ein innovatives und effektives Trennverfahren von großem Vorteil.

Ziel des geplanten Forschungsprojektes ist die Abtrennung der genannten Schadkomponenten und von CO_2 durch ein kontinuierliches völlig neuartiges Membranverfahren. Dabei sollen Membranen zum Einsatz kommen, die aus einer festen Stützschiicht bestehen, deren Poren mit einer ionischen Flüssigkeit gefüllt sind (supported ionic liquid membranes, SILMs).

Aufbauend auf Literaturdaten und eigenen viel versprechenden Vorarbeiten sollen geeignete ionische Flüssigkeiten mit möglichst optimalen Parametern wie z.B. hoher Schadstofflöslichkeit und Stabilität ausgewählt werden. Diese ionischen Flüssigkeiten sollen auf einem geeigneten porösen Trägermaterial immobilisiert werden und für die kontinuierliche Entfernung der genannten Stoffe getestet werden. Ziel ist letztlich die Entwicklung eines Prototyps eines Membranmoduls, das zur kontinuierlichen Reinigung von Gasen eingesetzt werden kann. Als attraktiver Anwendungsfall soll es für die Reinigung von Biogasen getestet werden, da Membranverfahren besonders bei relativ kleinen dezentralen Anlagen, d.h. recht geringen Gasströmen, aus Kostengründen und in Hinsicht auf den einfachen Betrieb interessant erscheinen.

Stand der Technik

Gasentschwefelung

Ein technisch häufig eingesetztes Gasentschwefelungsverfahren ist die Absorption. So wird z.B. H_2S aus Erdgas durch eine Gaswäsche entfernt, gegebenenfalls kombiniert mit einer vorgeschalteten katalytischen Umsetzung organischer Schwefelverbindungen. Ähnliches gilt für Synthesegase aus Schweröl, Biomasse oder Kohle, die stets H_2S enthalten. Als Waschmittel werden z.B. Methanol (phys. Absorption) oder Amin-Lösungen (chem. Absorption) eingesetzt. Die H_2S -Wäsche und Regeneration des Waschmittels erfolgt meist kontinuierlich.

Die bei der Erdgas- und Synthesegasaufbereitung betriebenen Absorptionsprozesse mit chemischen Waschmitteln sind durch die hohen Betriebsmittel- und Entsorgungskosten für die Biogasreinigung zu teuer. Daher wird bei Biogas eine Druckwasserwäsche (DWW) bevorzugt, bei der keine Chemikalien notwendig sind bzw. entsorgt werden müssen. Neben CO_2 werden auch H_2S und NH_3 absorbiert. Ein Nachteil ist der hohe Energiebedarf für die Umwälzung des Waschwassers. Außerdem ist die Löslichkeit von H_2S in Wasser hoch und in der Desorptionskolonne gelingt es nicht, das gesamte H_2S auszutreiben. Ein weiterer Nachteil ist die teilweise H_2S -Oxidation zu elementarem Schwefel, wenn die Regeneration durch kostengünstiges Strippen mit Luft erfolgt. Der Schwefel reichert sich an, was zu Verstopfungen in der Anlage führt. Das Waschwasser muss daher von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden oder das Biogas muss vor der DWW entschwefelt werden, wenn nur CO_2 entfernt werden soll.

Die Adsorption an Zeolithen oder Aktivkohle wird vornehmlich zur Feinentschwefelung eingesetzt, so etwa bei Synthesegasen, die an nachfolgenden schwefelempfindlichen Katalysatoren z.B. in Methanol oder durch Fischer-Tropsch-Synthese in Dieselöl umgesetzt werden. Ähnliches gilt für die Reinigung von Erdgas, wenn dieses für die katalytische Synthesegasherstellung eingesetzt wird. Adsorptionsprozesse sind meist Druckwechselverfahren.

Bei der Niederdruck-Membranabsorption wird die Gasphase von einem meist im Gegenstrom fließenden flüssigen Absorbens (z.B. ein als chemisches Waschmittel für H_2S wirksames Amin) durch eine mikroporöse Membran getrennt. Das Verfahren kann bei Normaldruck betrieben werden und wird daher insbesondere im Zusammenhang mit der Biogasentschwefelung diskutiert. Die Niederdruck-Membranabsorption ist hinsichtlich der Investitionskosten zwar teurer als die Druckwasserwäsche und die Adsorption, aber die Betriebskosten sind geringer. Dies ist einerseits auf den geringen Stromverbrauch und andererseits auf den sehr geringen Methanverlust zurückzuführen. Das Verfahren ist derzeit im Entwicklungsstadium. Pilotanlagen wurden bereits realisiert.

Biologische Verfahren, die auf dem Prinzip von H_2S verzehrenden Mikroorganismen basieren, werden bisher nur zur Grobentschwefelung von Biogas eingesetzt und liefern nur Reinheiten, die bei der Verwertung in einem Gasmotor ausreichend sind. Sie werden hier nicht näher betrachtet.

Stickstoffentfernung aus Gasen

Unerwünschte Stickoxide entstehen vor allem bei Verbrennungsprozessen. Wenn die NO_x -Bildung nicht durch Primärmaßnahmen (z.B. Abgasrückführung) verhindert werden kann, erfolgt als Sekundärmaßnahme eine Reduktion zu Stickstoff, meist mit NH_3 als Reduktionsmittel. Die Reaktion wird thermisch oder mit einem Katalysator durchgeführt. Letzteres ist der häufigere Fall, da höhere NO_x -Umsätze bei niedrigeren Temperaturen möglich sind.

Ammoniak ist aber in einigen Fällen auch bereits selbst ein in Gasen enthaltener Schadstoff (Biogas, Synthesegas) und wird bisher überwiegend durch Gaswäschen entfernt.

CO₂-Abtrennung

CO₂ wird (wie H₂S) aus Gasströmen meist durch Absorption in einem geeigneten Waschmittel entfernt. Die Feinreinigung kann auch adsorptiv durch ein Molsieb erreicht werden.

Die CO₂-Abtrennung ist ein wichtiges Thema für die Einspeisung von veredertem Biogas in das Erdgasnetz, da Rohbiogase bis zu 50 % CO₂ enthalten und eine Methananreicherung zwingend notwendig ist, um (neben dem Schwefelgehalt und dem Taupunkt) die Qualitätsanforderungen im Hinblick auf Heizwert und Dichte zu erfüllen. Als Aufbereitungsverfahren werden (wie bei der H₂S-Abtrennung) die Druckwasserwäsche oder die Druckwechseladsorption technisch bereits eingesetzt bzw. die Niederdruck-Membranabsorption wird derzeit zumeist noch im Pilotmaßstab getestet. Bei der CO₂-Abtrennung durch Adsorption sollte das Rohbiogas vor der Methananreicherung entschwefelt werden. Die Entfernung des H₂S, aber auch von Wasser und anderen Gasbestandteilen ist notwendig, da diese auf dem Molekularsieb adsorbieren und die Trennleistung beeinträchtigen oder zum Erliegen bringen können. Die Betriebsmittel- und Energiekosten und auch die Methanverluste sind vergleichbar mit der Druckwasserwäsche. Diese Verluste sind verfahrensbedingt, da nicht 100 % des CH₄ vom CO₂ abgetrennt werden können.

Auch im Falle der CO₂-Abtrennung könnten Gaspermeations-Membranverfahren, die einfach aufgebaut und nahezu wartungsfrei sind, erhebliche Verbesserungen erbringen, insbesondere bei dezentral anfallenden kleineren Gasströmen wie z.B. Biogas.

Gastrennung durch Membranen

Kommerzielle Membran-Trennsysteme für Gase wurden bisher vornehmlich für die Luftzerlegung, die H₂-Abtrennung, die CO₂-Abtrennung aus Erdgas und die Dampf/Luft-Trennung entwickelt ^[1, 2]. Dabei werden hauptsächlich Lösungs-Diffusionsmembranen aus organischen Polymeren mit einer porenfreien Deckschicht eingesetzt. Membranbasierte Luftzerlegungsanlagen werden zur Erzeugung von Stickstoff bzw. mit Sauerstoff angereicherter Luft eingesetzt. Je nach Membranmaterial können so Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 60 % erreicht werden. Allerdings benötigt die Mehrzahl der Nutzer praktisch reinen Sauerstoff, wodurch eine zweite Trennstufe (Adsorption, kryogene Trennung) erforderlich wird.

Die H₂-Rückgewinnung aus „purge gas“ Strömen mittels Membranen gehört in der Ammoniaksynthese heute zum Stand der Technik, und auch in Raffinerien werden derartige Membranen eingesetzt, um Wasserstoff aus Strömen mittlerer Konzentration (um 50 %) zurück zu gewinnen und auf etwa 95 % Reinheit aufzukonzentrieren.

Die CO₂-Abtrennung aus Erdgas mittels Membranverfahren wird zunehmend insbesondere bei kleineren Anlagenkapazitäten realisiert, da das konventionelle Absorptionsverfahren mit Diethanolamin in diesen Fällen zu komplex und damit unwirtschaftlicher ist. Durch die unterschiedlichen Permeabilitäten können CO₂ und H₂S die Membran schneller durchwandern als CH₄. Allerdings können Membranverfahren trotz einfacher Prozessführung und geringerem Instandhaltungsaufwand in den meisten Fällen nicht mit Gaswäschen oder der Adsorption konkurrieren, da weder Permeabilität noch Selektivität der gegenwärtig verfügbaren Membranen ausreichend hoch sind. Auch im Bereich der Biogasaufbereitung und -veredelung werden zur Gaspermeation dünne (dichte) Polymermembranen z.B. aus Celluloseacetat, Polysulfonen oder Polycarbonaten eingesetzt bzw. derzeit noch getestet.

Im Falle von Celluloseacetat-Membranen beträgt z.B. der derzeit maximal erreichbare Trennfaktor für das System CO₂-CH₄ (d.h. das Verhältnis der Permeabilitäten) 20 bis 35 und der für H₂S bis zu 60 ^[3, 4].

Neben der Selektivität ist die Flussrate (Permeabilität) eine wichtige Kenngröße. Diese wird meist in der Einheit Barrer angegeben, d.h. als Normvolumenstrom bezogen auf eine Membranfläche von 1 cm² bei einer Partialdruckdifferenz von 1 bar und eine Membrandicke von 1 cm (1 Barrer = 75 · 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ bar⁻¹). Die höchsten Permeabilitäten von Polymermembranen z.B. für CO₂ liegen bei derzeit rund 100 Barrer ^[4, 5], in Einzelfällen werden auch Werte von bis zu 500 angegeben ^[6]. Ein Wert von 100 Barrer wird allgemein als Mindestwert für eine wirtschaftlich arbeitende Membrangastrennung angesehen ^[5, 6].

Um den Trennvorgang zu beschleunigen, sollte mit einem Druck von etwa 30 bar gearbeitet werden. An der Hochdruckseite der Membran sammelt sich Methan an, während CO₂ und H₂S (und auch gewisse Mengen an CH₄) diese passieren. Da das methanreiche Gas an der Hochdruckseite abgezogen wird, muss es für die Einspeisung nicht mehr verdichtet werden.

Das Verfahren der Gaspermeation mittels Membranen wird derzeit noch intensiv erforscht, da als ein genereller Vorteil im Vergleich zu kommerziellen Ab- oder

Adsorptionsprozessen der einfache Aufbau und der nahezu wartungsfreie Betrieb betrachtet werden. Bei dem derzeitigen Entwicklungsstand kommt es jedoch noch zu einem zu hohen Durchtritt von Methan und damit zu hohen Methanverlusten³. Dem kann man zwar durch eine Serienschaltung mehrerer Membranen und einer Rückführung der methanreicheren Teilströme begegnen; dies macht aber diese Technologie im Vergleich zu den anderen Verfahren bisher noch nicht konkurrenzfähig. Im Falle einer besseren Selektivität und Permeabilität für die abzutrennende(n) Komponente(n) und einer damit verbundenen Senkung der Anlagen- bzw. Membrankosten könnte dieses Verfahren jedoch verstärkt zum Einsatz kommen.

Membranen auf der Basis ionischer Flüssigkeiten

Für den Fall von z.B. unerwünschten Schwefelverbindungen ist es bisher noch nicht gelungen, entsprechend selektiv wirkende kostengünstige Membranen mit gleichzeitig zufrieden stellenden Permeabilitäten zu entwickeln. Ein wesentlicher Grund besteht zum einen darin, dass die Molekülgröße der Schwefelverbindungen (H_2S) sich nicht wesentlich von der anderer Moleküle wie von CH_4 und N_2 unterscheidet bzw. sogar größer ist (wie z.B. von Thiophen und Tetrahydrothiophen), was eine selektive Abtrennung durch eine poröse Membran verhindert bzw. unmöglich macht. Es kommt hinzu, dass die bisher eingesetzten (dichten) Lösungsdiffusionsmembranen auf der Basis organischer Polymere meist auch nicht selektiv die Permeation von Schwefelverbindungen begünstigen.

Ein Material, das diese selektiven Löslichkeitseigenschaften für Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie für CO_2 hat, sind ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs)^[7, 8]. ILs sind bei niedrigen Temperaturen (definitionsgemäß $< 100\text{ °C}$) schmelzende Salze mit einer Reihe interessanter Eigenschaften. Sie sind insbesondere als Alternative zu organischen Lösungsmitteln interessant, da unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur ihr Dampfdruck praktisch nicht messbar ist. Daher gehen ILs beim Einsatz nicht durch Verdampfung/Verdunstung verloren, so dass ökologische und sicherheitstechnische Probleme vermieden werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten können zudem durch die geschickte Wahl des Kation-/Anionpaares in weiten Bereichen angepasst werden.

Zur Abtrennung von Gasen mit Hilfe von ILs gibt es mittlerweile einige Publikationen. Bisher wurden v.a. die Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Insbesondere der CO₂-Absorption in ionischen Flüssigkeiten wird ein interessantes Potential zuerkannt [9]. Auch beispielsweise für N₂O und Ammoniak wurden hohe Löslichkeiten ermittelt [10, 11]. Neben den Vorarbeiten zum vorliegenden Vorhaben wurde die physikalisch-reversible Löslichkeit von Schwefelverbindungen in ILs bisher nur für SO₂ untersucht und u.a. von einem der Antragsteller (P. Wasserscheid) publiziert [12]. Dabei zeigte sich, dass ILs SO₂ reversibel speichern können. ILs sind auch durch Arbeiten der Antragsteller im Rahmen eines kürzlich abgeschlossenen DBU-Projektes (AZ 21490) dafür bekannt, selektiv Schwefelverbindungen reversibel zu binden. Allerdings wurde dies systematisch bisher nur für die Entschwefelung flüssiger Mineralölfractionen (Benzin, Dieselöl) untersucht, d.h. für die Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Entfernung flüssiger organische Schwefelverbindungen wie z.B. von Dibenzothiophen-Derivaten.

Weiterhin gibt es erste Veröffentlichungen, die aufzeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, Membranen aus einem porösen Grundmaterial und ILs herzustellen, indem z.B. das Porenvolumen mit der IL „gefüllt“ wird (s. Abb. 1).

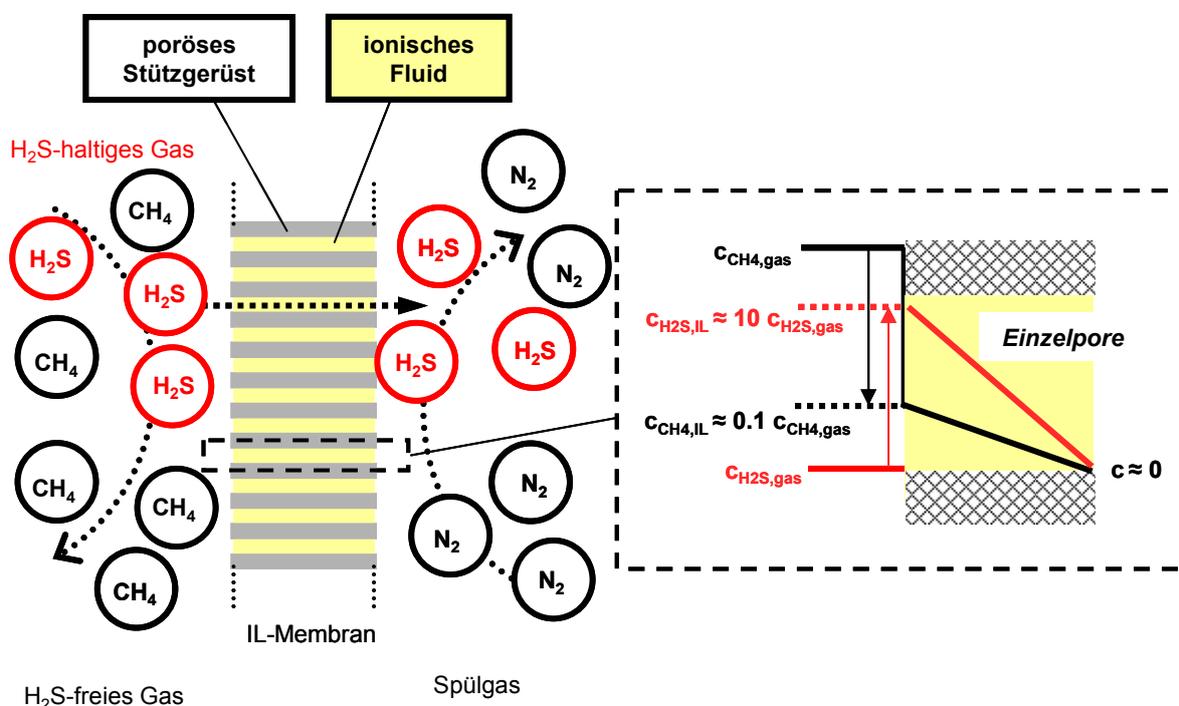


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gastrennung durch eine IL-Membran am Beispiel der Abtrennung von H₂S aus CH₄ durch eine mit [BMIM][BTA] beschichtete PTFE-Folie

Mit Hilfe dieser Membran können zwei Gasräume physikalisch voneinander getrennt werden. Da die IL keinen (praktisch relevanten) Dampfdruck besitzt, ist eine dauerhafte Beschichtung des porösen Grundmaterials gewährleistet. Der Austausch von organischen Komponenten ^[13] oder Gasmolekülen ^[14] zwischen den beiden Seiten ist nur durch die ionische Flüssigkeit möglich (Lösung und anschließende Diffusion durch die in der porösen Membran fixierte IL). Bisher konzentrieren sich diese Untersuchungen vor allem auf die Diffusion von CO₂ durch eine IL-Membran. Diesem Prozess wird Potential zuerkannt, für eine kommerzielle Umsetzung durch die Entwicklung eines marktreifen Membranmoduls müssen jedoch noch Verbesserungen vorgenommen werden ^[15]. Bisherige Arbeiten wie von Camper et al. ^[16] können bei der Auswahl für die Gastrennung geeigneter ILs helfen, wenngleich für sichere Aussagen über die relevanten IL-Eigenschaften immer Messungen herangezogen werden müssen.

Erste Vorarbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth zeigen, dass bestimmte ILs ein hohes und sehr selektives Lösungsvermögen für gasförmige Schwefelverbindungen wie H₂S, SO₂ oder Tetrahydrothiophen besitzen. Die IL-beschichteten Membranen zeigen außerdem, dass diese für andere Gase wie Methan, Stickstoff und Wasserstoff sehr undurchlässig sind.

3 Darstellung der Arbeitspakete

Die hier beschriebenen Arbeitspakete beziehen sich auf den gesamten Förderzeitraum von zwei Jahren. Bislang erhaltene Ergebnisse werden in Punkt 4, das weitere Vorgehen wird in Punkt 5 diskutiert.

3.1 Arbeitspaket SepaPro

Die wesentliche Aufgabe des Arbeitsprogramms von SepaPro ist es, die technische Entwicklung eines einsatzfähigen Membranmoduls durchzuführen, das in einem entsprechenden Membranverfahren zum Einsatz kommen kann. Die einzelnen Arbeitsschritte gliedern sich dabei folgendermaßen:

Zunächst muss ein geeignetes Trägermaterial für die Erzeugung einer IL-Membran gefunden werden. Prinzipiell können dazu unterschiedliche Materialien wie Polymere, Keramiken oder Metalle verwendet werden. Herkömmlicherweise werden

möglichst dünne Materialien verwendet, die Poren einer bestimmten Größenordnung aufweisen und selbst bereits als Membranmaterial genutzt werden. Durch die Flutung dieser Poren ergibt sich ein „dichtes“ Material, wobei ein Gastransport von einer zur anderen Seite dieser Membran nur durch die Lösung des Gases in der IL und den anschließenden diffusiven Transport durch die IL möglich wird (Lösungs-Diffusions-Mechanismus). Wesentliche Herausforderung ist es, Stoffsysteme zu identifizieren, bei denen die ionische Flüssigkeit die Oberfläche des Membranmaterials benetzen kann und durch genügend starke Oberflächen-/IL-Wechselwirkungen in den Poren verbleibt. Zahlreiche erfolgreiche Stoffsysteme der Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten für katalytische Anwendungen (z.B. SILP-Konzept) sind bereits bekannt. SepaPro kann hier auf umfangreiches Wissen der beiden beteiligten universitären Institute zurückgreifen. Die Charakterisierung der Beschichtungsfähigkeit der Materialien kann durch Messungen von Kontaktwinkel und Oberflächenspannung (zur Berechnung der Kapillarkräfte in den Poren) ermittelt werden. Die tatsächlich applizierbare transmembrane Druckdifferenz soll mit Hilfe eines Bubble-Point-Messgeräts ermittelt werden. Nach der Auswahl geeigneter Membranmaterialien sollen geeignete Methoden zur Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten entwickelt werden, um die geforderten Eigenschaften wie Langzeitstabilität, Temperaturstabilität etc. zu erreichen. Getestet werden sollen lösemittelhaltige sowie lösemittelfreie Beschichtungsmethoden. Gleichzeitig sollen Methoden entwickelt werden, die eine Qualitätssicherung der hergestellten IL-Membranen leisten können (z.B. Mikroskopie, Bubble-Point-Test etc.). Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse bei den Membrantests (Universität Bayreuth, Universität Erlangen) soll die Membranherstellung kontinuierlich angepasst und verbessert werden. Nach der Ermittlung eines möglichst optimalen Systems für die Abtrennung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie von CO₂ aus Biogas soll diese Membran in einem Prototyp verbaut werden, um die prinzipielle Funktionsfähigkeit zu demonstrieren. Dieser Prototyp muss abhängig von der geforderten Membranfläche entwickelt und realisiert werden. Der Bau des Prototypen kann an herkömmliche Module angelehnt werden, so dass bestehende Konzepte lediglich für den speziellen Einsatzzweck angepasst werden müssen. Gegebenenfalls sollen auch Konzepte mit einer seriellen Verschaltung von Membranmodulen zur Verbesserung der Trennleistung konzipiert und getestet werden.

Tab. 1: Arbeitsprogramm Teil I: SepaPro GmbH (Bayreuth)

	Ziel	Zeitplan (z.T. parallele Arbeiten)
1	Auswahl und Charakterisierung geeigneter Membranmaterialien	1. - 12. Monat
2	Entwicklung und Test geeigneter Beschichtungsmethoden	1. - 12. Monat
3	Entwicklung von Methoden zur Qualitätskontrolle der hergestellten IL-Membranen	6. - 15. Monat
4	Entwicklung und Bau eines Membranmoduls (inkl. Verträglichkeitstests zwischen ILs und Werkstoffen)	12. - 18. Monat
5	Erstellung einer Gesamtbilanz des Energie- und Betriebsmittelverbrauchs, Vergleich mit Druckwasserwäsche	16. – 18. Monat
6	Kosten- und Wirtschaftlichkeitsberechnungen	

Um die Umweltbilanz des Membranverfahrens zu evaluieren, soll gegen Ende der Projektzeit der Energie- und Betriebsmittelverbrauch des Gesamtprozesses ermittelt werden und mit einem typischen herkömmlichen Verfahren (Druckwasserwäsche) verglichen werden. Auch eine Kostenanalyse eines fertigen Membranmoduls und Wirtschaftlichkeitsabschätzungen (Marktvolumen) des Membranverfahrens sollen die Zukunftsfähigkeit des Verfahrens bewerten.

3.2 Arbeitspaket Universität Bayreuth

Am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* der Universität Bayreuth sollen die Versuche zur Entschwefelung und zur Entfernung von CO₂ stattfinden. Hierbei sollen vier Modellgase zum Einsatz kommen: SO₂ in Stickstoff, H₂S bzw. THT in Methan und CO₂ in Methan. Für die Beschaffung der ILs sind mehrere IL-Hersteller (u.a. Solvent Innovation GmbH – Köln, Merck Ionic Liquids KGaA – Darmstadt und IoLiTec GmbH - Denzlingen) vorgesehen. Auch die eigene Herstellung bzw. Modifikation von ILs ist geplant. Die für die Abreinigung der oben genannten Gase geeigneten ILs sollen durch Screeningversuche ermittelt werden. Die hierdurch ausgewählten ILs sollen auf ihre Eigenschaften hin charakterisiert werden: Vor allem die Löslichkeit und Diffusion der unerwünschten Schwefelverbindungen und von CO₂ in den ILs, sowie die Temperaturbeständigkeit der ILs sollen gemessen werden. Nach dem Bau und der Optimierung einer Labor-Membrananlage ist gegen Ende des Projekts auch der Einsatz von realem Biogas vorgesehen.

Die Arbeiten gliedern sich in folgende Arbeitspakete:

a) Entwicklung, Bau und Optimierung eines Membranmoduls und Aufbau und Inbetriebnahme einer Labormembrananlage

Für die Abreinigungsversuche stehen zwei Membranmodule mit unterschiedlich großen Membranflächen zur Verfügung. Sie können sowohl im Spülgas- als auch im Unterdruckverfahren betrieben werden. Sie werden in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner *SepaPro GmbH* entwickelt und gebaut.

Die Messung der Endkonzentrationen der eingesetzten Gase nach der Abreinigung geschieht mit Gasmessgeräten (H₂S, CO₂ und CH₄) bzw. einfachen Sensoren (THT, SO₂).

b) Screeningversuche zur Auswahl geeigneter ionischer Flüssigkeiten

Durch Screening von niedrigviskosen Ionischen Flüssigkeiten mit den Modellgasen bei Standardbedingungen (konstante Volumenströme bei Modell- und Spülgas, konstante Temperatur) sollen für die Abreinigung geeignete ILs gefunden werden. Als Trägermaterial dient eine (durch den Projektpartner *SepaPro GmbH* ausgewählte) Polymermembran PMH1. Als Qualitätskriterium gilt eine hohe Permeabilität des abzureinigenden Gases (SO₂, H₂S, THT und CO₂) und eine hohe Selektivität gegenüber Methan (außer bei SO₂).

c) Bestimmung der Löslichkeit und Diffusion unerwünschter Schwefelverbindungen und CO₂ in ausgewählten ILs

Zur Bestimmung der Löslichkeit von CO₂ in den ausgewählten ILs soll vorerst eine einfache Methode zur Anwendung komme, bei der die Volumina an vormals unter Druck gelöstem CO₂ und an IL mittels einer Spritze gemessen werden. Im weiteren Verlauf des Projekts sollen diese Ergebnisse mit der hoch auflösenden Magnetschwebewaage nochmals überprüft werden und zusätzlich die Diffusion von CO₂ in den ILs bestimmt werden. Die Anwendung einer Mikroquarzwaage zur Bestimmung der Gaslöslichkeiten ist ebenfalls geplant. Des Weiteren soll die Temperaturbeständigkeit der ILs mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen bestimmt werden.

d) Test der Entschwefelung und CO₂-Entfernung mit Hilfe der Labormembrananlage

Nach der Inbetriebnahme der Labormembrananlage sollen die unterschiedlichen IL-Membrane auf die Entschwefelung und die CO₂-Entfernung hin untersucht werden. Dabei sollen die Versuchsbedingungen in der Hinsicht variiert werden, dass der Einfluss von Temperatur, Druck, Konzentration, Fluiddynamik und Betriebsart auf die Permeation der Gase durch die IL-Membran analysiert werden kann.

e) Entschwefelung und Veredelung eines realen Biogases

Mit dem in Zusammenarbeit mit SepaPro GmbH entwickelten Prototyp eines praxisfähigen Membranmoduls soll gegen Ende des Projekts ein reales Biogas entschwefelt und veredelt werden. Auch ein Einsatz in einer realen Biogasanlage wird in Betracht gezogen.

Eine Zusammenfassung der Arbeitspakete, wie im Projektantrag erläutert, ist in Tab. 2 dargestellt.

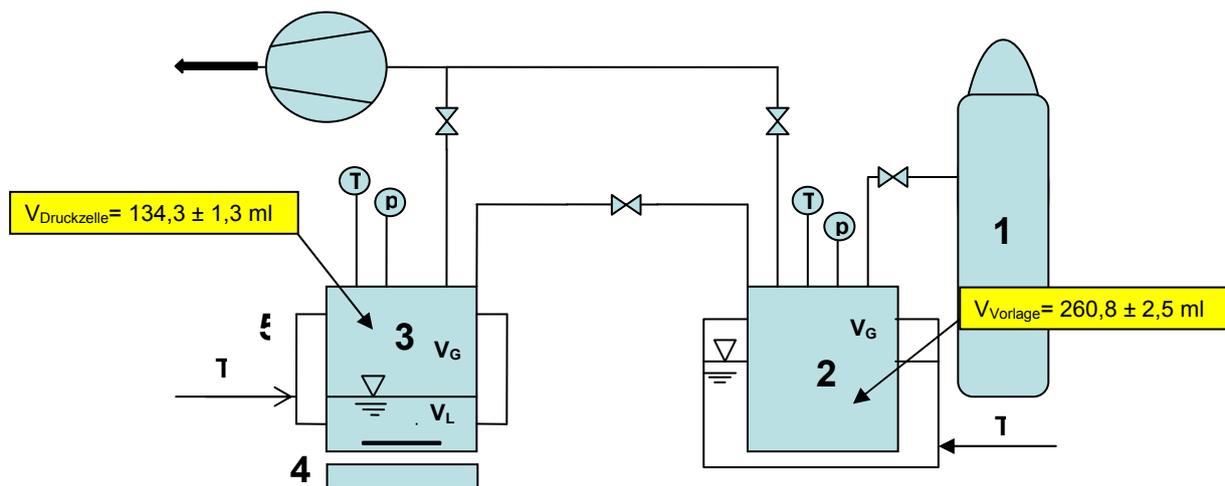
Tab. 2: Arbeitsprogramm Teil II: Universität Bayreuth

	Ziel	Apparatur	Zeitplan (z.T. parallele Arbeiten)
1	Auswahl und Beschaffung geeigneter ionischer Flüssigkeiten		1. – 12. Monat
2	Bestimmung der Löslichkeit und Diffusion unerwünschter Schwefelverbindungen und von CO ₂ in ausgewählten ILs	Magnetschwebewaage, GC-PFPD, Laboreinrichtungen	1. – 12. Monat
3	Entwicklung, Bau und Optimierung eines Membranreaktors für den Laborbetrieb	Labor- und Werkstatteinrichtungen	3. - 6. Monat
4	Aufbau und Inbetriebnahme einer Membran-Gastrennungsanlage im Labormaßstab	Labor-Membrananlage	6. – 9. Monat
5	Test der Entschwefelung und CO ₂ -Entfernung mit Hilfe der Laboranlage	Labor-Membrananlage	6. - 18. Monat
6	Langzeit-Versuche zur Entschwefelung und Veredelung eines realen Biogases	Prototyp Membranmodul	6. - 18. Monat

3.3 Arbeitspaket Universität Erlangen

Die wesentliche Aufgabe des Arbeitspaketes der Universität Erlangen-Nürnberg war es, für die Abtrennung von stickstoffhaltigen Verbindungen (N_2O , NO , NH_3) aus Modellgasen bzw. realem Biogas besonders geeignete ILs zu identifizieren, synthetisieren und mit physikalisch-chemischen Methoden zu charakterisieren. Dabei sollte ein grundlegendes Verständnis für die Absorptions- bzw. Trennwirkung unterschiedlicher ILs entwickelt werden.

Am *Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik* der Universität Erlangen wurden in einer ersten Projektphase zunächst einige, für die Gastrennung N-haltiger Verbindungen aussichtsreiche, ionische Flüssigkeiten selbst synthetisiert oder kommerziell erworben und auf ihr Löslichkeitsverhalten in ILs getestet. Diese Gaslöslichkeitsmessungen wurden in einer Druckmesszelle als Screening-Apparatur durchgeführt. Der Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Druckmesszelle selbst verfügt über ein Volumen von $134,3\text{ ml} \pm 1,3\text{ ml}$. Hier wird für das Screening die IL vorgelegt und mit dem jeweils zu lösenden Gas beaufschlagt. Druck- und Temperatursensor in der Messzelle ermöglichen eine kontinuierliche Messdatenerfassung. Der eigentlichen Messzelle vorgeschaltet ist ein Gasvorlagebehälter mit einem Volumen von $260,8\text{ ml} \pm 2,5\text{ ml}$, der entweder zur genaueren Zudosierung des Gases in die Messzelle oder als zusätzlicher Gasraum für die Löslichkeitsmessungen dient.



- 1 Gaszufuhr, 2 Vorlagebehälter, 3 Druckmesszelle, 4 Magnetrührer,
5 Heizmanschette

Abb. 2: Screening-Apparatur zur Bestimmung der Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten

Aus den hier resultierenden Ergebnissen wurde gemeinsam mit den Ergebnissen des Projektpartners der Universität Bayreuth eine Modellvorstellung zum Zusammenhang zwischen Struktur und Gaslöslichkeit der ILs entwickelt. Diese wurde im Anschluss zum Design und zur Synthese weiterer, geeigneter ILs genutzt. Parallel dazu wurden mit dem Programm COSMOtherm, welches auf dem COSMO-RS-Modell basiert, theoretische Vorhersagen bezüglich der Löslichkeit verschiedener gasförmiger Stickstoffverbindungen in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten getroffen. Die erhaltenen Vorhersagen wurden bei viel versprechenden Ergebnissen in Löslichkeitsversuchen überprüft und verifiziert.

ILs, welche sich bei den Screeningversuchen zur Gaslöslichkeit als besonders geeignet erwiesen, wurden hinsichtlich weiterer relevanter Stoffeigenschaften charakterisiert. Dabei wurden am CRT in Erlangen hauptsächlich Untersuchungen (sofern noch nicht bekannt) zur Bestimmung der Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten und vor allem Dichtemessungen, unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf diese IL-Eigenschaften, durchgeführt. Dabei sind die Dichteigenschaften, unter dem Einfluss der Temperatur, der verwendeten ionischen Flüssigkeiten für die Löslichkeitsmessungen von besonderem Interesse, da hier die exakten Dichten bei unterschiedlichen Temperaturen und damit auch IL-Volumina berücksichtigt werden müssen.

Der in der zweiten bzw. dritten Projektphase angedachte Umbau einer sog. SILP-/SILM-Anlage für kontinuierliche Gastrennprozesse, dargestellt in Abbildung 2 (2007 aus CRT-Eigenmitteln realisiert), der Einbau eines SepaPro-Membranmoduls und die Inbetriebnahme dieser Anlage, konnte aufgrund von Herstellungs- und Lieferschwierigkeiten des beauftragten Unternehmens für die Membranmodule nicht mehr im Rahmen des Projektzeitraums am CRT-Lehrstuhl in Erlangen durchgeführt werden. Diese Arbeiten wurden nach Absprache mit SepaPro lediglich bei dem Projektpartner in Bayreuth durchgeführt.

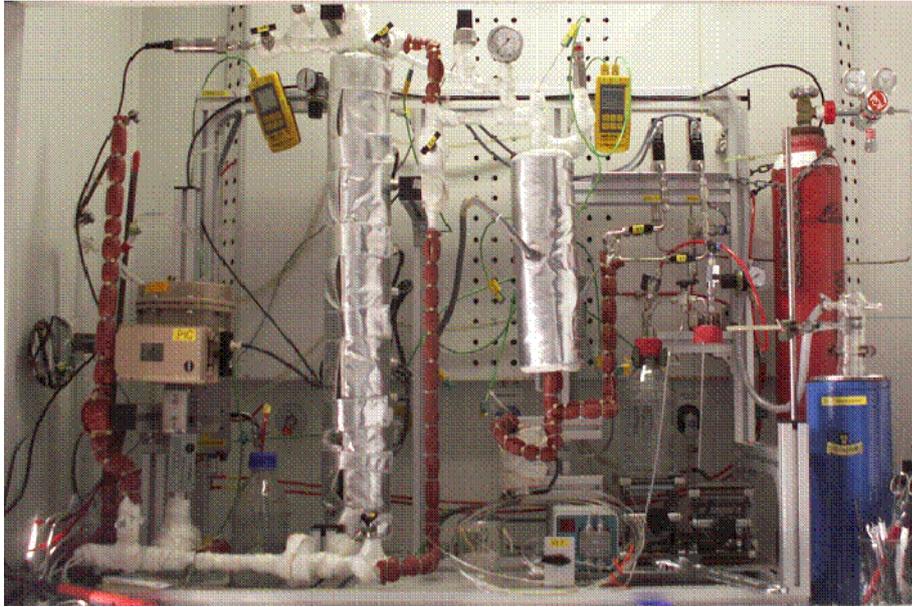


Abb. 3: Am CRT vorhandene SILP-Anlage für Aromatenhydrierung in der Gasphase; diese Anlage wird im Projektverlauf zur Testung der von SepaPro hergestellten Membranmodule modifiziert

Die Arbeiten am CRT in Erlangen gliederten sich in folgende Aspekte:

a) Bestimmung von Löslichkeiten gasförmiger Stickstoffverbindungen in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten

Mit Blick auf die Trennanwendungen der IL-beschichteten Membranen ergeben sich neben einem möglichst guten Absorptionsvermögen folgende Kriterien für erfolgsversprechende ILs:

- flüssig bei Raumtemperatur
- thermisch und chemisch stabil
- möglichst preiswerte Rohstoffe
- einfache Herstellung
- leichte Verfügbarkeit

Die Screeningversuche wurden untergliedert in die Löslichkeitsmessungen für die Gase Distickstoffmonoxid (N_2O), Stickstoffmonoxid (NO) und Ammoniak (NH_3).

Für die Screeningversuche mit N_2O wurden lediglich die Anionen der verschiedenen ILs variiert. Es wurden dabei die Anionen Acetat (OAc), Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (Tf_2N), Diethylphosphat (Et_2OPO_3), Thiocyanat (SCN), Tricyanomethid (TCM), Trifluoroacetat (TFA) und Tetracyanoborat (TCB)

verwendet. Bei dem Kation handelt es sich jeweils um 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIM) siehe Abb. 4.

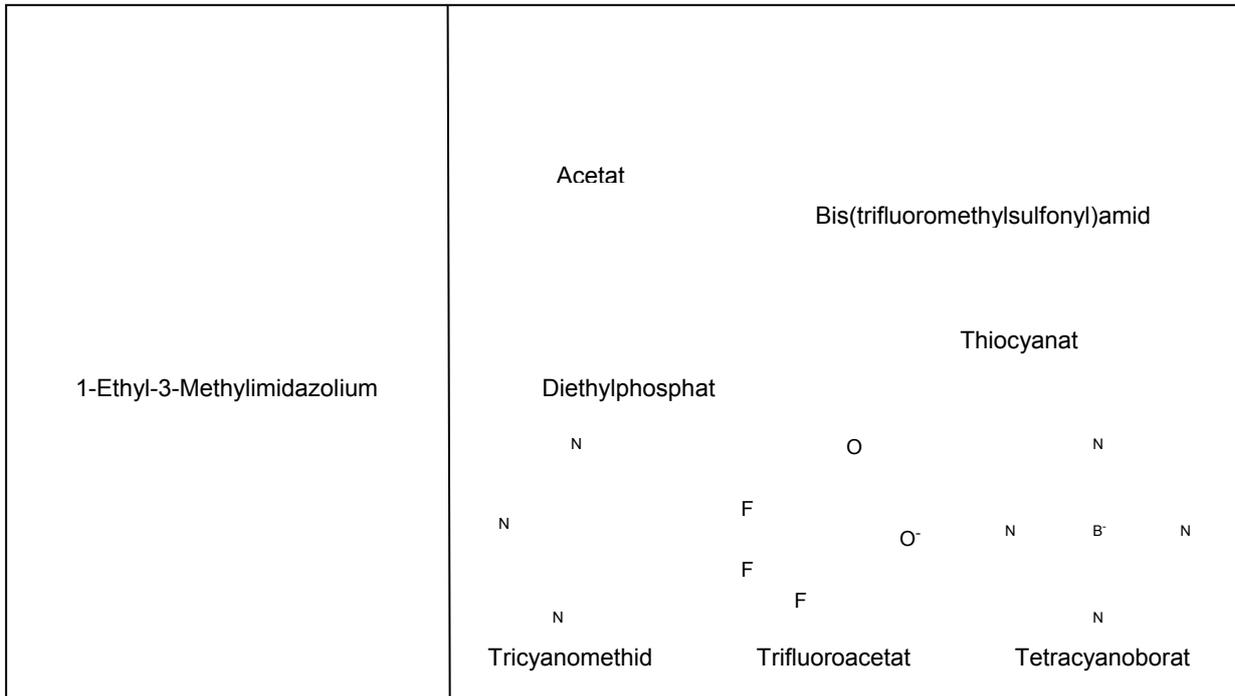
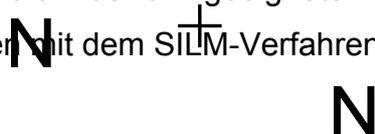


Abb. 4: Kation- und Anionentypen für die Löslichkeits-Screening-Messungen mit N₂O

Die Löslichkeitsmessungen mit NO wurden mit den ILs 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid [EMIM][Tf₂N] und 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid [EMIM][DCA] durchgeführt.

Bei den Gaslöslichkeitsmessungen mit NH₃ wurden ILs mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid-Anion [Tf₂N] und den Kationen 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIM], 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium [EMMIM] und 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium [BMMIM] verwendet.

Die Löslichkeitsmessungen wurden dabei in einem Edelstahlautoklaven durchgeführt. Diese sog. Druckmesszelle (siehe Abb. 5) fungiert als IL-Screening-Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit eines reinen stickstoffhaltigen Gases. Die erhaltenen Löslichkeitsdaten dienen als Grundlage für die Auswahl geeigneter IL-Kandidaten zur Gasreinigung von stickstoffhaltigen Gasen mit dem SILM-Verfahren.



Durchführung der Gaslöslichkeitsmessungen und Grundlagen zur Berechnung:

Die Messungen zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten, welche im Rahmen der hier aufgeführten Arbeiten beschrieben werden, beruhen auf dem isochoren Messprinzip.

Zu Beginn jeder Messung wurde die komplette Apparatur für mindestens 12h evakuiert, um mögliche Fremdgase wie Luft auszuschließen, und anschließend der gewünschte Gasdruck des zu vermessenden Gases in den Vorlagebehälter der Apparatur geleitet. Dort wurde das Gas auf die gewünschte Messtemperatur vortemperiert und aus den Druck- und Temperaturdaten der Messsensoren sowie dem genau bestimmten Volumen des Behälters konnte die Anfangsstoffmenge n_0 an Gas die in die Screening-Apparatur geleitet wurde bestimmt werden.



Abb. 5: Screening-Anlage zur Gaslöslichkeitsmessung in ionischen Flüssigkeiten

Durch Öffnen des Ventils zwischen dem Vorlagebehälter und der vollständig gasevakuierten Messzelle, in der eine geeignete IL-Menge vorgelegt wurde, kam es zum Druckausgleich zwischen den beiden Behältern. Nach Erreichen konstanter Druck- und Temperaturmesswerte (p_{ini} und T_{ini}) in der Messzelle wurde der Magnetrührer eingeschaltet und die Messung gestartet. Der Rührer dient zum besseren Gaseintrag und führt damit zum schnelleren Erreichen des Absorptions-/Desorptionsgleichgewichtes (siehe Abb.6). Bei erreichten Gleichgewichtsbedingungen (konstant bleibender Gasdruck p_{eq} und konstante

Temperatur T_{eq}) wurde die Messung beendet und aus den erhaltenen Druckdifferenzen und Temperaturen mit Hilfe der idealen Gasgleichung die Gaslöslichkeit in der ionischen Flüssigkeit berechnet. Die Berechnung erfolgte nach folgenden Berechnungsformeln:

$$n_2^{liq} = \frac{p_{ini} \times V_{Vorlage}}{R \times T_{ini}} - \frac{p_{eq} (V_{total} - V_{liq})}{R \times T_{eq}}$$

$$x_2 = \frac{n_2^{liq}}{n_1^{liq} + n_2^{liq}}$$

n_1^{liq} : Stoffmenge IL
n_2^{liq} : Stoffmenge Gas in IL
p_{ini} : Startdruck
T_{ini} : Starttemperatur
p_{eq} : Gleichgewichtsdruck

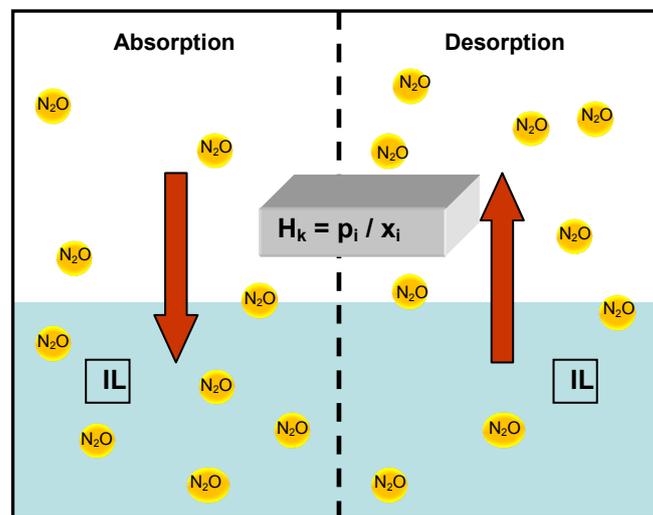


Abb. 6: Darstellung des Absorptions-/Desorptionsgleichgewichtes der isochoren Messmethode zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten in IL

Neben den in IL gelösten Gasstoffmengen n_i und Stoffmengenanteilen x_i wurden zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Löslichkeitsmessungen die temperaturabhängigen Henrykoeffizienten H_k über das Henry-Gesetz berechnet (siehe Abb. 6).

Henry-Gesetz:
$$H_{k,px} = \frac{p_{Gas,GGW}}{x_{L,Gas}} \quad \text{Formel 1}$$

$H_{k,px}$: Henry-Koeffizient

$p_{Gas,GGW}$: Partialdruck des Gases im Löslichkeitsgleichgewicht

$x_{L,Gas}$: Stoffmengenanteil des Gases in der Flüssigkeit

b) Theoretische Vorhersagen zur Gaslöslichkeit in IL mit Hilfe des Programms COSMOtherm

Beim COSMO-RS Modell (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) werden quantenmechanische Methoden mit statistischer Thermodynamik kombiniert. Mit dem COSMO-RS-Ansatz ist eine realistische Beschreibung von Flüssigkeiten, und damit auch eine Vorhersage von Gaslöslichkeiten in dieser Flüssigkeit bzw. IL theoretisch möglich.

Die für die Durchführung der COSMO-Berechnungen benötigten Molekülstrukturen der zu betrachtenden Stoffe (IL: Kation und Anion; Gasmolekül) wurden mit dem Programm HyperChem[®] Release 7.5 der Fa. Hypercube Inc. erzeugt, wobei eine Geometrieoptimierung mit anschließender Konformeranalyse durchgeführt wurde. Aus den erhaltenen Konformeren wurden dann in der COSMO-Berechnung die Ladungsdichteverteilungen (σ -Profile) bzw. Aktivitätskoeffizienten γ bestimmt. Ausgehend hiervon lässt sich schließlich der Henry-Koeffizient als Maß für die Gaslöslichkeit berechnen.

c) Charakterisierung der ausgewählten ionischer Flüssigkeiten

Sofern die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ausgewählten ILs noch nicht bekannt waren, wurden folgende Methoden zu deren Bestimmung verwendet:

- Messungen zur Löslichkeit von typischen stickstoffhaltigen Gasverunreinigungen durch Messung von Druckdifferenzen in der Druckmesszelle
- Bestimmung der Viskositäten (Rotationsviskosimeter, F. Haake RheoStress RS 100) in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 60 °C
- Dichtemessungen der ILs (eichfähiges Dichtemessgerät, Density Meter DMA 5000M, Anton Paar GmbH) in einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C
- Wassergehaltsbestimmung in der IL durch coulometrische Karl-Fischer-Titration (756 KF Coulometer, Fa. Metrohm)

Die Informationen der so hinsichtlich der geforderten Eigenschaften charakterisierten ionischen Flüssigkeiten wurden an SepaPro zwecks Herstellung geeigneter IL-Membranen gesandt.

Die verwendeten ILs wurden z.T. am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik hochrein synthetisiert (z.B.: [EMIM][OAc], [EMIM][Tf₂N], [EMIM][Et₂OPO₃], [EMMIM][Tf₂N] und [BMMIM][Tf₂N]) und können sich daher geringfügig von den Angaben zu Dichte und Viskosität von kommerziell erworbenen ILs unterscheiden.

Die restlichen ionischen Flüssigkeiten wurden entweder kommerziell erworben oder vom Projektpartner aus Bayreuth zur Verfügung gestellt.

4 Ergebnisse

4.1 Teilprojekt SepaPro

4.1.1 Auswahl und Charakterisierung von Membranmaterialien

Aufbauend auf Ergebnissen von Vorarbeiten zu diesem Projekt wurden verschiedenste mögliche poröse Membranmaterialien auf ihre Tauglichkeit als Membranträger charakterisiert. Folgende Merkmale spielten bei der Auswahl eine wichtige Rolle:

- Materialdicke
- Porengröße
- Porosität und Tortuosität
- chemische Stabilität
- mechanische Stabilität
- thermische Stabilität
- Beschichtbarkeit
- Verfügbarkeit
- Preis

Unter anderem kamen folgende Materialien zum Einsatz (Tab. 3):

Tab. 3: Eingesetzte Membranträgermaterialien

Membranträger	Membrandicke [μm]	Poren- durchmesser [nm]	Temperatur- beständigkeit [$^{\circ}\text{C}$]
Separion	30	240	200
PMH1	25	200	100
C2500	25	200	100
C4560	100	200	100
C200	16	30	100
ePTFE	18	100	200
PES 2	110	200	210

Beschichtbarkeit der Trägermaterialien

Die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten sind im Allgemeinen meist hydrophile Substanzen. Aus diesem Grund sind auch hydrophile Trägermaterialien wünschenswert, da diese einfach mit ILs beschichtet werden können. Die Quantifizierung dieses Merkmals wurde durch die Bestimmung der Oberflächenspannung (mit Hilfe von Testtinten) durchgeführt. Je höher die gemessene Oberflächenspannung, desto einfacher ist die Beschichtung mit IL. Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Oberflächenspannung der Membranträgermaterialien

Membranträger	Oberflächenspannung [mN/m]
Separion	> 70
PMH1	54
C2500	30
C4560	66
C200	30
ePTFE	30
PES 2	> 70

Eine einfache Beschichtbarkeit mit ionischen Flüssigkeiten ist v.a. bei Separion, PMH1 und PES 2 möglich. Daneben wurde getestet, ob sich auch hydrophobe Materialien mit niedriger Oberflächenspannung hydrophilieren lassen. Dazu wurde der Träger C2500 mit Sauerstoffplasma behandelt. Hierdurch konnte eine deutliche Hydrophilierung erreicht werden, so dass eine einfache Beschichtung mit ILs möglich wurde (s. Abb. 7).

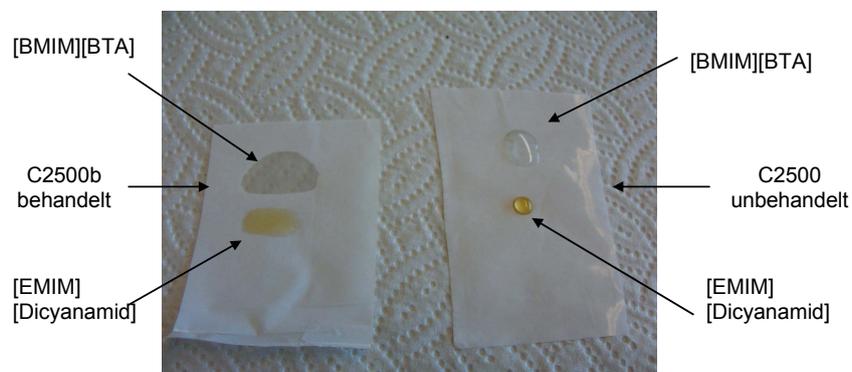


Abb. 7: Beschichtungsverhalten des mit Sauerstoffplasma behandelten (links) und unbehandelten (rechts) Membranträgers C2500

Mechanische Stabilität der Trägermaterialien

Die mechanische Stabilität bei der Handhabung der Trägermaterialien war in allen Fällen ausreichend.

Porosität und Tortuosität

Die tatsächlich erreichbare Transportleistung einer Membran hängt nicht nur von der Membrandicke ab, sondern ganz wesentlich auch von ihrer Porosität ε und Tortuosität τ („Umweg“, den die Moleküle beim Transport durch ein verzweigtes Porensystem in der Membran nehmen müssen). Diese beiden Faktoren vermindern die effektive Diffusionsgeschwindigkeit von Molekülen durch die Membran. Wünschenswert ist also eine möglichst hohe Porosität sowie eine möglichst niedrige Tortuosität.

Zur Bestimmung von Porosität und Tortuosität der verwendeten Membranträgermaterialien (ohne IL-Beschichtung) wurden Experimente mit einem leicht abgewandelten so genannten Jost'schen Topf durchgeführt (s. Abb. 8). Der zu untersuchende Membranträger wird zwischen den beiden Hälften des Jost'schen Topfes eingespannt und die Diffusion durch den porösen Membranträger untersucht. Dazu wird ein System mit bekanntem Diffusionskoeffizienten genutzt (1-Octan in n-Octan), um den effektiven Diffusionskoeffizienten und damit die Porosität und die Tortuosität der Materialien bestimmen zu können.

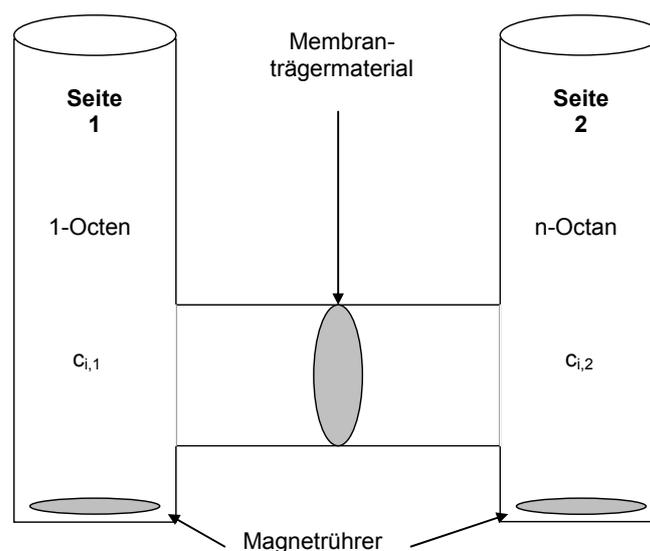


Abb. 8: Schematische Darstellung des Jost'schen Topfes zur Bestimmung der Tortuosität (bzw. der effektiven Diffusion)

In die beiden zylindrischen Teilgefäße des Jost'schen Topfes, die durch das zu untersuchende Membranträgermaterial voneinander abgetrennt sind, wird auf einer Seite n-Octan und auf der anderen Seite 1-Octen gegeben. Um die Konzentration auf beiden Seiten auszugleichen, erfolgt die Diffusion von 1-Octen und n-Octan durch den Membranträger so lange bis ein Konzentrationsausgleich erreicht ist. Damit innerhalb der Teilgefäße kein Konzentrationsgradient vorhanden ist, wird auf beiden Seiten mit einem Magnetrührer gerührt. Durch die Diffusion von 1-Octen und n-Octan durch die Membran ändern sich die Konzentrationen $c_{i,1}$ und $c_{i,2}$ der beiden Verbindungen auf beiden Seiten ständig bis die Konzentrationen ausgeglichen sind. Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch regelmäßige Probennahme gemessen. Zur Verhinderung eines hydrostatischen Druckgefälles erfolgt die Probennahme jeweils gleichzeitig auf beiden Seiten. Anschließend werden die Proben mittels Gaschromatographie analysiert. Mit Hilfe der folgenden Berechnungen kann man dann den effektiven Diffusionskoeffizienten aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf ermitteln.

Aus der ständigen Änderung des Konzentrationsgefälles ergibt sich die Änderung des Flusses durch die Membran zu:

$$\frac{dn_i}{dt} = D_{i,eff} \cdot A \cdot \frac{c_{i,1} - c_{i,2}}{d} \quad (1)$$

Hierbei ist $D_{i,eff}$ der effektive Diffusionskoeffizient, A die Membranfläche, d die Dicke der Membran und $(c_{i,1} - c_{i,2})$ der Konzentrationsunterschied einer Komponente i (z. B. 1-Octen) zwischen den beiden Seiten des Jost'schen Topfes.

Durch Integration von Gleichung (1) ergibt sich

$$c_{i,2}(t) = \frac{c_{i,0}}{2} \cdot \left\{ 1 - e^{-\frac{2D_{i,eff}}{V} \left(\frac{A}{d}\right)t} \right\} \quad (2)$$

mit V = Volumen einer Seite des Jost'schen Topfes

$c_{i,0} = c_{i,1} + c_{i,2}$ = totale Konzentration

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{i,eff}$ die kann nun durch Umformung von Gleichung (2) bestimmt werden.

$$D_{i,eff} = -\ln\left(1 - \frac{2 \cdot c_{i,2}(t)}{c_{i,0}}\right) \cdot \frac{V \cdot d}{2 \cdot A \cdot t} \quad (3)$$

Die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (3) erfolgt für jeden Messpunkt. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann ein Mittelwert des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Setzt man nun diesen so erhaltenen Diffusionskoeffizienten in Gleichung (2) ein, so ergibt sich der Kurvenverlauf nach Abb. 9.

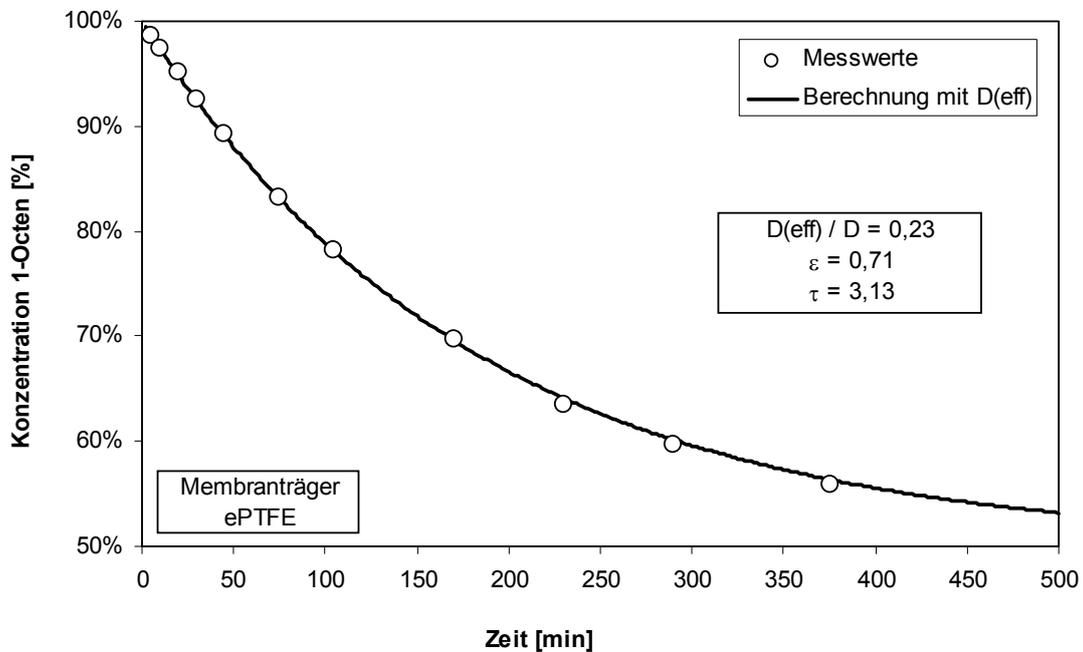


Abb. 9: Abnahme der 1-Octen-Konzentration im Jost'schen Topf

(Bed.: RT, V=50 ml, Membran ePTFE, 18 µm Membrandicke, $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ Membranfläche)

Mit Kenntnis der Porosität ε und der Diffusionskoeffizienten $D_{1\text{-Octen}}$ und $D_{1\text{-Octen,eff}}$ kann auf die Tortuosität τ geschlossen werden.

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot D_i}{D_{i,eff}} \quad (4)$$

Die Porosität wird entweder den Herstellerangaben entnommen oder selbst bestimmt, indem man ein Stück des Membranträgermaterials mit definierter Größe auswiegt und mit dem Gewicht eines gleich großen Stückes dichten, unporösen Materials vergleicht.

Die Ergebnisse für alle untersuchten Trägermaterialien sind in dargestellt. Die erhaltenen Werte schwanken recht stark. Interessant ist vor allem das sehr hohe Verhältnis aus Porosität und Tortuosität des Materials PES 2, das zu einer sehr hohen effektiven Gasdiffusion führt (Einzelwerte konnten nicht ermittelt werden). Dies konnte experimentell nachgewiesen werden und führt dazu, dass diese Material trotz

seiner vergleichsweise großen Dicke ($> 100 \mu\text{m}$) konkurrenzfähige Membranpermeabilitäten aufweist.

Tab. 5: Porosität und Tortuosität der Membranträgermaterialien

Membranträger	Porosität ε	Tortuosität τ	ε/τ
Separion	2,41	0,40	0,17
PMH1	2,77	0,55	0,20
C2500	2,50	0,55	0,22
C4560	4,43	0,55	0,12
C200	3,17	0,35	0,11
ePTFE	3,13	0,71	0,23
PES 2	n.b.	n.b.	0,70

Stabilität der IL-Beschichtung

Ein weiteres wesentliches Kriterium für die Einsatzfähigkeit einer porösen Trägermembran zur Herstellung von IL-Membranen ist der maximale transmembrane Druck, der an eine IL-Membran angelegt werden kann, ohne dass hierdurch die ionische Flüssigkeiten aus den Poren des Trägermaterials herausgepresst wird. Diese Eigenschaft wird durch die Porengröße sowie die Interaktion der Trägeroberfläche mit der ionischen Flüssigkeit determiniert. Die theoretische Vorhersage dieses maximalen Druckgefälles kann über die Berechnung der Kapillarkräfte (Laplace-Young-Gleichung) durchgeführt werden; es hat sich allerdings gezeigt, dass diese Vorhersage im Falle von IL-Membranen keine brauchbaren Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wird der maximale Transmembrandruck mit Hilfe eines Bubble-Point-Tests ermittelt (Abb. 10). Hierbei wird ein Trägermaterial mit ionischer Flüssigkeit beschichtet und auf der Oberseite mit einer Flüssigkeitssäule (Wasser) beladen. Auf der Unterseite der IL-Membran wird mit Hilfe eines Gases (Stickstoff) Druck erzeugt und kontinuierlich erhöht.

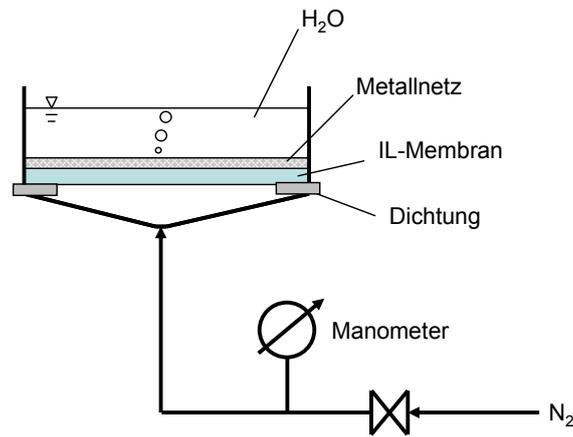


Abb. 10: Schematische Darstellung der Messapparatur zur Ermittlung des maximalen transmembranen Druckes an einer IL-Membran (Bubble-Point-Test)

Man ermittelt den Druck, bei dem sich die ersten Gasblasen durch die IL-Membran bewegen können und in der Flüssigkeitssäule sichtbar aufsteigen (Bubble-Point). Bei diesem Transmembrandruck wird also ionische Flüssigkeit aus den Poren des Trägermaterials verdrängt und ist somit für Gase direkt durchlässig. Die Ergebnisse sind in dargestellt. Als besonders geeignet zeigen sich die Materialien PMH1 und PES 2.

Tab. 6: Bubble-Point-Messungen der Membranträgermaterialien (IL: [BMIM][BTA])

Membranträger	Bubble Point mit IL ^{*)} [bar]
Separion	0,1
PMH1	3,4
C2500	0,0
C4560	0,0
C200	0,0
ePTFE	1,0
PES 2	> 4,0

Fazit der Membranträgercharakterisierung

Unter Berücksichtigung aller relevanten Kriterien wurde vorerst PMH1 als Standard-Trägermaterial ausgewählt, vor allem aufgrund der leichten Beschichtbarkeit, der geringen Dicke sowie des vergleichsweise hohen maximalen transmembranen Drucks. Weiterhin wird PES 2 in Betracht gezogen, wenn Anwendungen bei höheren

Drücken gefordert sind. Im Verlaufe des Projekts werden auch weiterhin immer wieder neue Trägermaterialien getestet, die bei entsprechenden Ergebnissen zu einem neuen Standard werden können.

4.1.2 Beschichtungsverfahren zur Herstellung von IL-Membranen

Zur Herstellung von IL-Membranen wurden verschiedene Methoden getestet. Wesentlicher Unterschied ist dabei die Durchführung mit bzw. ohne Lösemittel.

Beschichtungsverfahren mit Lösemittel

Aus der Herstellung von SILP-Materialien (supported ionic liquid phase, Beschichtung poröser Feststoffpartikel mit ILs) sind Methoden bekannt, bei denen die ionische Flüssigkeit in einem geeigneten Lösemittel (z.B. Methanol, Dichlormethan) gelöst und in das Porensystem des Feststoffs eingebracht wird. Das Lösemittel wird verdampft und übrig bleibt ein Film aus ionischer Flüssigkeit.

Die Adaption dieses Verfahrens zur Herstellung von IL-Membranen kann folgenden Vorteil haben: Durch die Wahl des Lösungsmittels sowie der darin befindlichen IL-Konzentration kann die Viskosität der Lösung genau eingestellt werden. Dadurch kann über die Berücksichtigung der Kapillarkräfte im Trägermaterial eingestellt werden, wie weit die Lösung in das Trägermaterial „eingesaugt“ wird. Dies ist z.B. bei asymmetrisch aufgebauten Trägermaterialien von Vorteil, um ein Füllen des porösen, grobporigen Stützgerüsts zu vermeiden.

Im vorliegenden Projekt wurden auf diese Weise erfolgreich IL-Membranen hergestellt. Es konnte jedoch im Vergleich zur lösemittelfreien Variante kein entscheidender Vorteil erreicht werden. Aus diesem Grund wurde die Beschichtung der Träger im Verlauf des bisherigen Projekts stets lösemittelfrei durchgeführt, was bzgl. Arbeitsschutz, Umweltschutz und Kosten vorteilhaft ist.

Beschichtungsverfahren ohne Lösemittel

Bei der Beschichtung der Träger mit den reinen ionischen Flüssigkeiten können im Falle eines hydrophilen Trägermaterials recht einfach IL-Membranen erzeugt werden. Im Normalfall wird die ionische Flüssigkeit nämlich direkt vom Träger „eingesaugt“ (vgl. Abb. 7). Dabei kamen drei Varianten zum Einsatz:

Zum einen wird die IL auf den Träger in Tropfenform aufgebracht und manuell, z.B. mit einem Pinsel, auf dem Träger verteilt. Vorteilhaft ist die rasche Beschichtung, nachteilig ist allerdings, dass meist ein IL-Überschuss benötigt wird, der mit einem weichen Tuch entfernt werden muss. Des Weiteren lässt sich die tatsächlich erreichte IL-Schichtdicke nicht genau kontrollieren, da diese vom IL-Überschuss abhängt. Auch durch das Entfernen überschüssiger IL kann offensichtlich nicht immer sichergestellt werden, dass die tatsächliche IL-Schichtdicke genau der Dicke des Trägermaterials entspricht. Nur geringste Überschüsse an ionischer Flüssigkeiten, die nicht entfernt werden, führen zu unterschiedlich dicken IL-Membranen, was sich auch in den Permeabilitätsexperimenten widerspiegelte. Die Reproduzierbarkeit der entsprechenden Gastrennungen liegt dann oft in einem nicht tolerablen Bereich.

Als zweite Variante kommt ein Tauchverfahren zum Einsatz, bei dem der Membranträger auf ein „IL-Bett“ gelegt wird. Der IL wird die Gelegenheit gegeben, alleine durch Kapillarkräfte in das Porensystem des Trägers vorzudringen. Nach der vollständigen Füllung der Poren kann die überschüssige IL innerhalb mehrerer Stunden aufgrund der Schwerkraft abfließen. Die so reproduzierbar hergestellten IL-Membranen zeigen konsistentere Membranpermeabilitäten, nachteilig ist allerdings der langwierige Herstellungsprozess.

Im bisherigen Projekt wurden beide Herstellverfahren genutzt. Das manuelle Verfahren zeichnet sich durch seine Schnelligkeit aus, das Tauchverfahren durch seine Reproduzierbarkeit. Für das Scale-Up des Membranverfahrens wurde bereits ein Konzept entwickelt, wie das Tauchverfahren kontinuierlich gestaltet werden kann, so dass reproduzierbare Trennergebnisse mit den IL-Membranen sichergestellt werden können.

Eine dritte Beschichtungsvariante wurde für die Beschichtung des Membran-Wickelmoduls entwickelt. Die IL kann prinzipiell erst nach dem Herstellen des Membranwickels auf die Membran aufgebracht werden, da sonst das Verkleben von Membranträger, Spacern und Gasführungsrohr nicht funktioniert. Der Membranwickel wurde in das Gehäuse eingelegt und mit einer Dosierpumpe komplett mit ionischer Flüssigkeit befüllt. Dabei saugt sich die ionische Flüssigkeit in die Poren des Membranträgers. Anschließend muss die überschüssige ionische Flüssigkeit aus den Zwischenräumen des Wickels herausgedrückt werden. Dies geschieht vorzugsweise mit Druckluft, kann aber auch mit Hilfe einer Flüssigkeit, die nicht mit der ionischen Flüssigkeit mischbar ist, durchgeführt werden. Bei der

Beschichtungsmethode ist dennoch mit IL-Resten im Wickel zu rechnen. Die Schichtdicke der IL wird zur Vereinfachung der Dicke des Membranträgers gleichgesetzt.

4.1.3 Qualitätskontrolle der IL-Membranen

Bei der Herstellung von IL-Membranen ist es besonders wichtig, bei allen Produktionsschritten die Qualität zu überprüfen und zu sichern. Wesentliches Qualitätsproblem ist nämlich, das man am fertigen Produkt, der IL-Membran, evtl. Fehler nicht optisch erkennen kann. Aus diesem Grund müssen alle Produktionsschritte mit einer „Null-Fehler-Toleranz“ durchgeführt werden. Dazu gehören:

- gleich bleibende IL-Qualität
 - ☑ Prüfung der Produktreinheit und Viskosität
- gleich bleibende Qualität des Membranträgers
 - ☑ Null-Fehler-Verpflichtung des Zulieferers
 - ☑ Automatisierte und kameraunterstützte optische Überprüfung auf mechanische Beschädigungen wie Risse
- automatisierte Beschichtung des Trägers mit IL
 - ☑ kontinuierliches Tauchverfahren
 - ☑ pumpengesteuerte Beschichten von Membranwickeln mit IL
- automatisierte Herstellung von Membrantaschen (für Wickelmodule)
 - ☑ automatisiertes Verkleben der Membranen zu Membrantaschen
 - ☑ externes Wickeln bei Subunternehmern
- Qualitätssicherungssysteme nach jedem Produktionsschritt
 - ☑ Notwendigkeit eines Qualitätsmanagements
- Endkontrolle nach dem Einbau der Membranen in das Modul
 - ☑ Drucktest

Die größte Sensitivität besitzt das Herstellverfahren gegenüber Schwachstellen im Trägermaterial (Risse) sowie der erreichten IL-Schichtdicke. Letztere konnte bereits durch das beschriebene Tauchverfahren mit guter Reproduzierbarkeit gesteuert werden. Risse im Trägermaterial konnten in den Trägermaterialien bisher nicht nachgewiesen werden und entstehen praktisch nur bei unsachgemäßer Handhabung

beim Produktionsprozess. Letztlich Sicherheit über die ausreichende Qualität der IL-Membran kann nur eine Endprüfung der Membran in eingebautem Zustand im Membranmodul geben. Die Beaufschlagung der Membran mit Druck zeigt, ob die IL fest im Porengerüst des Trägers verankert ist.

Beim Scale-up der Module, insbesondere im Fall des Wickelmoduls wurde neben Eigenentwicklungen auch auf Dienstleistungen externer Firmen zurückgegriffen, die qualitativ hochwertige Membranwickel herstellen können.

4.1.4 Entwicklung und Bau eines Membranmoduls

Plattenmodul

In den Vorarbeiten zu diesem Projekt wurden bereits erste Erfahrungen mit Membranmodulen im Labormaßstab gesammelt. Darauf aufbauend wurde zu Beginn der Arbeiten ein weiteres Laborplattenmodul konzipiert, das die vorherigen Erfahrungen berücksichtigt. Dazu gehörten

- Wahl der geeigneten Modulgröße (Membranfläche max. 25 cm² : kleine, schnell herzustellende Membranen, geringe Rüstzeiten)
- Wahl eines geeigneten Materials (Edelstahl: beständig gegenüber allen verwendeten ionischen Flüssigkeiten)
- Genügend große Dichtflächen
- Separates Bauteil zum festen Verschließen des Moduls

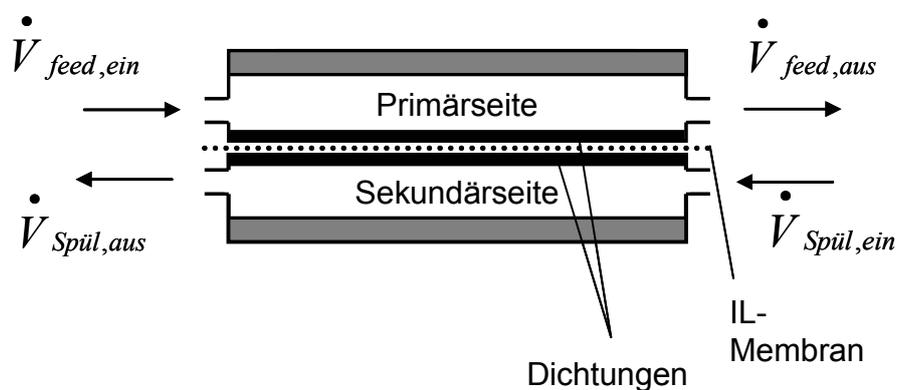


Abb. 11: Schema der Membrantrenneinheit für den Einsatz von IL-Membranen zur Gastrennung

Insgesamt stehen für die Trennversuche mittlerweile zwei verschieden große Module zur Verfügung (25 cm² und 200 cm², vgl. Abb. 12).



Abb. 12: Membrantrenneinheit für den Einsatz von IL-Membranen zur Gastrennung (200 cm²)

Mathematische Beschreibung der Gastrennung

Zur Bestimmung des Abreinigungsgrades, der mit einem Plattenmodul erreicht wird, muss zunächst eine Stoffbilanz um ein differentielles Volumenelement der Primärseite erstellt und gelöst werden. Es wird hierbei von einer idealen Durchmischung des Volumenstroms quer zur Strömungsrichtung ausgegangen. Eine detaillierte Herleitung der mathematischen Beschreibung der Gastrennung kann bei *Seeberger*³¹ gefunden werden.

Der **Abreinigungsgrad** des gesamten Membranmoduls bestimmt sich aus der insgesamt am Ende des Trennapparates, also bei $x = L$ umgesetzten Menge des Einsatzstoffes (Länge L und Breite b der Membran wurden dabei zur Fläche A zusammengefasst, $D_{i,eff}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient des Gases in der IL-Membran, R die allg. Gaskonstante, T die Temperatur, \tilde{M}_i das Molgewicht der Gaskomponente i und \dot{V}_{Feed} der Volumenstrom des Feedgases):

$$AG = 1 - \exp\left(-\frac{D_{i,eff} k_{i,IL} R T A}{d \tilde{M}_i \dot{V}_{Feed}}\right) \quad (5)$$

Der **Löslichkeitskoeffizient** $k_{i,IL}$ kann auch mit Hilfe des Henry-Koeffizienten H_i ausgedrückt werden (mit dem molaren Volumen der IL \tilde{V}_{IL}):

Damit ergibt sich

$$k_{i,IL} = \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{V}_{iL} H_i} \quad (6)$$

Zur Berechnung der **Permeabilität P** erhält man:

$$P_i = \frac{\dot{V}_i}{A \Delta p_i} = \frac{1}{d} \frac{\tilde{V}_{Gas}}{\tilde{V}_{iL}} \frac{D_{i,eff}}{H_i} \quad (7)$$

Dabei ist \dot{V}_i der Volumenstrom der Gaskomponente i , Δp_i der gemittelte Partialdruckunterschied von i zwischen Permeat und Retentat und d die Membrandicke.

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich die Gastrennung mit IL-Membranen, solange sie einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus entsprechen und keine Carrier-Unterstützung vorliegt, umfassend beschreiben. Insbesondere können Temperatureinflüsse auf die Löslichkeit und Diffusion der Gasmoleküle in der IL-Membran berücksichtigt werden.

4.1.5 Scale-up der Membranmodule

Um das Scale-up des Membranverfahrens durchzuführen, wurden im bisherigen Verlauf des Projekts zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurde der Einsatz eines selbst konzipierten Spiralwickelmoduls getestet, zum anderen wurde die Einsatzfähigkeit von Hohlfasernmodulen untersucht.

Spiralwickelmodul

Bei Spiralwickelmodulen wird eine an drei Seiten geschlossene Membrantasche an der offenen Seite mit einem Permeatsammelrohr verklebt (Abb. 13).

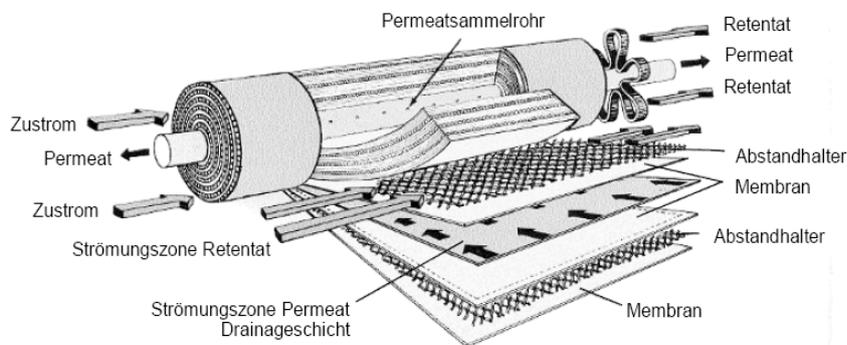


Abb. 13: Spiralwickelmodul

Die Membrantasche wird zusammen mit dem Spacer um das Permeatsammelrohr gewickelt und dann im Cross-Flow-Modus betrieben. Die Vorteile dieses Modultyps sind in die hohe erreichbare Packungsdichte (bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$), die relativ einfache Herstellung sowie die Nutzungsmöglichkeit der untersuchten Flachmembranmaterialien. Wickelmodule werden im Unterdruckmodus betrieben und eignen sich besonders für die Abtrennung von Komponenten mit höherer Konzentration (CO_2).

Aus diesem Grund wurde zunächst ein Wickelmodul konzipiert und gebaut, das den Einsatz von IL-Membranen bis zu einer Fläche von 1 m^2 ermöglicht. Das Modul zeichnet sich durch eine hohe Variabilität durch austauschbare Permeatsammelrohre aus. Mit Hilfe dieses Moduls wurde die Up-scale-Fähigkeit der IL-Membranen getestet:

- Effektive Herstellung von IL-Membrantaschen (Verkleben der Flachmembranen, Auswahl geeigneter Spacer, Beschichtung der Membrantaschen)
- Einbau der Membrantaschen in das Modul
- Test des Moduls für die CO₂ und H₂S-Abtrennung

Dabei wurde die Nutzung von Membranflächen bis 0,05 m² erfolgreich durchgeführt (Erreichen der gleichen Membraneffektivität wie mit dem Laborplattenmodul, vgl. Tab. 7).

Tab. 7: Vergleich der CO₂-Abtrennung mit einem Plattenmodul und einem Spiralwickelmodul (IL: [BMIM][BTA])

<i>Modul</i>	<i>Membranfläche [cm²]</i>	<i>P [m³ m⁻² h⁻¹ bar⁻¹]</i>
Wickelmodul	512	0,029
Plattenmodul	20	0,030 (ca. 280 barrer)

Bei der weiteren Vergrößerung der Membranflächen wurden im Verlauf der Arbeiten vermehrt Scale-up-Effekte sichtbar. Dabei kam es bei der Herstellung von Membrantaschen mit einer Fläche von ca. mehr als 0,1 m² vermehrt zu mechanischen Beschädigungen der Membran bei der Herstellung des Wickels. Aufgrund der großen Fragilität (geringe Dicke) des Membranträgers (PMH1) führte die verwendete Wickeltechnik nicht zu einem mechanisch stabilen Modul. Daher wurden zwei Lösungsansätze untersucht. Zum einen wurde die Herstellung der Membranwickel in enger Kooperation mit einem Unterauftragnehmer durchgeführt. Durch die Zusammenarbeit von SepaPro mit Experten für die Herstellung von Membranwickeln konnten Wickel mit Membranflächen von mehr als 0,1 m² hergestellt werden (bis ca. 1 m²). Dennoch zeigte sich in der Praxis, dass das Membranträgermaterial PMH1 nicht für ein qualitativ hochwertiges Scale-up einsetzbar ist. Daher wurde PMH1 durch ein anderes, dickeres und mechanisch stabileres Membranträgermaterial (PES2) ersetzt, mit dem stabile Wickel erzeugt werden konnten. Allerdings lassen sich damit bereits im Plattenmodul nur etwa 20 % der Permeabilität von PMH1 erreichen. Weiterhin zeigte sich beim Beschichten der hergestellten Membranwickel, dass keine vollständige Benetzung mit ionischer Flüssigkeit sichergestellt werden konnte, so dass keine ausreichende Selektivität der Gastrennung erreicht werden konnte.

Als mögliche Lösung für dieses Problem wurde in Gesprächen mit dem Hersteller von PMH1 evaluiert, dass das Aufbringen (Laminieren) einer dünnen Vliesschicht auch das Membranträgermaterial zu einer verbesserten mechanischen Stabilität führen sollte. Das Laminieren könnte vom Hersteller selbst durchgeführt werden, allerdings sind dazu Entwicklungsarbeiten nötig, die von SepaPro durch die garantierte Abnahme großer Mengen ($> 10.000 \text{ m}^2$) mitfinanziert werden müssten. Im Verlauf des von der DBU geförderten Projekts konnte SepaPro eine solche Zusage nicht erteilen.

Hohlfasermodule

Neben dem Spiralwickelmodul wurden auch verschiedene kommerziell erhältliche Hohlfasermodule auf ihre Eignung als IL-Flüssigmembran getestet. Beim Einsatz von Hohlfasermodulen kann natürlich nicht auf die bisher untersuchten flachen Membranträger zurückgegriffen werden, sondern es müssen die am Markt erhältlichen Hohlfasern auf ihre Eignung als IL-Trägermaterial hin untersucht werden. Dazu wurden verschiedene Hohlfasern bezüglich Materialien, Porendurchmesser, sowie Hohlfaserdurchmesser getestet.

- Materialien: PAN, PVDF, PES
- Porendurchmesser (Trenngrenzen): 30 bis 500 kDa
- Hohlfaserdurchmesser: 10 μm bis 800 μm

Vorteilhaft beim Einsatz von Hohlfasermodulen ist der Zukauf fertiger Bauteile mit potentiell hoher Packungsdichte, nachteilig bzw. schwierig gestaltet sich jedoch die gleichmäßige Beschichtung der Hohlfasern mit ionischen Flüssigkeiten. Hierzu wurde eine Methodik entwickelt, bei der die jeweilige ionische Flüssigkeit durch das Innere der Hohlfasern gepumpt wird, während an der Außenseite der Hohlfasern ein entsprechender Unterdruck angelegt wird, der die ionische Flüssigkeit in die Poren saugt.

Das erfolgreich beschichtete Hohlfasermodule mit der höchsten erreichten Permeabilität besitzt eine Leistungsfähigkeit von etwa 50 % der besten Flachmembran. Aus diesem Grund wurde parallel zur Weiterentwicklung des Wickelmoduls auch die Nutzung von Hohlfasermodulen vorangetrieben, da sich auch hier einige erfolgversprechende Ansätze ergeben haben. Es zeigte sich in vielen

durchgeführten Versuchen allerdings, dass die erfolgreiche Beschichtung der Hohlfasern nicht ausreichend gut reproduzierbar ist. In wiederholten Tests konnte die Dichtigkeit der IL-Membranen nicht immer gewährleistet werden. Insbesondere ergaben sich Dichtigkeitsprobleme an den Verklebungen der Hohlfasern mit dem umgebenden Gehäuse. Die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten führten nach längerer Zeit (mehrere Tage) zu einer Aufweichung des verwendeten Klebstoffs, so dass die Module undicht wurden. Einen Einfluss auf die verwendeten Klebstoffe konnte SepaPro nicht nehmen. Aus diesem Grund konnten keine dauerhaft funktionsfähigen Hohlfasermodule hergestellt werden.



Abb. 14: Beispiel für ein Hohlfasermodule

4.1.6 Langzeitstabilität der IL-Membranen

Bereits im Zwischenbericht des Projekts wurde erläutert, inwiefern die thermische Stabilität von IL-Membranen untersucht werden kann. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden diese Ergebnisse noch erweitert. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass trotz des im Regelfall vernachlässigbaren Dampfdrucks von ionischen Flüssigkeiten im Fall von IL-Membranen bei erhöhten Temperaturen sowohl die thermische Zersetzung als auch die Verdunstung der IL einen Einfluss auf die Langzeitstabilität hat.

Die thermische Stabilität ionischer Flüssigkeiten wird sehr häufig mittels schneller thermogravimetrischer Messungen (Heizrate ca. 10 bis 20 K/min) unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. Als Referenztemperatur, die die thermische Stabilität der IL beschreiben soll, wird die sogenannte Onset-Temperatur herangezogen.

Diese Onset-Temperatur führt allerdings aus verschiedenen Gründen zu einer sehr ungenauen (häufig überschätzten) Temperaturstabilität:

- Die Kinetik des Zersetzungsprozesses kann so langsam sein, dass bei schnellen Aufheizraten ein (messtechnisch) merklicher Zersetzungsprozess erst bei hohen Temperaturen erreicht wird.
- Der Zersetzungsprozess wird durch die Verdampfung bzw. Verdunstung der IL überlagert.

Tatsächlich zeigt die Erfahrung, dass auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen als der Onset-Temperatur mit einem deutlichen Massenverlust der IL zu rechnen ist, insbesondere bei ionischen Flüssigkeiten mit einem nicht zu vernachlässigendem Dampfdruck wie im Fall von [BTA]-Anionen. Für eine industrielle Applikation von ionischen Flüssigkeiten wie z.B. IL-Membranen muss daher auch für lange Standzeiten sichergestellt werden, dass die IL stabil bleibt, da es sonst rasch zu einer Degradation der Membran und ihrer Leistungsfähigkeit kommt.

Daher wird im Verlauf des Projekts eine Methode entwickelt, wie aufbauend auf nichtisothermen gravimetrischen Messungen mit konstanter Heizrate die thermische Langzeitstabilität ionischer Flüssigkeiten, d. h. der Einfluss von Verdampfungs- und Zersetzungsprozessen bei erhöhten Temperaturen, vorhergesagt werden kann. Als untersuchte ionische Flüssigkeit kam [BMIM][BTA] zum Einsatz. Die IL wurde zunächst in einem TG-Experiment unter Stickstoffatmosphäre mit einer relativ geringen Heizrate von 2 K/min bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt und die zeitabhängige Massenabnahme gemessen. Die Massenänderung spiegelt dabei eine Überlagerung aus Verdampfung/Verdunstung und Zersetzung wider. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der Methode beschrieben, eine genaue Beschreibung findet sich in ^[33].

Nach der erfolgreichen Produktion eines IL-Membranmoduls muss auch sichergestellt werden, dass die IL-Membranen eine garantierte Lebensdauer besitzen. Dazu muss die Dauerstabilität der IL-Membranen untersucht und die erlaubten Einsatzbedingungen festgelegt werden.

Verdampfung/Verdunstung

Zur Ermittlung der temperaturabhängigen IL-Verdunstung muss der Stofftransport der IL in die Gasphase oberhalb der flüssigen IL berücksichtigt werden. Die Geometrie der Versuchsanordnung ist daher in Abb. 15 gezeigt.

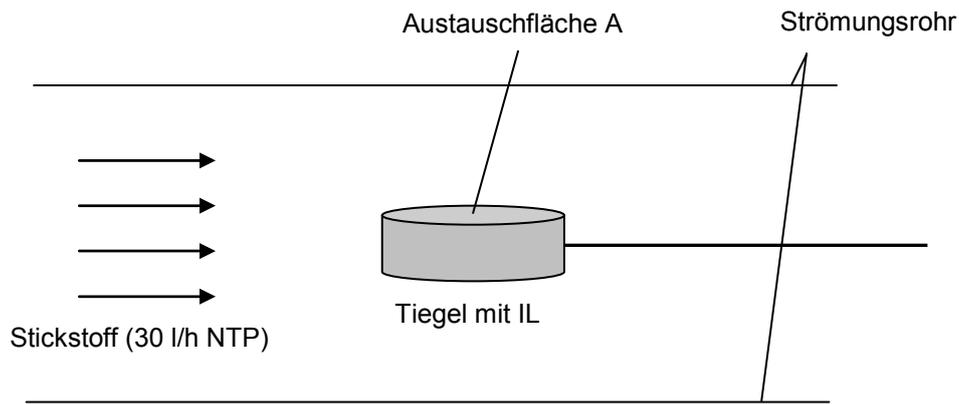


Abb. 15: Schematische Darstellung des TG-Versuchs zur Bestimmung der thermischen IL-Stabilität

Die zeitliche Änderung der IL-Masse m im Tiegel auf Grund einer IL-Verdampfung kann beschrieben werden durch:

$$-\frac{dm}{dt} = \tilde{M}_{IL} \beta A \frac{p_{vap}(T)}{RT} \quad (8)$$

Dabei ist $p_{vap}(T)$ der Dampfdruck der IL, β der Stoffübergangskoeffizient, D_{IL,N_2} der molekulare Diffusionskoeffizienten der IL im Stickstoffstrom und L_c die charakteristische Länge.

Zersetzung

Neben der IL-Verdunstung ist vor allem bei höheren Temperaturen die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit zu beobachten. Es wurde angenommen, dass sich die Zersetzung wie eine temperaturabhängige chemische Reaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k beschreiben lässt. Diese kann durch die reaktionskinetischen Parameter E_A (Aktivierungsenergie) und k_0 (Häufigkeitsfaktor) ausgedrückt werden:

$$-\frac{dm}{dt} = -k m = -k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) m \quad (9)$$

Modellierung der IL-Stabilität (Verdunstung und Zersetzung)

Das Zusammenspiel von Verdampfung und Zersetzung führt zu der gemessenen Massenabnahme im TG-Versuch. Diese Massenabnahme kann wie oben beschrieben folgendermaßen simuliert werden:

$$-\frac{dm}{dt} = \tilde{M}_{IL} \beta A \frac{p_{vap}(T)}{RT} + k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R T}\right) m \quad (10)$$

Die Differentialgleichung wurde numerisch mit Hilfe der Software Presto Kinetics der Firma CiT (Rastede) gelöst und liefert damit die TG-Kurve, d.h. die Masse der IL-Probe zum jeweiligen Zeitpunkt und der entsprechenden Temperatur. Dabei ergab die Anpassung der kinetischen Parameter der reinen IL-Zersetzung folgende Ergebnisse:

Tab. 8: Kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von [BMIM][BTA]

IL	E_A [kJ/mol]	k_0 [1/s]
[BMIM][BTA]	288	$3,3 \cdot 10^{18}$

Anschließend wurde die DTG-Kurve numerisch aus der Differenz der Masse pro Zeiteinheit in sehr kleinen Abständen bestimmt:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_i - m_{i-1}}{t_{i-1} - t_i} \quad (11)$$

In der folgenden Abbildung (Abb. 16) sind die gemessenen TG- sowie DTG-Kurven der nichtisothermen Versuche mit [BMIM][BTA] bei verschiedenen Heizraten (0,5 bis 4 K/min) dargestellt. Neben den Messwerten ist in den Diagrammen zusätzlich die Simulation für die TG- bzw. DTG-Kurve zu finden. In beiden Fällen konnte die gemessenen Kurvenverläufe gut nachgebildet werden. Zusätzlich wird in der nachfolgenden Abbildung bei der DTG-Kurve die Grenzfälle gezeigt, wenn nur Verdampfung bzw. nur Zersetzung für den Massenverlust verantwortlich wäre. Beide Fälle können die Messwerte nicht korrekt nachbilden. Erst das Zusammenspiel von Verdampfung *und* Zersetzung führt zu einer korrekten Simulation der Messwerte.

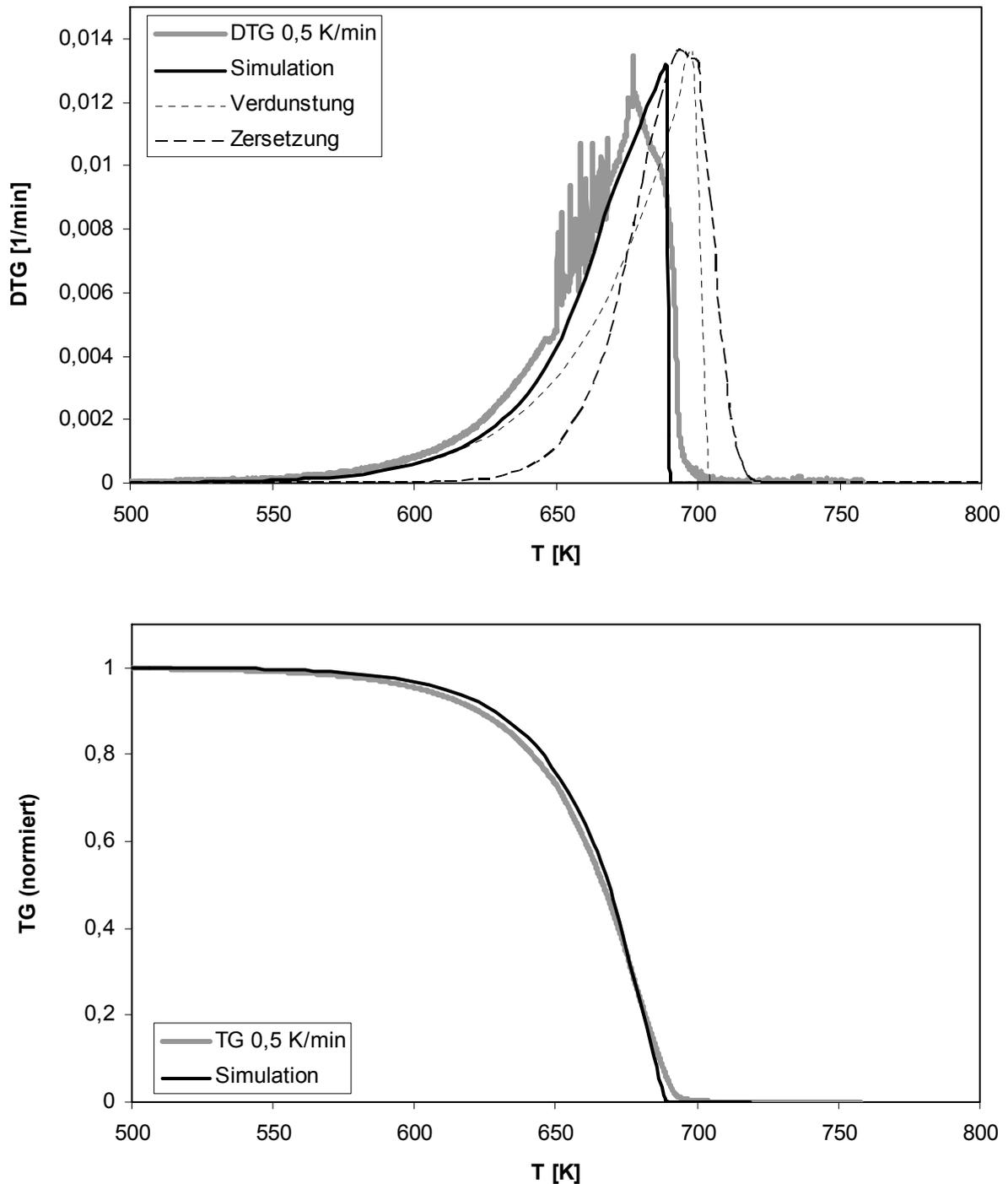


Abb. 16: Messungen und Simulation der TG- und DTG-Kurven bei der Verdampfung und thermischen Zersetzung von [BMIM][BTA] mit konstanter Heizrate (Bed.: 30 l/h N₂ NTP, Heizrate 0,5 K/min)

Mit Hilfe der kinetischen Daten lässt sich auch die Massenabnahme unter isothermen Bedingungen berechnen. Die Berechnung wurde bei verschiedenen Temperaturen überprüft. Insbesondere die Langzeitstabilität bei niedrigen Temperaturen von weniger als 250 °C war dabei von Interesse (s. Abb. 17).

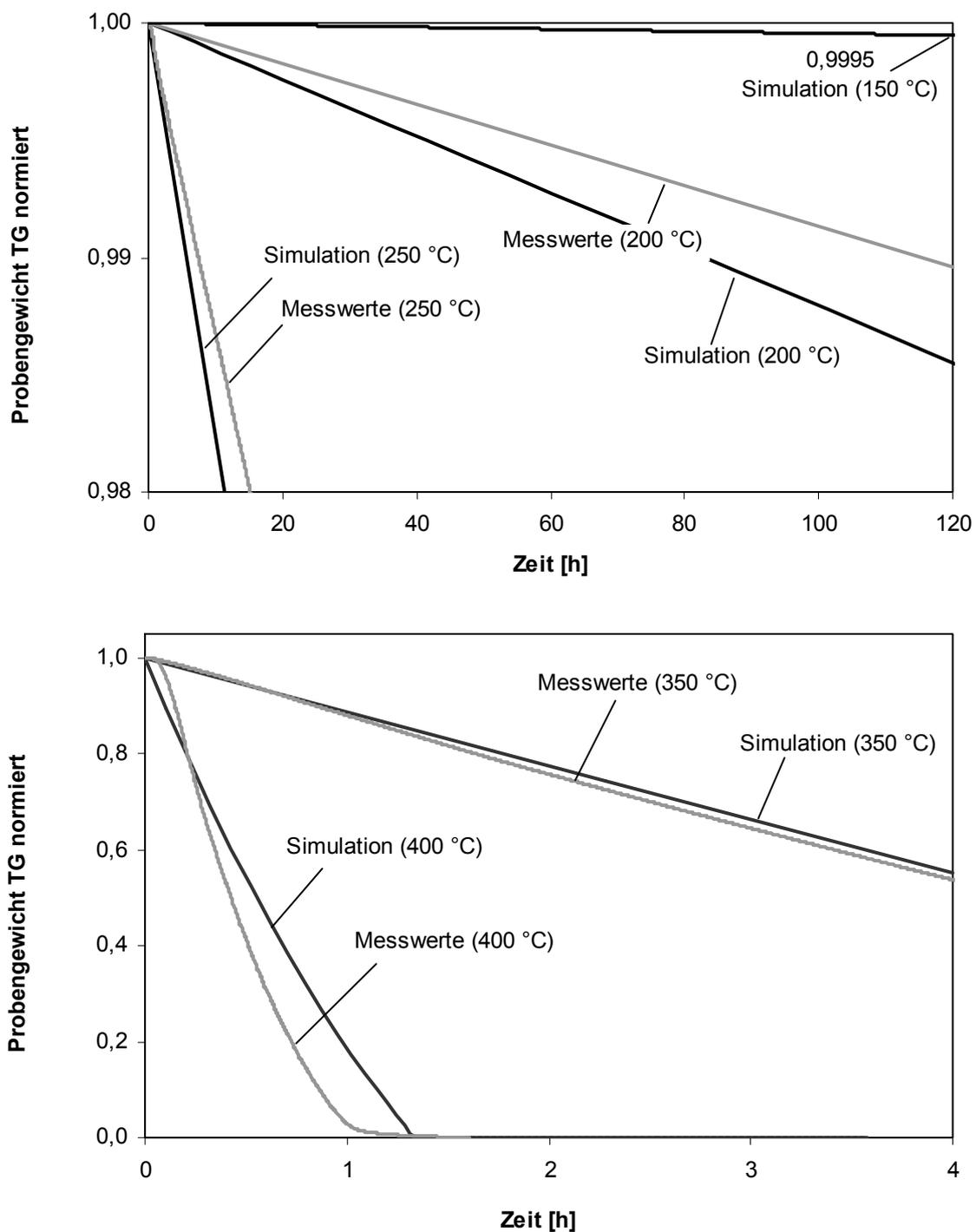


Abb. 17: Messung und Simulation der TG-Kurve bei der isothermen Verdampfung und Zersetzung von [BMIM][BTA] bei verschiedenen Temperaturen (Bed.: 30 l/h N₂ NTP)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit der beschriebenen Methode die Langzeitstabilität der IL insbesondere bei Temperaturen bis 250 °C mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden kann. In diesem Bereich ist der Einfluss der Verdampfung vergleichsweise hoch, während die Zersetzung nur einen geringen Anteil am Massenverlust verursacht. Wird die ionische Flüssigkeit in einem technischen

Prozess in einem geschlossenen System eingesetzt, so kann die Verdampfung vernachlässigt werden und die thermische Langzeitstabilität allein aus dem Zersetzungs-Term ermittelt werden. Diese Vereinfachung kann jedoch im Fall von IL-Membranen nicht getroffen werden, da hier die ionische Flüssigkeit mit dem zu reinigenden Gasstrom sowie einem Spülgasstrom Kontakt hat und damit die entsprechende Austauschfläche sowie der Stoffübergangskoeffizient berücksichtigt werden muss. Abhängig vom Dampfdruck kann damit eine IL-Membran bereits bei Temperaturen weit unterhalb der bekannten (Onset-)Zersetzungstemperatur der IL instabil werden.

Neben dem Risiko des technischen Versagens der IL-Membran muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass ionische Flüssigkeit durch Verdunstung in die Umwelt ausgetragen werden kann. Dies wurde in bisherigen Überlegungen zum Einsatz von IL-Membranen nicht berücksichtigt, da man im Allgemeinen die Verdampfung von ILs als vernachlässigbar klein angenommen hat. Eine Freisetzung von Chemikalien mit weitgehend unbekanntem Einflüssen auf die Umwelt ist allerdings nicht akzeptabel. Daher muss vor einem technischen Einsatz von ILs in einem offenen System geprüft werden, inwiefern eine solche Freisetzung vermieden werden kann.

4.1.7 Optimierung der CO₂-Abtrennung

Die Optimierung der Kohlendioxid-Abtrennung durch IL-Membranen hat neben dem Scale-up für SepaPro entscheidende Bedeutung für die Marktfähigkeit des gesamten Verfahrens. Aus diesem Grund wurde verstärkt auf diesem Gebiet gearbeitet. Basierend auf den positiven Erfahrungen zur Entschwefelungsleistung von IL-Membranen und den dabei erreichten Verbesserungen durch IL-Optimierungen wurde von SepaPro ein Arbeitsprogramm gestartet, das sich der Verbesserung der CO₂-Abtrennung im Besonderen widmet.

Aus Berechnungen ist bekannt, dass die Trennselektivität zwischen Kohlendioxid und Methan einen Wert von etwa 50 haben sollte, um tatsächlich marktfähig zu sein. Daneben sollte auch die erreichte CO₂-Permeabilität noch um ein mehrfaches gesteigert werden. Die Strategie, die zu diesem Ziel führen soll, ist die Synthese neuer, spezifischer ionischer Flüssigkeiten mit entsprechend hoher Löslichkeit für CO₂, bei gleichzeitiger Erfüllung weiterer Voraussetzungen (Stabilität, Viskosität,

etc.). Die Synthesearbeiten hierzu wurden in enger Zusammenarbeit mit den universitären Partnern des Projekts durchgeführt.

Zunächst wurde untersucht, wie verschiedene funktionalisierte Carrier-Moleküle, die sich in ionischen Flüssigkeiten lösen lassen, zu erhöhten CO₂-Permeabilitäten führen können. Als interessant haben sich einige Carriermoleküle erwiesen, deren hohe CO₂-Löslichkeit bereits literaturbekannt ist (s. Tab. 9). Als weitere funktionelle Gruppe mit hoher CO₂-Affinität sind Amine bekannt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden dazu genutzt, verschiedene funktionalisierte ILs zu synthetisieren. Die Messungen haben gezeigt, dass die CO₂-Permeabilität um den Faktor 5 (im Vergleich zur „Standard-IL“ [BMIM][BTA]) erhöht werden konnte. Auch die Selektivität wurde von 10 auf 15 erhöht.

Tab. 9: Einsatz von Carrier-Molekülen zur Verbesserung der CO₂-Permeabilität

IL	Carrier	Carrier-Konzentration	Löslichkeit	Permeabilität [barrer]	Effekt
BMIM BTA	Ethylenimine Oligomer	5 Gew.-%	n.b.	204	nein
BMIM BTA	Ethylenimine Oligomer	10 Gew.-%	n.b.	0	nein
BMIM BTA	Polyethylenimin	5 Gew.-%	nein	59	nein
BMIM BTA	Carrier 1	10 Gew.-%	ja	243	ja
BMIM BTA	Glycine Sodium Salt	10 Gew.-%	nein	169	nein
BMIM BTA	Milchsäure	10 Gew.-%	nein	190	nein
BMIM BTA	Essigsäure	10 Gew.-%	nein	221	nein
BMIM BTA	Ammoniumcarbonat	10 Gew.-%	nein	200	nein
BMIM BTA	Natriumhydrogencarbonat	10 Gew.-%	nein	221	nein
BMIM BTA	Schwefel	10 Gew.-%	nein	200	nein
BMIM BTA	Natrium-Sulfit	10 Gew.-%	nein	221	nein
BMIM BTA	Carrier 1	50 Gew.-%	ja	548	ja
BMIM BTA	Thiol-IL	30 Gew.-%	ja	133	nein
BMIM BTA	Polyacrylsäure	10 Gew.-%	nein	190	nein
BMIM BTA	Kreatin	10 Gew.-%	nein	190	nein
BMIM BTA	Carrier 2	20 Gew.-%	ja	250	ja
BMIM BTA	Polyethylenimin Oligomer	20 Gew.-%	ja	0	nein

Im Anschluss an die Voruntersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth Synthese-Strategien entwickelt, um die die funktionellen Gruppen der identifizierten Carrier-Moleküle in die ionischen Flüssigkeiten zu integrieren. Weitere Ergebnisse finden sich in Kap. 4.2.2.

4.1.8 Gesamtbilanz der Biogasaufreinigung mit IL-Membranen

Im Projekt wird die Abtrennung verschiedener gasförmiger Schadstoffe untersucht, jedoch liegt ein Schwerpunkt der Arbeit in der Aufreinigung von Biogas auf herkömmliche Erdgasqualität. Aus diesem Grund wurde bereits zu Beginn des Projekts in einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung v.a. auf die CO₂-Entfernung aus Biogas, dem technologisch schwierigsten und gleichzeitig wirtschaftlich interessantesten Fall, im Besonderen eingegangen. Die Entschwefelung von Biogas (H₂S-Entfernung) mit Membranen aus ionischen Flüssigkeiten ist nach derzeitigem Kenntnisstand in jedem Fall einfacher und wird bei einer CO₂-Abtrennung automatisch komplett mit durchgeführt.

Auch nach Abschluss der Projektlaufzeit ist noch kein marktfähiges Verfahren entwickelt. Aus diesem Grund müssen – basierend auf den bisherigen Ergebnissen aus Laborversuchen – vernünftige Annahmen getroffen werden, die die Leistungsfähigkeit und die Kosten eines funktionstüchtigen Membranmoduls und der zugehörigen Anlagentechnik widerspiegeln.

Für die folgenden Kostenabschätzung wird davon ausgegangen, dass das Verfahren zur Aufreinigung des erzeugten Biogases einer mittelgroßen Anlage eingesetzt wird. Zwar ist davon auszugehen, dass vor allem zukünftige Biogasanlagen meist mehr als 500 m³/h Rohbiogas erzeugen, es kann jedoch in diesem Segment ein guter Vergleich mit den Aufbereitungskosten etablierter Aufbereitungstechnologien (Druckwasserwäsche DWW, Druckwechseladsorption DWA, Aminwäsche) durchgeführt werden. Im Folgenden werden zunächst einige Zahlen genannt, mit denen die darauffolgenden Berechnungen durchgeführt werden.

- Rohbiogasstrom: 250 m³/h
- Methangehalt Rohbiogas: 60 %
- Methangehalt veredeltes Biogas: mind. 95 %
- Brennwert Rohbiogas: 6 kWh/m³
- Energiekosten: 0,15 €/kWh

Als technologischer Schwachpunkt ist zu diesem Zeitpunkt die CO₂-Selektivität der IL-Membranen zu nennen. Geht man von den erreichten Membranpermeabilitäten für CO₂ und CH₄ aus, so wird man bei der geforderten Reinigungsleistung – basierend

auf Berechnungen und Modellierungen – einen erheblichen Teil des Methans (bis zu 20 %) verlieren. Ein solches Verfahren ist natürlich nicht konkurrenzfähig, vielmehr ist das Ziel der Entwicklungen ein Methanverlust von höchstens 2 %, möglichst aber von deutlich unter 1 %. Die technologische Weiterentwicklung der Membranen wurde z.B. in Kap. 4.1.7 näher erläutert. Für die aktuellen, konservativen Berechnungen werden die bereits erreichten CO₂-Permeabilitäten zugrunde gelegt und gleichzeitig davon ausgegangen, dass der Methanschleupf eine konkurrenzfähige Größenordnung erreicht hat.

- Permeabilität CO₂: 0,02 m³/(m² h bar)
- Arbeitsdruck an der Membran (Retentatseite): 7 bar
- Arbeitsdruck an der Membran (Permeatseite): 10 mbar
- Geforderte Permeationsleistung CO₂: 87,5 m³/h
- Mindestmembranfläche (bei 7 bar): 625 m²
- Arbeitsmembranfläche (bei 7 bar): 1000 m²

Szenarien: best case – worst case

Um die Sensitivität der Aufbereitungskosten auf ausgewählte Parameter grob einschätzen zu können, wurden zwei verschiedene Szenarien berechnet (best case, worst case). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zu den Wirtschaftlichkeitsabschätzungen wurden der DBU im Rahmen eines gesonderten Berichts im bereits im Februar 2008 mitgeteilt.

Bezogen auf den „best case“ steigen beim „worst case“ die Gesamtaufbereitungskosten (€/kWh) um etwa 35 %. Wesentlichen Einfluss auf die Änderung der Gesamtkosten nehmen vor allem die Membranlebensdauer und die Personalkosten. Entscheidender Kostenpunkt der Technologie insgesamt sind die Betriebskosten für die Verdichtung des Rohbiogases und für die Permeatabsaugung bzw. Unterdruckerzeugung.

worst case		best case	
<u>jährliche Kosten (aggregiert)</u>		<u>jährliche Kosten (aggregiert)</u>	
Investition (ohne Membran)	2.779,99 €	Investition (ohne Membran)	2.779,99 €
Membran und Austausch	22.840,17 €	Membran und Austausch	5.208,48 €
Betriebskosten	54.032,75 €	Betriebskosten	53.036,00 €
Summe	79.652,91 €	Summe	61.024,47 €
Kosten pro m ³ /h	0,03748 €	Kosten pro m ³ /h	0,02872 €
Kosten pro kWh	0,00568 €	Kosten pro kWh	0,00435 €
<hr/>		<hr/>	
10 Jahre Gesamtlaufzeit		15 Jahre Gesamtlaufzeit	
2 Jahre Membranhaltbarkeit		5 Jahre Membranhaltbarkeit	
1000m ² Membranfläche		1000m ² Membranfläche	
Personalkostenanteil 50%		Personalkostenanteil 20%	
Rohgasvolumenstrom 250 m ³ /h		Rohgasvolumenstrom 250 m ³ /h	
IL-Kosten: 500 €/kg		IL-Kosten: 100 €/kg	

Ausgehend von diesen Daten kann ein Vergleich mit bereits am Markt erhältlichen Biogas-Aufbereitungstechnologien gezogen werden. Ohne näher auf die Berechnung der Aufbereitungskosten einzugehen, werden die Ergebnisse veröffentlichter Werte mit den hier berechneten Kosten verglichen.

Als grobe Einordnung der Aufbereitungskosten für Druckwasserwäsche, Aminwäsche oder Druckwechseladsorption kann man bei gleichen Rahmenbedingungen (250 m³/h Rohbiogasstrom, Anlagenlaufzeit 15 Jahre, gleiche Energiekosten etc.) 1-2 Ct/kWh annehmen ^[17]. Dies zeigt, dass die oben berechneten Kosten des IL-Membranverfahrens durchaus sehr konkurrenzfähig zu herkömmlichen Technolgien sein können.

Die technologische Anforderung, die durch weitere Entwicklungen sichergestellt werden muss, ist vor allem eine Erhöhung der CO₂/CH₄-Selektivität der Membran von derzeit ca. 10-15 auf einen Wert von etwa 50. Berechnungen zeigen, dass der Methanschluß dann bei einer intelligenten Prozessführung konkurrenzfähig klein gehalten werden kann. Gleichzeitig führt jede weitere Verbesserung der erreichbaren CO₂-Permeabilität zu einer verringerten Membranfläche und damit zu geringeren Prozesskosten sowie einer erhöhten Prozesssicherheit. Weiterhin muss sichergestellt sein, dass die IL-Membranen einer maximalen transmembranen Druckdifferenz von 7 bar dauerhaft standhalten können.

Die vorangegangenen Berechnungen zeigen, dass der wesentliche Teil der Aufbereitungskosten mit IL-Membranen die Betriebskosten und damit die Kosten für Elektrizität sind. Die Umweltbilanz des Membranverfahrens lässt sich also ähnlich wie bei der Druckwasserwäsche stark durch die Herkunft der elektrischen Energie steuern. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, kann bei erhöhten Prozesstemperaturen ein Verlust ionischer Flüssigkeit durch Verdampfung entstehen. Neben dem unbekanntem Umwelteinfluss dieser Freisetzung ist unter solchen Prozessbedingungen auch mit verkürzten Wechselintervallen der IL-Membranen zu rechnen. Eine detailliertere Berechnung des Energie- und Betriebsmittelverbrauchs ist unter Berücksichtigung der momentanen Datenlage nicht aussagekräftig, da noch kein technisch einsetzbares IL-Membranmodul hergestellt werden konnte, das als Basis der Berechnungen dienen kann.

4.2 Teilprojekt Universität Bayreuth

Der Schwerpunkt der im Rahmen des Projektes am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* durchgeführten Versuche bestand in der Auswahl und Charakterisierung geeigneter ILs und deren Test in einer Labormembrananlage. Zusätzlich wurden im Vorgriff auf den weiteren Verlauf des Projektes die IL-Membranen in einem von der *SepaPro GmbH* entwickelten Wickelmodul getestet. In den nachfolgenden Kapiteln dieses Berichtes werden folgende Ergebnisse dargestellt:

- Entwicklung, Bau und Optimierung eines Membranmoduls und Aufbau und Inbetriebnahme einer Labormembrananlage
- Ergebnisse der Screeningversuche und die daraus resultierenden Testgruppen
- Charakterisierung der ILs bezüglich der Löslichkeit und Diffusion der getesteten Gase CO₂, SO₂ und H₂S und bezüglich der Temperaturbeständigkeit
- Versuche zur Langzeitbeständigkeit der IL-Membranen
- Variation der Versuchbedingungen und deren Einfluss auf die Permeation der Gase

Da aus patentrechtlichen Gründen die Struktur und die genaue Bezeichnung der verwendeten ILs teilweise nicht publiziert werden darf, werden die ILs, die sich als geeignete Kandidaten erwiesen haben, nur mit IL<Nr.> genannt. Desweiteren sind die ILs aufgrund ähnlicher Eigenschaften und Struktur in vier Testgruppen eingeteilt. Die genauere Einteilung ist in Kap. 4.2.2.1 bzw. 4.2.2.5 beschrieben.

4.2.1 Labormembrananlage

Die hier beschriebene Labormembrananlage wurde zu Beginn des Projektes in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner *SepaPro GmbH* entwickelt und gebaut:

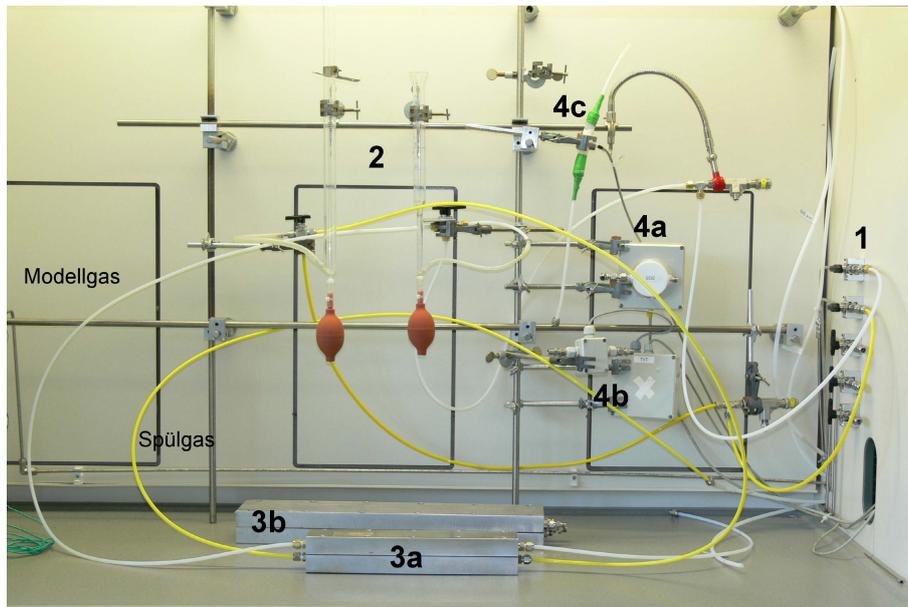


Abb. 18: Labormembrananlage

Die Labormembrananlage (Abb. 18) kann aus insgesamt fünf Gasflaschen (1) mit den benötigten Gasen (Modell- und auch Spülgas) versorgt werden. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden die **weißen** Schläuche zur Versorgung mit Modellgas, die **gelben** Schläuche zur Versorgung mit Spülgas verwendet. Die Volumenströme der Gase können über die Seifenblasenzähler (2) gemessen werden. An die Anlage können sowohl die Flachbettmodule (3) als auch die vom Projektpartner *SepaPro GmbH* entwickelten Membranmodule angeschlossen werden. In Abb. 18 ist das Flachbettmodul mit der Membranfläche von 20 cm² (3a) angeschlossen, dahinter ist das Flachbettmodul mit der Membranfläche von 165 bzw. 200 cm² (3b) zu sehen. Für die Messung der Gaskonzentrationen nach der Abreinigung stehen sowohl einfache Sensoren wie der Maile SO₂/S-5000-S für SO₂ (4a) und der Sensoric THT 3E 50 für THT (4b) als auch Messgeräte wie die Gasanalysegeräte Rosemount NGA 2000 und Rosemount Binos 100 für CO, CO₂, CH₄, O₂ und H₂ (Abb. 19 links) und das Messgerät Hartmann & Braun Radas 2 für H₂S (Abb. 19 rechts) zur Verfügung. Für die Messung von Luftfeuchtigkeit und Außentemperatur steht ebenfalls ein Sensor (4c) zur Verfügung. Nicht in Abb. 18 zu sehen ist der PT100-Temperatursensor zur Messung der Temperatur im Inneren des Moduls bei den Versuchen zur Variation der Abreinigungstemperatur.



Abb. 19: Messgeräte zur Bestimmung der Gaskonzentrationen nach der Abreinigung (links: Rosemount NGA 2000 und Rosemount Binos 100 2M; rechts: Hartmann & Braun Radas 2)

4.2.2 Screeningversuche mit niedrigviskosen Ionischen Flüssigkeiten

Da die Abreinigung auf einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus beruht, ist es nötig dafür ILs zu verwenden, für die die abzureinigenden Gase eine hohe Löslichkeit aufweisen und in denen eine relativ schnelle Diffusion des Gases möglich ist. Da dies bei niedrigviskosen ILs der Fall ist, wurden für die ersten Versuche 18 ILs mit Viskositäten kleiner 100 mPa·s ausgewählt: Aufgrund von Vorarbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit am *Lehrstuhl für Chem. Verfahrenstechnik* wurde [BMIM][BTA] als Standard-IL verwendet^[32].

4.2.2.1 Entfernung von CO₂

Die ersten Screeningversuche zur Entfernung von CO₂ wurden mit einer Membranfläche von 20 cm² durchgeführt (Tab. 10):

Tab. 10: Screeningversuche zur Entfernung von CO₂

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungs-grad AG [%]	Permeabilität P(CO ₂) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer] ^{*)}	Selektivität S _{ij} = P _i /P _j ^{*)}
[BMPL][BTA]	1,1%	250	55	4,5
[BMIM][BTA]	1,8%	400	55	7,3
[BMIM][BF ₆]	< 1%	150	55	2,7
[EDiMIM][BTA]	< 1%	150	55	2,7
[EMIM][BTA]	< 1%	190	55	3,5
IL06	< 1%	10	55	< 1
[EMIM][BF ₄]	1,2%	270	55	4,9
IL08	< 1%	140	110	1,3
IL09	1,6%	375	55	6,8
IL10	1,9%	440	55	8,0
[EMIM][CF ₃ SO ₃]	1,2%	260	55	4,7
[EMPy][EtSO ₄]	< 1%	75	165	< 1
[HMIM][BTA]	< 1%	130	55	2,4
[PMPL][BTA]	< 1%	210	55	3,8
[SEt ₂ Me][BTA]	1,2%	300	55	5,5
[NEtH ₃][NO ₃]	< 1%	10	55	< 1
[SEt ₃][BTA]	< 1%	10	55	< 1
IL20 ^{**)}	1,8%	410	55	7,5

Modellgas: 25% CO₂ und 25% CH₄ in He ($\dot{V} = 5$ l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom ($\dot{V} = 30$ l/h), Membran: PMH1 (A = 20 cm², d = 25 μm)

^{*)} Bei den Werten in roter und kursiver Schrift handelt es sich um Mindestpermeabilitäten bzw. –selektivitäten, da für die Endkonzentration an Methan auf der Permeatseite ein Mindestwert von 0,01% angenommen wurde. Real gemessen wurde ein Wert von unter 0,01%, d.h. die tatsächlichen CH₄-Permeabilitäten sind niedriger und dadurch die Selektivitäten entsprechend höher.

^{**)} Nicht stabil bzgl. CO₂.

Bei der IL20 wurde festgestellt, dass sie anfänglich zwar gute Abreinigungsergebnisse liefert, im weiteren Verlauf der Abreinigungsgrad aber kontinuierlich absinkt. Es stellte sich heraus wurde vermutet, dass die IL20 nicht chemisch stabil gegenüber CO₂ ist (der Mechanismus ist bekannt). Durch die Modifikation des Kations (IL21) wurde ein Versuch unternommen die Stabilität zu gewährleisten. Da die chemisch ähnliche IL10 (Modifikation des Anions) ebenfalls gute Ergebnisse erbrachte, wurde aus diesen drei ILs die **Testgruppe 1** gebildet.

Ebenfalls als geeigneter Kandidat für die CO₂-Abreinigung erwies sich die IL09. Obwohl die chemisch ähnlichen IL06 und IL08 in den ersten Screeningversuchen schlecht abschnitten, bilden sie zusammen mit IL09 und der bei den Screeningversuchen in Tab. 4.2.1 noch nicht getesteten IL22 die **Testgruppe 2**. Die vier ILs besitzen funktionalisierte Anionen, wobei die Anzahl der funktionellen Gruppen in der Reihe IL08, IL06, IL09 und IL22 ansteigt.

Da sich bedingt durch die Membranfläche von 20 cm² teilweise äußerst geringe Messwerte ergaben, wurden für diese beiden Testreihen nochmals Screeningversuche mit größerer Membranfläche durchgeführt. Zusätzlich wurde auch noch [EMIM][FAP] getestet (Tab. 11):

Tab. 11: Screeningversuche mit größerer Membranfläche zur Entfernung von CO₂ mit den ILs der Testgruppen 1 und 2

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungsgrad AG [%]	Permeabilität P(CO ₂) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer]	Selektivität S _{ij} = P _i /P _j
Testreihe 1				
IL20 ^{*)}	11,0	360	35	10,3
IL10	7,9	235	27	8,7
IL21	2,0	58	7	8,3
Testreihe 2				
IL08	4,8	130	40	3,3
IL06	8,8	270	35	7,7
IL09	11,0	305	35	8,7
IL22	14,2	430	55	7,8
Sonstige ILs				
[EMIM][FAP]	-	335	18,5	18,1

Modellgas: 25% CO₂ und 25% CH₄ in He ($\dot{V} = 5$ l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom ($\dot{V} = 30$ l/h), Membran: PMH1 (A = 165 cm², d = 25 µm)

^{*)} Nicht stabil bzgl. CO₂.

Auch hier zeigte die IL20 anfänglich gute Ergebnisse, die sich wie erwartet schnell verschlechtern. Die beiden modifizierten ILs (IL10 und IL21) der **Testgruppe 1** besitzen zwar beide eine ungefähr gleich große Selektivität gegenüber Methan, mit der IL10 kann aber ein höherer Abreinigungsgrad und eine höhere CO₂-Permeabilität erzielt werden.

Die neu zur **Testgruppe 2** hinzugefügte IL22 erzielte das bisher beste Ergebnis in der CO₂-Abreinigung. Mit [EMIM][FAP] konnte zwar die beste Selektivität gegenüber Methan erreicht werden, die CO₂-Permeabilität lag aber unter der von IL22.

4.2.2.2 Entfernung von SO₂

Für die Screeningversuche zur Entfernung von SO₂ wurde das gesamte vorhandene Portfolio niedrigviskoser ILs getestet (Tab. 12 und 13):

Tab. 12: Screeningversuche zur Entfernung von SO₂

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungsgrad AG [%]	Permeabilität P(SO ₂) [barrer]
[BMPL][BTA]	66,1%	2990
[BMIM][BTA]	75,9%	3990
[BMIM][BF ₆]	41,4%	1220
[EDiMIM][BTA]	72,0%	3490
[EMIM][BTA]	87,6%	5200
[EMIM][BF ₄]	94,8%	8660
[EMIM][CF ₃ SO ₃]	97,4%	10880
[EMPy][EtSO ₄]	97,7%	10740
[HMIM][BTA]	63,2%	2580
[PMPL][BTA]	72,3%	3380
[SEt ₂ Me][BTA]	81,1%	4450
[NEtH ₃][NO ₃]	86,0%	5410
[SEt ₃][NTf ₂]	86,7%	5510
[EMIM][FAP]	53,8%	2380

Modellgas: 5000 ppm SO₂ in N₂ ($\dot{V} = 5$ l/h; Ausnahme IL10: $\dot{V} = 10$ l/h),
Betriebsart: N₂-Spülstrom ($\dot{V} = 30$ l/h), Membran: PMH1 (A = 200 cm², d = 25 µm)

Tab. 13: Screeningversuche zur Entfernung von SO₂ (Fortsetzung)

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungsgrad AG [%]	Permeabilität P(SO ₂) [barrer]
Testreihe 1		
IL20	99,7%	16520
IL10	99,7%	44570
IL21 ^{*)}	-	-
Testreihe 2		
IL08	99,4%	15400
IL06	99,7%	17400
IL09	99,0%	13400
IL22	96,1%	9230

Modellgas: 5000 ppm SO₂ in N₂ (\dot{V} = 5 l/h; Ausnahme IL10: \dot{V} = 10 l/h),

Betriebsart: N₂-Spülstrom (\dot{V} = 30 l/h), Membran: PMH1 (A = 200 cm², d = 25 μ m)

^{*)} Nicht stabil!

Auch nach mehrmaligen Versuchen konnten keine verwertbaren Werte für die IL21 gemessen werden. Für die IL20 und die IL10 konnte der gleich Abreinigungsgrad von über 99% erzielt werden, IL10 besitzt allerdings die bessere SO₂-Permeabilität, da ein höherer Volumenstrom vorlag.

Die Abreinigungsgrade der ILs aus **Testgruppe 2** sind bei allen vier ILs hoch. Dabei haben ILs mit ein oder zwei funktionellen Gruppen (IL08 und IL06) höhere SO₂-Permeabilitäten als die ILs mit drei oder vier funktionellen Gruppen (IL09 und IL22).

4.2.2.3 Entfernung von H₂S

Für die Screeningversuche zur Entfernung von H₂S wurden nur noch die ILs der **Testgruppen 1** und **2**, sowie [EMIM][FAP] verwendet (Tab. 14):

Tab. 14: Screeningversuche zur Entfernung von H₂S

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungs-grad AG [%]	Permeabilität P(H ₂ S) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer] ^{*)}	Selektivität S _{ij} = P _i /P _j ^{*)}
Testreihe 1				
IL20	99,7%	19130	15	1275,3
IL10	44,9%	1720	25	68,8
IL21	36,1	1310	75	17,5
Testreihe 2				
IL08	68,1%	3440	540	6,2
IL06	51,4%	2260	30	75,3
IL09	42,9%	1760	30	58,7
IL22	43,9	1700	40	42,5
Sonstige ILs				
[EMIM][FAP]	21,1%	690	30	23,0

Modellgas: 1000 ppm H₂S in CH₄ (\dot{V} = 5 l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom (\dot{V} = 30 l/h), Membran: PMH1 (A = 165 cm², d = 25 µm)

^{*)} Da die Methankonzentration auf der Retentatseite außerhalb des Messbereiches der Gasanalyse liegt, wurde sie abgeschätzt. Die daraus berechnete Permeabilität von Methan und die Selektivität werden in roter und kursiver Schrift angegeben.

Die IL20 besitzt mit Abstand die beste H₂S-Permeabilität und Selektivität gegenüber Methan. Aufgrund der Instabilität gegenüber CO₂, muss in **Testgruppe 1** für die Abreinigung aller drei bisher getesteten Gase auf IL10 zurückgegriffen werden.

In **Testgruppe 2** kann vorerst die IL06 aufgrund ihrer guten Abreinigungsleistung und SO₂- bzw. H₂S-Permeabilitäten als aussichtsreichster Kandidat für die Abreinigung von SO₂ bzw. H₂S angesehen werden.

4.2.2.4 Entfernung von THT

Für die Screeningversuche zur Entfernung von THT wurden ebenfalls nur noch die ILs der **Testgruppen 1** und **2**, sowie [EMIM][FAP] (Tab. 15) verwendet:

Tab. 15: Screeningversuche zur Entfernung von THT

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungs-grad AG [%]	Permeabilität P(THT) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer] ^{*)}	Selektivität S _{ij} = P _i /P _j ^{*)}
Testreihe 1				
IL20	31,1%	8780	30	293
IL10	57,6%	22785	55	416
IL21	29,8%	8110	15	540
Testreihe 2				
IL08	64,9%	27480	40	680
IL06	78,1%	37380	55	680
IL09	85,4%	52600	70	750
IL22	82,8%	48660	70	695
Sonstige ILs				
[EMIM][FAP]	60,2%	24410	70	349

Modellgas: 15 ppm THT in CH₄ (\dot{V} = 5 l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom (\dot{V} = 30 l/h), Membran: PMH1 (A = 20 cm², d = 25 μm)

^{*)} Da die Methankonzentration auf der Retentatseite außerhalb des Messbereiches der Gasanalyse liegt, wurde sie abgeschätzt. Aus diesem Grund wird die daraus berechnete Permeabilität von Methan und die Selektivität in roter und kursiver Schrift angegeben.

In **Testgruppe 1** zeigt IL10 mit einer fast 2,5-fachen THT-Permeabilität im Vergleich zu IL21 bzw. IL20 die IL mit dem besten Abreinigungsergebnis.

Die Abreinigungsergebnisse der ILs aus **Testgruppe 2** sind insgesamt sehr gut, das beste Ergebnis wird aber mit IL09 erzielt.

4.2.2.5 Synthese weiterer ILs

Da die Ergebnisse der CO₂-Abreinigung immer noch weit unter denen der Abreinigung der Schwefelverbindungen liegen, wurden bei der Synthese weiterer ILs für die CO₂-Abreinigung zwei unterschiedliche Strategien verfolgt:

Für die **Testgruppe 3** wurde das Glycinat-Anion^[33] ausgewählt und drei ILs mit unterschiedlichen Kationen synthetisiert. Für den Ionenaustausch vom Halogenid- zum Hydroxid-anion wurde ein stark basischer Anionentauscher verwendet. Der

Ionenaustausch sowie die Reaktion mit Glycin wurden in wässriger Lösung durchgeführt. Der Überschuss an Glycin wurde mit Ethanol aus der Roh-IL ausgefällt (Abb. 20):

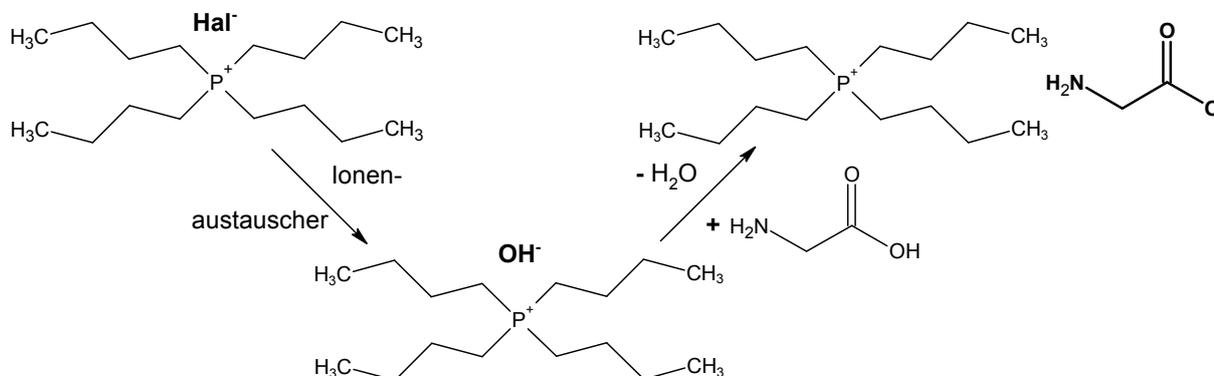


Abb. 20: Synthesestrategie für die ILs der Testgruppe 3 am Beispiel von [TBP][Gly]

Bei den standardisierten Abreinigungsversuchen wurden die drei synthetisierten ILs auf ihr CO₂-Abreinigungsvermögen hin untersucht (Tab. 16):

Tab. 16: Testversuche zur Entfernung von CO₂ mit den synthetisierten ILs aus Testgruppe 3

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungsgrad AG [%]	Permeabilität P(CO ₂) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer]	Selektivität S _{i/j} = P _i /P _j
[EMIM][Gly] *)	-	-	-	-
[BMIM][Gly] *)	-	-	-	-
[TBP][Gly]	2,8%	74	17	4,4

Modellgas: 25% CO₂ und 25% CH₄ in He (\dot{V} = 5 l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom (\dot{V} = 30 l/h), Membran: PMH1 (A = 165 cm², d = 25 μm)

*) Nicht stabil!

[TBP][Gly] ist in **Testgruppe 3** als einzigste IL stabil gegenüber CO₂. Die Werte liegen aber weit unter denen aus den **Testgruppen 1** und **2**.

Für die **Testgruppe 4** kamen die Ergebnisse aus Kap. 4.1.7. zum Tragen: Dabei wurden [BMIM][BTA] verschiedene Substanzen beigemischt, die als sog. Carrier-Moleküle für die abzureinigenden Gase fungieren sollen. Die besten Ergebnisse ergaben hierbei eine Mischung mit Ethylen- bzw. Propylencarbonat.

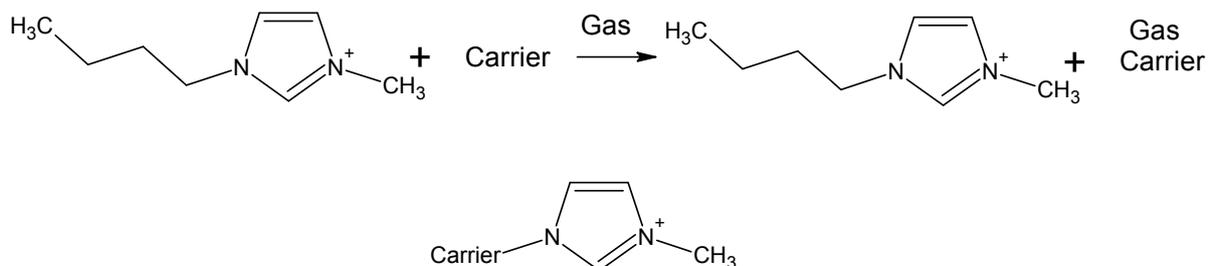


Abb. 21: Funktionsprinzip des Carrier-Moleküls

Für die Synthese des Kations der **Testgruppe 4** wurden Methylimidazol und Chloroethylencarbonat in THF bei 40°C unter Rückfluss gerührt um das gewünschte Kation zu erhalten. Der Austausch des Anions fand in wässriger Lösung statt. Das dabei als Nebenprodukt entstandene Alkalihalogenid wird aus der eingengten Lösung mit Aceton ausgefällt und abfiltriert (Abb. 22):

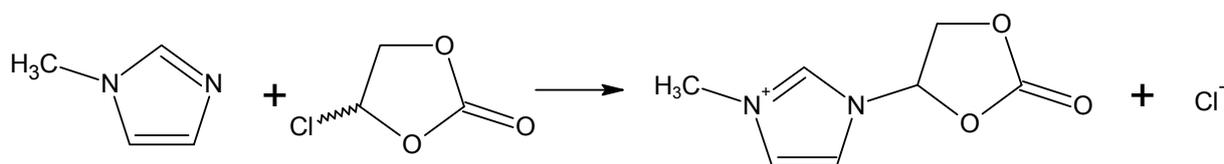


Abb. 22: Synthesestrategie für das [ODMIM]-Kation der Testgruppe 4

Bei den standardisierten Abreinigungsversuchen wurden die zwei synthetisierten ILs auf ihr CO₂-Abreinigungsvermögen hin untersucht (Tab. 17):

Tab. 17: Testversuche zur Entfernung von CO₂ mit den synthetisierten ILs aus Testgruppe 4

Ionische Flüssigkeit	Abreinigungsgrad AG [%]	Permeabilität P(CO ₂) [barrer]	Permeabilität P(CH ₄) [barrer]	Selektivität S _{ij} = P _i /P _j
[ODMIM][NTf ₂ *)	2,1%	58	13	4,4
[ODMIM][TFA]	2,2%	67	14	4,8

Modellgas: 25% CO₂ und 25% CH₄ in He (\dot{V} = 5 l/h), Betriebsart: N₂-Spülstrom (\dot{V} = 30 l/h), Membran: PMH1 (A = 165 cm², d = 25 μm)

*) Hochviskos: Verdünnt mit [BMIM][BTA] im Verhältnis 2:1 (massenbezogen).

Obwohl [ODMIM][TFA] sehr viel niedrigviskoser als [ODMIM][BTA] war, konnte mit [ODMIM][TFA] kein deutlich besseres Abreinigungsergebnis erzielt werden. Insgesamt kann für die **Testgruppe 4** festgestellt werden, dass durch die

Ankopplung des Carrier-Moleküls an das Kation keine Verbesserung der Abreinigung von CO₂ erreicht werden kann.

4.2.2.6 Zusammenfassung der Screeningversuche

Vergleicht man die Ergebnisse der einzelnen Gase nach der Permeabilität unter Einbeziehung der Ergebnisse für [BMIM][BTA]^[32] und unter Ausschluss derjenigen ILs, die instabil gegen eines der vier Gase sind, erhält man für die einzelnen Gase je eine Aufstellung der fünf besten ILs. Aus diesen kann man wiederum eine Liste für alle vier Gase zusammen erstellen (Tab. 18):

Tab. 18: Vergleich der Permeabilitäten für alle vier Gase

Platz	CO₂	SO₂	H₂S	THT	Gesamt
1	IL22	IL10	IL09	IL09	IL09
2	[BMIM][NTf ₂]	IL08	IL08	IL22	IL22
3	IL09	IL09	IL22	IL08	IL08
4	[EMIM][FAP]	IL22	IL10	[EMIM][FAP]	IL10
5	IL10	[BMIM][NTf ₂]	[EMIM][FAP]	IL10	[BMIM][NTf ₂]

Diese führte zu der Entscheidung, die IL09 in den Prototypenversuchen zu verwenden.

4.2.3 Charakterisierung der ILs

4.2.3.1 Gaslöslichkeiten und Diffusion von CO₂, SO₂ und H₂S in den ILs

Zur Messung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase in ILs wurden Experimente mit einer Magnetschwebewaage durchgeführt. Untersucht wurden hierbei die Gase SO₂ und H₂S (Tab. 19):

Tab. 19: Henrykonstanten und Diffusionskoeffizienten ausgewählter ILs (Magnetschwebewaage)

IL	Gas	H [(mol _{IL} ·bar)/mol _{Gas}]	D [10 ⁻¹⁰ m ² /s]
[BMIM][BTA]	H ₂ S	9,7	3,4
IL10	H ₂ S	5,6	3,2
IL10	SO ₂	0,57	ca. 30,5 *)
IL09	H ₂ S	1,4	0,224
IL09	SO ₂	1,5	27,6
IL22	H ₂ S	6,4	8,2

Bed.: Raumtemperatur

*) D sehr stark von SO₂-Konzentration abhängig!

Die Messung der SO₂-Löslichkeit in IL10 bestätigt die Ergebnisse aus den Screeningversuchen. Um genau aufzuklären, welches der beiden Ionen die sehr gute Abreinigung bewirkt, wurden bereits NMR-Messung mit SO₂-gesättigter IL10 durchgeführt. Findet eine Chemisorption des SO₂ am Kation oder Anion der IL10 statt, ist dies durch eine Veränderung in den chemischen Verschiebungen im ¹³C-Spektrum erkennbar. Diese Messung muss aber unter hohem Druck geschehen, da ansonsten zu wenig SO₂ in der IL gelöst wird. Dies ist am *Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik* in Erlangen möglich, konnte aber nicht mehr während der Projektlaufzeit durchgeführt werden.

Neben der Magnetschwebewaage wurde zur Bestimmung der Löslichkeiten auf die sogenannte Spritzenmethode zurückgegriffen. Die Messmethode ist unter geringerem Material- und Personalaufwand durchführbar. Für die Messung wird das jeweilige Gas unter Druck und unter ständigem Rühren in der IL gelöst. Zur Sicherstellung einer vollständigen Sättigung wurden die Proben über Nacht gerührt. Nach der Unterbrechung der Gaszufuhr wird das IL-Gas-Gemisch in eine Spritze abgelassen, wo sich Gas und IL wieder entmischen. Anhand der gemessenen Volumina von Gas und IL kann dann die Löslichkeiten berechnet werden.

Tab. 20: Henrykonstanten ausgewählter ILs (Spritzenmethode)

IL	p(CO ₂) [bar]	H [(mol _{IL} ·bar)/mol _{CO₂]}
Standard		
[BMIM][BTA]	20	31
Testreihe 1		
IL20 ^{*)}	-	-
IL10	18	147
Testreihe 2		
IL06	18	105
IL09	18	107
IL22	20	53
Sonstige IL		
[EMIM][FAP]	18	32

Bed.: Raumtemperatur

^{*)} Für IL20 konnte keine Löslichkeit bestimmt werden, da sich während der Messung ein weißer Feststoff gebildet hat.

Der Vergleich des in Tab. 20 angegebene Wert der Henrykonstante für [BMIM][BTA] mit dem, mit der Magnetschwebwaage gemessenen, Wert^[34] zeigt, dass die hier verwendete Spritzenmethode ausreichende Genauigkeit .

Die Löslichkeit von CO₂ in IL20 konnte nicht bestimmt werden, da sich während des Einpressen von CO₂ in die IL ein weißer Feststoff gebildet hat. Aus diesem Grund muss die IL20 aus der Reihe der geeigneten ILs gestrichen werden, da ein reales Biogas, welches u.a. auch CO₂ enthält, die IL-Membran zerstören würde.

4.2.3.2 Thermische Stabilität der ILs

Da bei einem Einsatz der IL-Membran zur Rauchgasreinigung (Entfernung von SO₂ und CO₂) eine thermische Stabilität der IL gewährleistet sein muss, wurden die ausgewählten ILs einer thermogravimetrischen Messung unterzogen.

Zuerst wurde das Verhalten der IL beim Aufheizen mit einer konstanten Heizrate untersucht. Wie in Abb. 23 deutlich zu erkennen ist, beginnt die IL10 schon bereits ab 140 °C sich zu zersetzen. IL08 zersetzt sich ab ca. 225°C, die Massenabnahme

vor dieser Temperatur ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Feuchtigkeit in der IL zurückzuführen. Bei den IL09 und IL22, die ab 250°C bzw. 350°C mit der Zersetzung beginnen, tritt zusätzlich noch der Effekt auf, dass sie nicht rückstandslos zersetzt werden. Es bildet sich ein schwarzer, fester Rückstand, der auf eine Polymerisationsreaktion, o.ä. hindeutet. Für die ILs der **Testgruppe 2** kann desweiteren noch festgestellt werden, dass mit steigender Anzahl der funktionellen Gruppen auch die thermische Stabilität steigt:

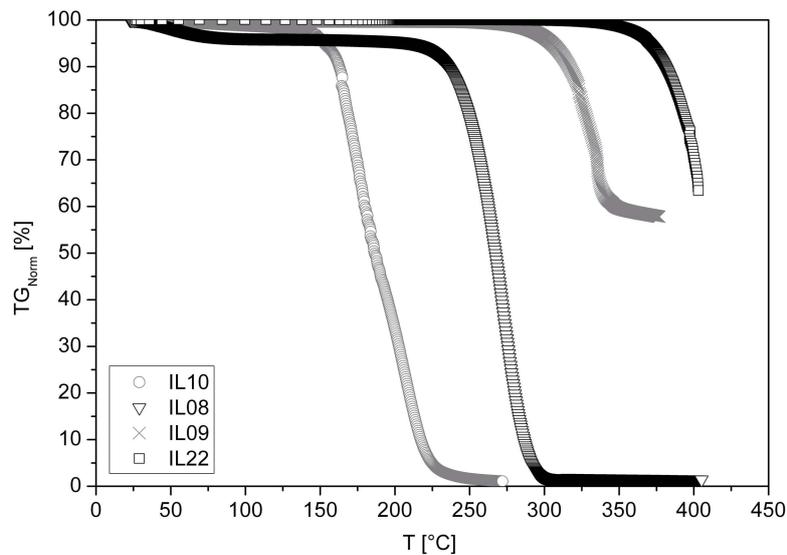


Abb. 23: TG-Messung von IL10, IL08, IL09 und IL22 in Stickstoffatmosphäre; Heizrate: 2 K/min, Tiegelmaterial: Al

Desweiteren wurden mit den ILs 09, 10 und 22 isotherme Messungen durchgeführt, indem die Temperatur für 9h bei einem konstanten Wert gehalten wurde. Mit diesem Verfahren soll eine qualitative Aussage über das Langzeitverhalten bei thermischer Belastung gemacht werden.

Für die IL10 bestätigen sich die Ergebnisse für Messung mit einer konstanten Heizrate. Bereits nach 9h bei 110°C hat sich die Masse um 20% verringert, nach weiteren 9h bei 120°C ist nur noch die Hälfte der IL vorhanden und nach erneuten 9h ist die IL nahezu komplett zersetzt (Abb. 24 und 25):

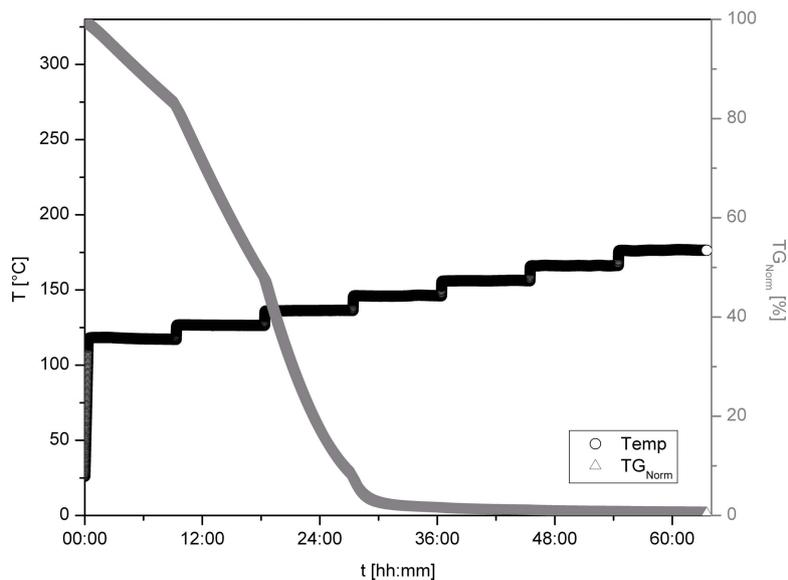


Abb. 24: TG-Messung von IL10, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 110-180 °C; Tiegelmaterial: Al

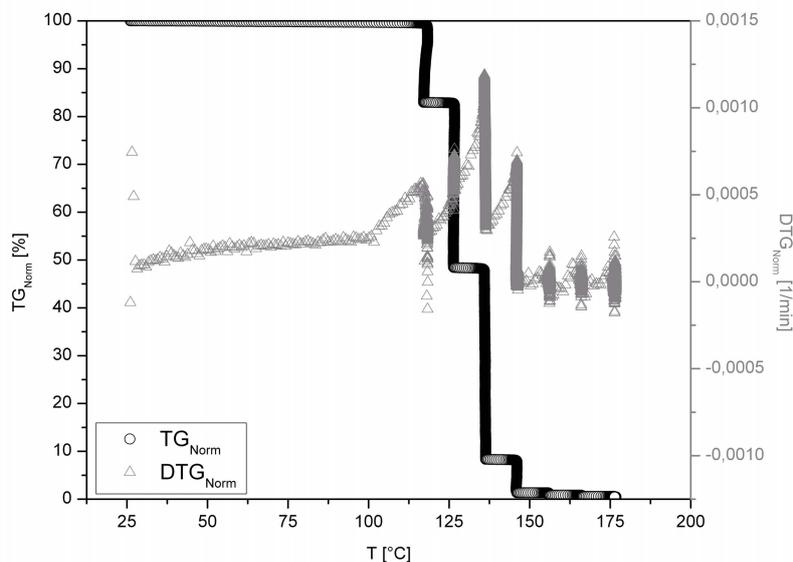


Abb. 25: TG-Messung von IL10, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 110-180 °C; Tiegelmaterial: Al

Der Masseverlust von IL22 ist bei den ersten beiden isothermen Temperaturstufen noch relativ gering. Erst bei den Temperaturstufen von 300°C bzw. 310°C fand eine große Abnahme der Masse statt. Bei dieser Messung blieb ein schwarzer, fester Rückstand übrig, der ca. 40% der IL-Ausgangsmasse ausmachte. (Abb. 26 und 27):

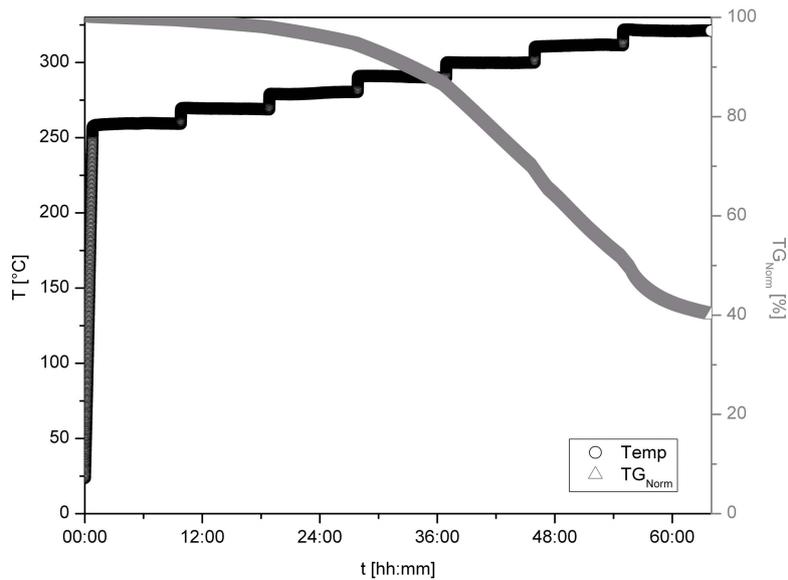


Abb. 26: TG-Messung von IL22, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 260-320 °C; Tiegelmaterial Al

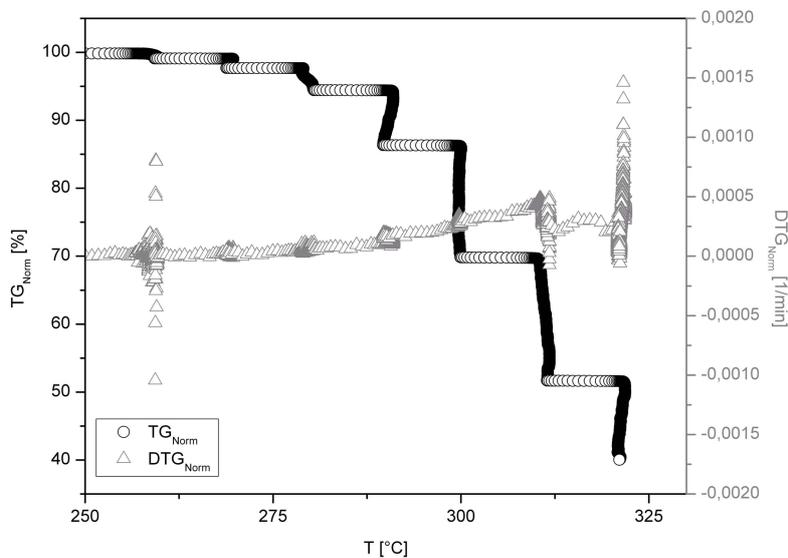


Abb. 27: TG-Messung von IL22, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 260-320 °C; Tiegelmaterial: Al

Erst bei der Temperaturstufe von 200°C ist allmählich eine Abnahme der Masse von IL09 zu erkennen. Eine merkliche Abnahme findet erst ab einer Temperatur von 220°C statt. Auch bei dieser Messung blieb ein schwarzer, fester Rückstand übrig, der ca. 70% der IL-Ausgangsmasse ausmachte. (Abb. 28 und 29):

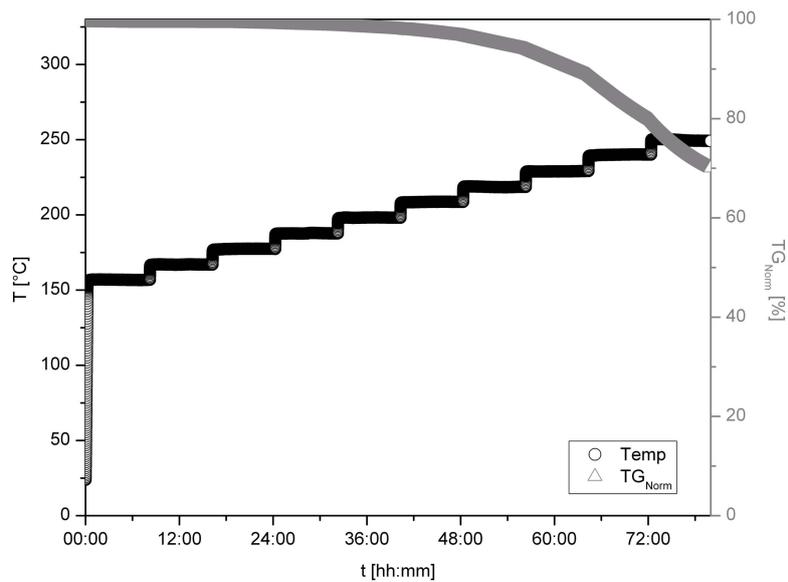


Abb. 28: TG-Messung von IL09, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 160-250 °C; Tiegelmaterial: Al

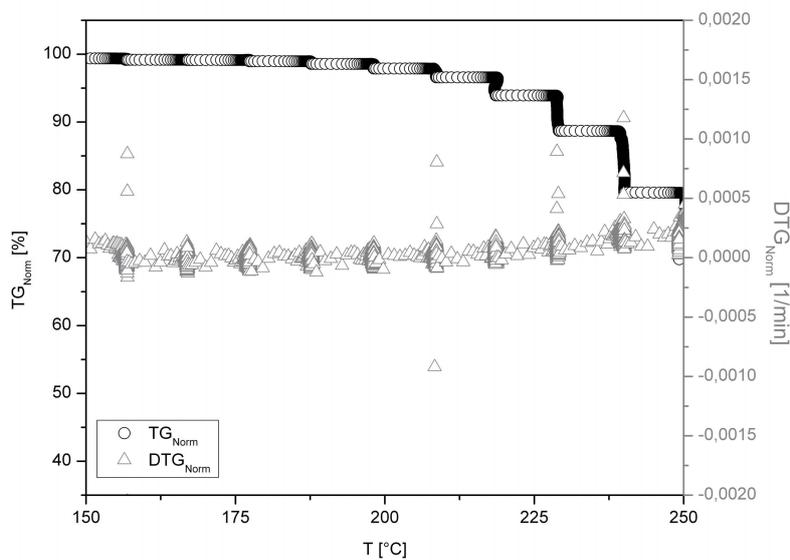


Abb. 29: TG-Messung von IL09, isotherme Messung in Stickstoffatmosphäre; Haltezeit pro Temperaturstufe: 9h; Messbereich: 160-250 °C; Tiegelmaterial: Al

4.2.4 Langzeitbeständigkeit der IL-Membranen

Um die Langzeitbeständigkeit der IL-Membranen gegenüber CO₂, SO₂, H₂S und THT zu testen, wurden sie über 50 bzw. 65 h im Spülstromverfahren betrieben. Ein konstanter Abreinigungsgrad ist hierbei das Qualitätskriterium.

Die besten Ergebnisse der **Testgruppe 1** wurden mit IL10 erzielt. Ihre Langzeitbeständigkeit wurde gegenüber allen Gasen getestet. Wie in Abb. 30 deutlich zu sehen ist, bleibt der Abreinigungsgrad bei der Abreinigung von CO₂ über den ganzen Zeitraum konstant. Auch gegenüber SO₂ bleibt die IL10 langzeitbeständig, was in Abb. 31 ebenfalls am konstant bleibenden Abreinigungsgrad zu erkennen ist.

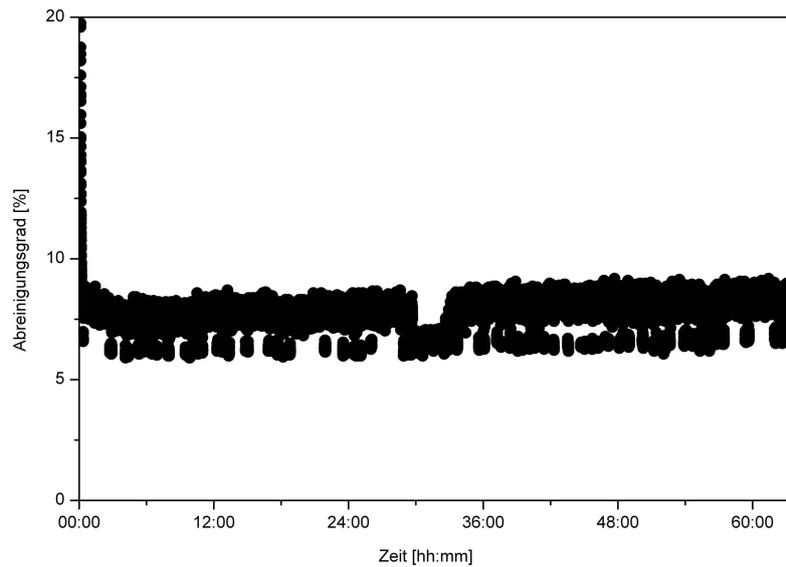


Abb. 30: CO₂-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 5 \text{ l/h}$; $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

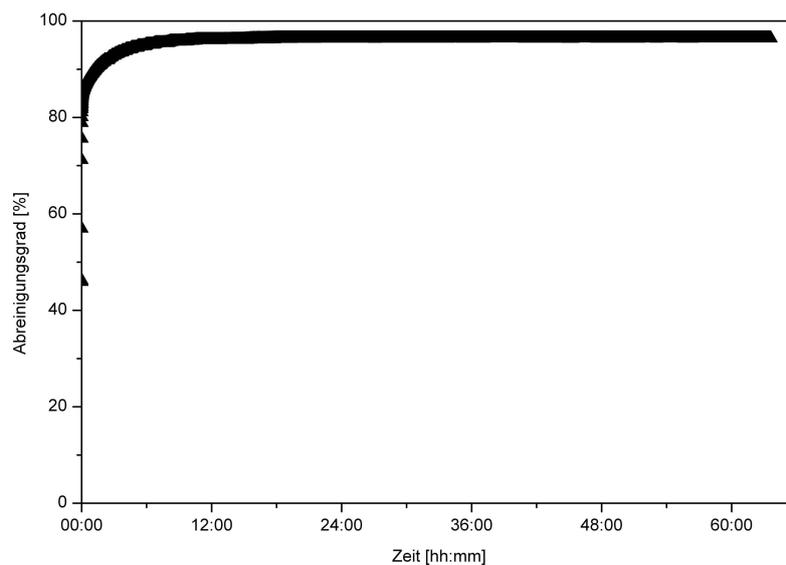


Abb. 31: SO₂-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ l/h}$; $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

Auch gegenüber H₂S ist die mit IL10 hergestellte Membran in einem Zeitraum von 65h stabil (Abb. 32). Bei der Messung mit THT steigt zu Beginn der Messung der Abreinigungsgrad an und es dauert fast 24h, bis sich ein Gleichgewicht bei der Abreinigung einstellt (Abb. 33):

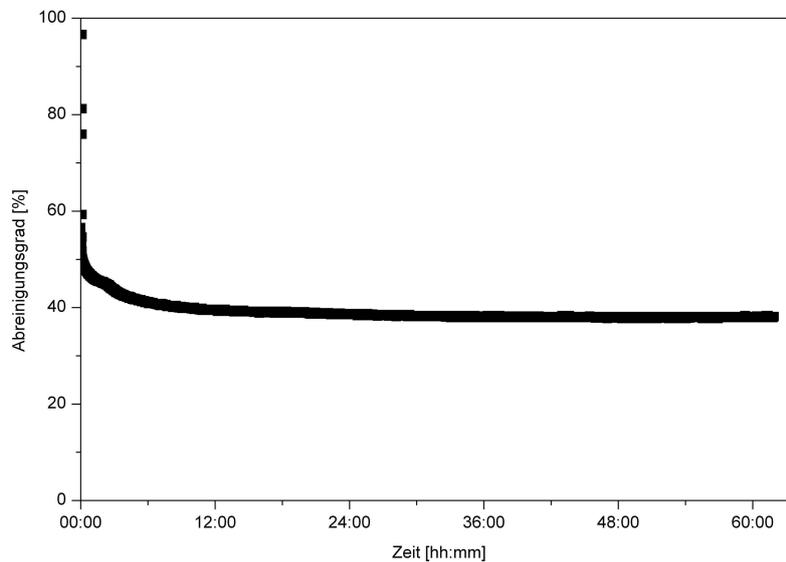


Abb. 32: H₂S-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ l/h}$;
 $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

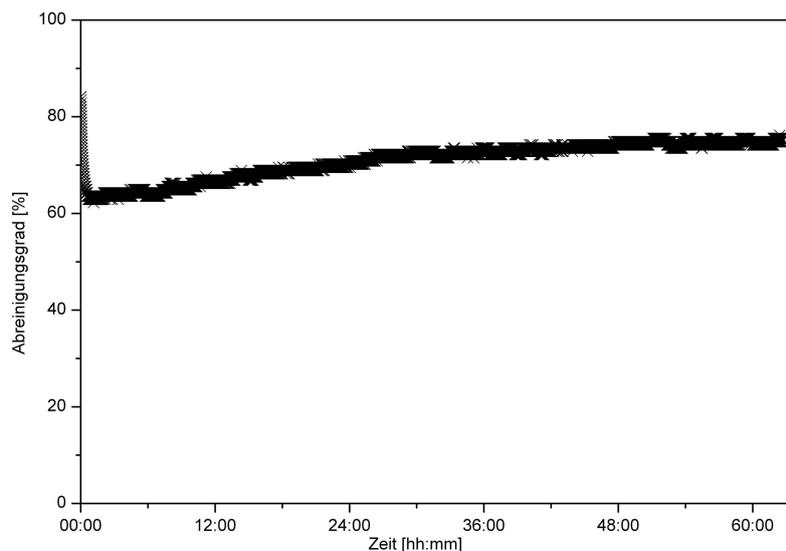


Abb. 33: THT-Langzeitabreinigung mit IL10 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{THT}} = 5 \text{ l/h}$;
 $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

IL21 aus **Testgruppe 1** wurde ebenfalls einem Langzeitversuch unterzogen wurde, um ihre Beständigkeit gegenüber CO_2 zu untersuchen. Bei der genaueren Betrachtung von Abb. 34 ist zu erkennen, dass sich der Abreinigungsgrad in sehr kleinen Schritten verringert:

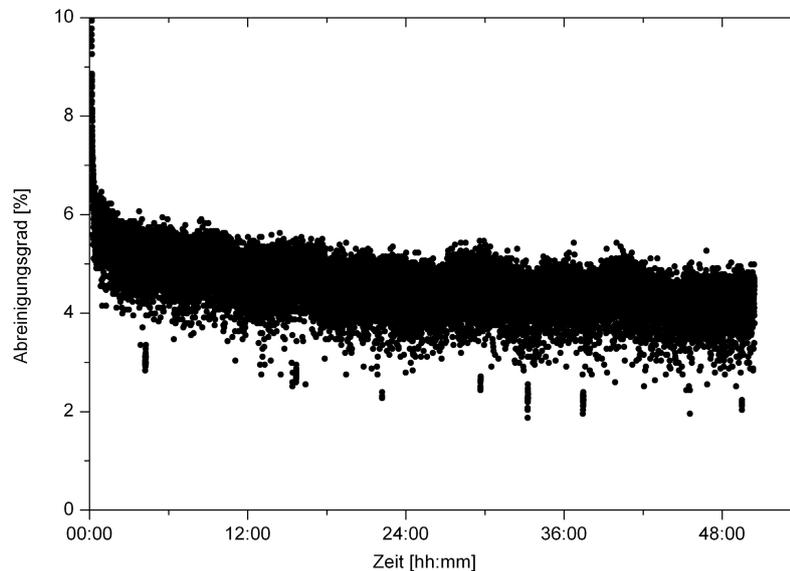


Abb. 34: CO_2 -Langzeitabreinigung mit IL21 über 50h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 5 \text{ l/h}$;

$\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, $A = 165 \text{ cm}^2$, $d = 25 \text{ }\mu\text{m}$)

Aus der **Testgruppe 2** wurde IL22 für die Versuche zur Langzeitstabilität der Membran ausgewählt. Auch hier konnte eine Stabilität gegenüber CO_2 (Abb. 35) und SO_2 (Abb. 36) festgestellt werden:

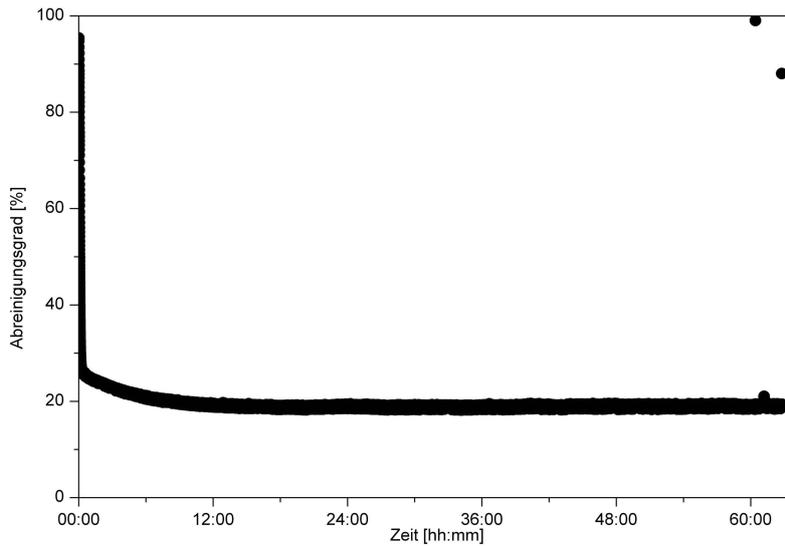


Abb. 35: CO₂-Langzeitabreinigung mit IL22 über 65 h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 5 \text{ l/h}$;

$\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

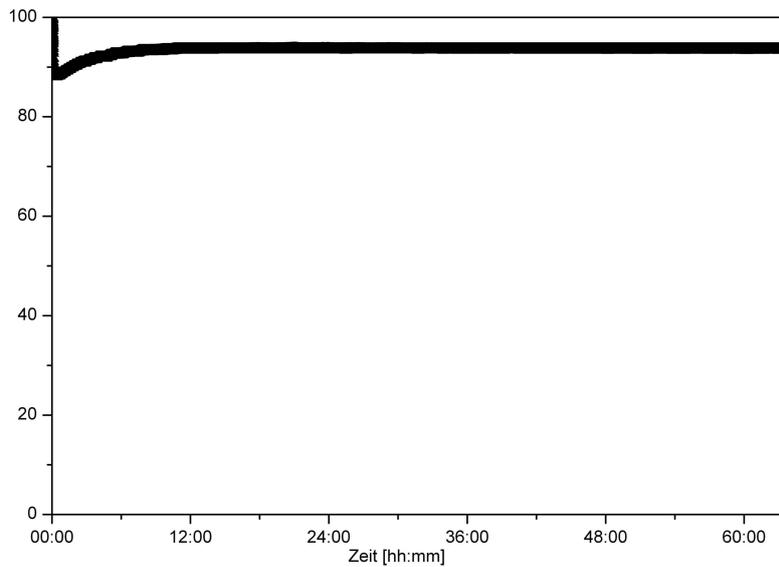
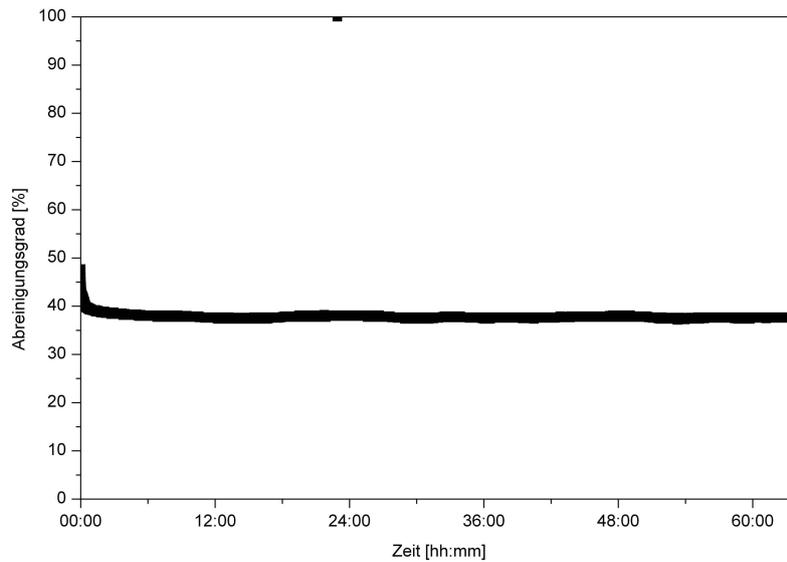


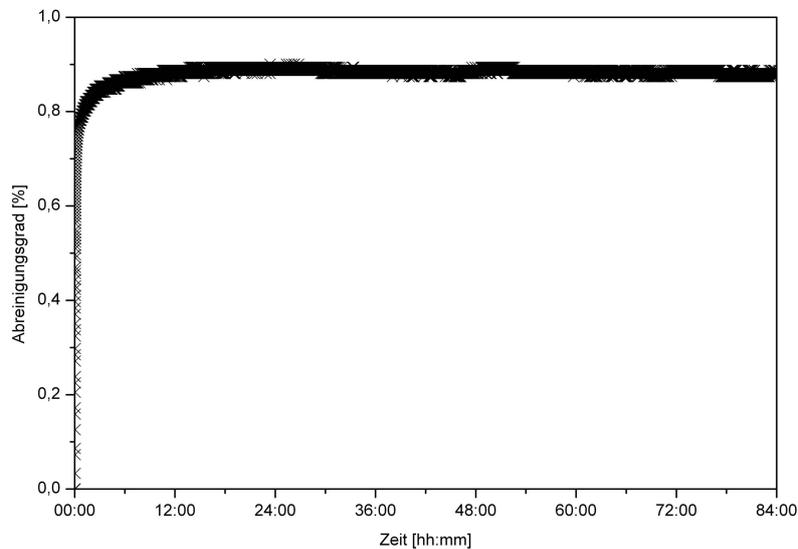
Abb. 36: SO₂-Langzeitabreinigung mit IL22 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{SO}_2} = 5 \text{ l/h}$;

$\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

Auch bei den Untersuchungen mit H₂S (Abb. 37) und THT (Abb. 38) konnten keine Verringerung des Abreinigungsgrades über einen Zeitraum von 65h bzw. 85h festgestellt werden:



**Abb. 37: H₂S-Langzeitabreinigung mit IL22 über 65h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ l/h}$;
 $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)**



**Abb. 38: THT-Langzeitabreinigung mit IL10 über 85h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{THT}} = 5 \text{ l/h}$;
 $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)**

Wie in Abb. 39 deutlich zu sehen ist, sinkt der Abreinigungsgrad bei der SO₂-Abreinigung mit IL06 kontinuierlich ab. Dies bedeutet, dass die IL06 trotz ihrer guten Ergebnisse in Kap. 4.2.1.2 nicht chemisch stabil gegenüber SO₂ ist (der Mechanismus ist bekannt). Dass die IL sich durch die Beaufschlagung mit SO₂

verändert hat, lässt sich auch daran erkennen, dass die vormals nahezu durchsichtige IL-Membran vollkommen intransparent geworden ist:

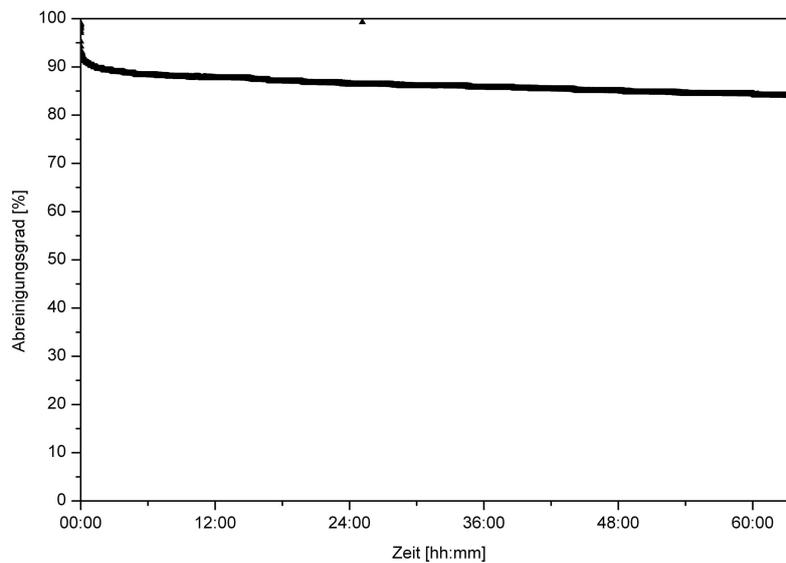


Abb. 39: SO₂-Langzeitabreinigung mit IL06 über 65 h (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{SO}_2} = 3,5 \text{ l/h}$;

$\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ l/h}$; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

4.2.5 Variation der Abreinigungsbedingungen

4.2.5.1 Variation des Feedvolumenstroms

Nachdem geeignete Kandidaten für die Herstellung der IL-Membrane gefunden wurden, wurde mit der Variation der Abreinigungsbedingungen begonnen. Als Erstes wurde der Einfluss der Erhöhung des Feedvolumenstroms auf die Permeation untersucht, da bei einem später in der Praxis eingesetzten Modul Volumenströme von bis zu 500 l/h möglich sind. Bei diesen Untersuchungen kamen beide Betriebsarten, Spülgas- und Unterdruckmethode, zur Anwendung. Die angegebenen Permeabilitäten werden aus dem Mittelwert der einzelnen Permeabilitäten bei hohen Volumenströmen berechnet.

4.2.5.2 Testgruppe 1 (IL20, IL10 und IL21)

Wie aus Abb. 40 ersichtlich ist, wird das Feedgas bei relativ hohen Volumenströmen von SO₂ von der Membran mit IL10 noch sehr gut abgereinigt (mit einer SO₂-

Permeabilität von 56.000 barrer). Bei der Entfernung von THT werden Abreinigungsgrade erreicht, die zwischen denen von SO_2 und H_2S liegen. Die Permeabilität von THT liegt dabei bei 54.000 barrer. Der Abreinigungsgrad von H_2S hingegen fällt schon bei Volumenströmen von 10 l/h auf unter 30% (Permeabilität: 1.400 barrer). Der geringste Abreinigungserfolg wird bei CO_2 erzielt, welches nur eine Permeabilität von 210 barrer erreicht.

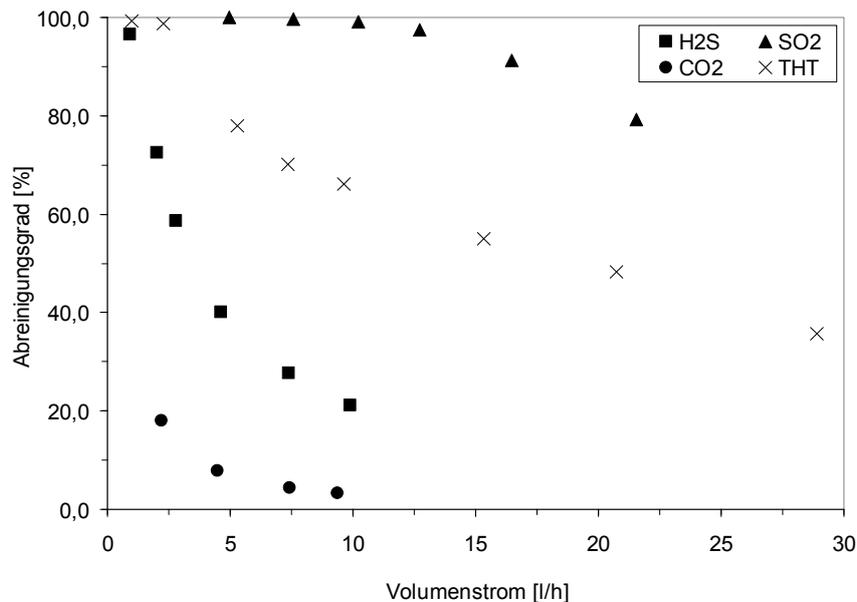


Abb. 40: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO_2 , SO_2 und H_2S mit IL10 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{\text{N}_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1, $A = 200$ cm² für SO_2 bzw. 165 cm² für CO_2 und H_2S bzw. 20 cm² für THT, $d = 25$ μm)

Die Variation des Feedgasvolumenstroms mit IL10 wurde auch im Unterdruckmodus durchgeführt (Abb. 41). Dabei wurden ähnliche Permeabilitäten wie bei der Durchführung im Spülgasbetriebsmodus erreicht: Für SO_2 wurde eine Permeabilität von 49.000 barrer, für THT eine Permeabilität von 23.000 barrer, für H_2S eine Permeabilität von 1.800 barrer und für CO_2 eine Permeabilität von 330 barrer erreicht.

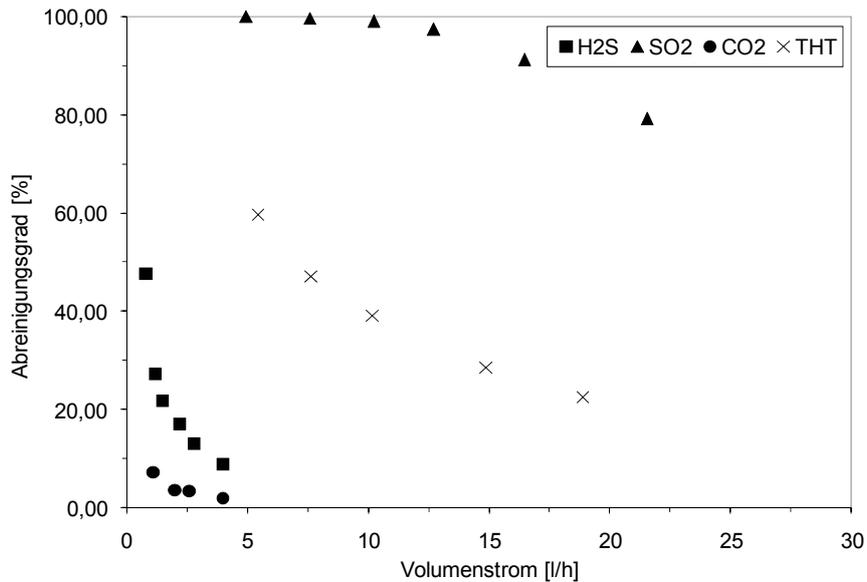


Abb. 41: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO₂, SO₂, H₂S und THT mit IL10 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

Aufgrund der Instabilität von IL20 gegenüber CO₂ wurde die Volumenstromvariation in Abb. 42 nur mit SO₂ und H₂S durchgeführt. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, ist die Abreinigung von H₂S sehr gut (Permeabilität von 96.000 barrer). Bei der Abreinigung von SO₂ wird hingegen eine geringere Permeabilität von 15.000 barrer erreicht.

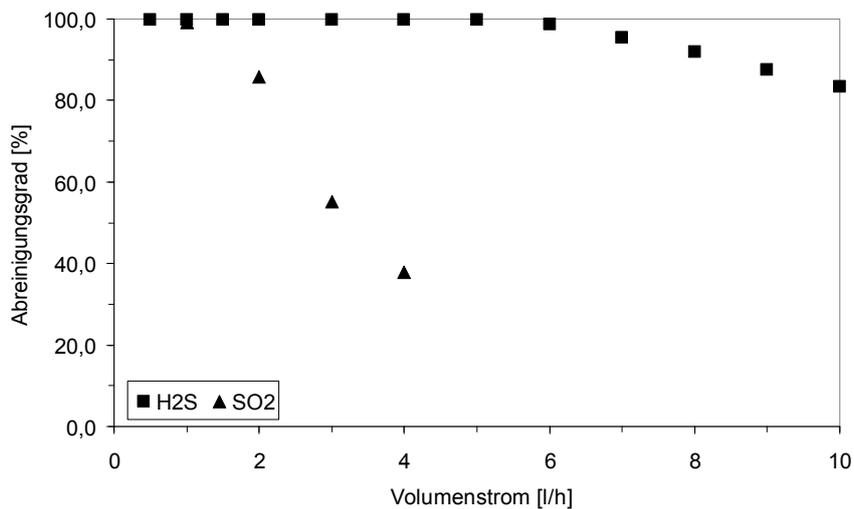


Abb. 42: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO₂ und H₂S mit IL20 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

Bei der Variation des Feedgasvolumenstroms im Spülstromverfahren mit IL20 wurde für THT eine Permeabilität von 11.000 barrer und für H₂S eine Permeabilität von 34.100 barrer gemessen (Abb. 43):

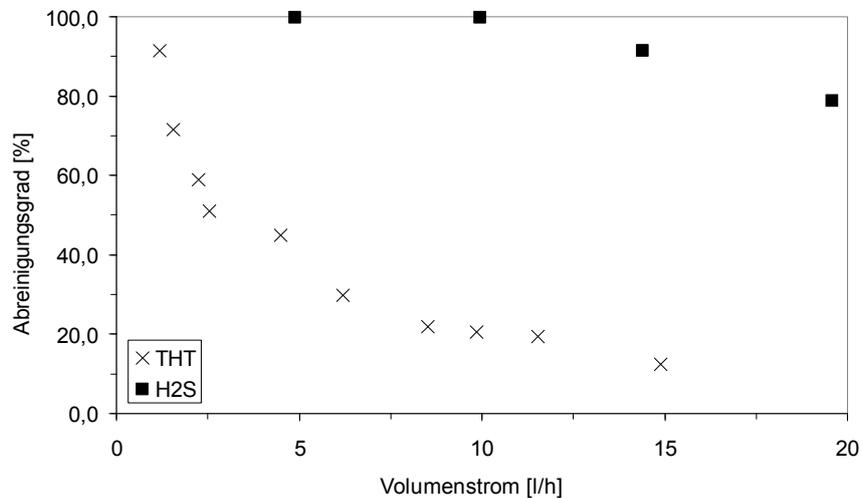


Abb. 43: Variation des Feedgasvolumenstroms von H₂S und THT mit IL20 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{N_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1, A = 165 cm² für H₂S bzw. 20 cm² für THT, d = 25 μm)

4.2.5.3 Testgruppe 2 (IL08, IL06, IL09 und IL22)

Für die Permeabilitäten einer Membran mit IL06 bei Variation des Volumenstroms von SO₂ ergibt sich bei der Spülgasmethode (Abb. 44) eine Permeabilität von 44.000 barrer, für die Unterdruckmethode (Abb. 45) eine Permeabilität von 33.000 barrer. Diese im Vergleich zu den Screeningversuchen höheren Werte lassen sich dadurch erklären, dass bei den Screeningversuchen die Permeabilitäten bei niedrigen Volumenströmen berechnet wurden, für obige Versuche bei hohen Volumenströmen. Bei niedrigen Volumenströmen erhält man für Abreinigungsgrade sehr hohe Werte (nahezu 100%ige Abreinigung). Da der Abreinigungsgrad exponentiell von der Permeabilität abhängt, können bereits kleine Schwankungen im Abreinigungsgrad zu großen Schwankungen bei der Permeabilität führen.

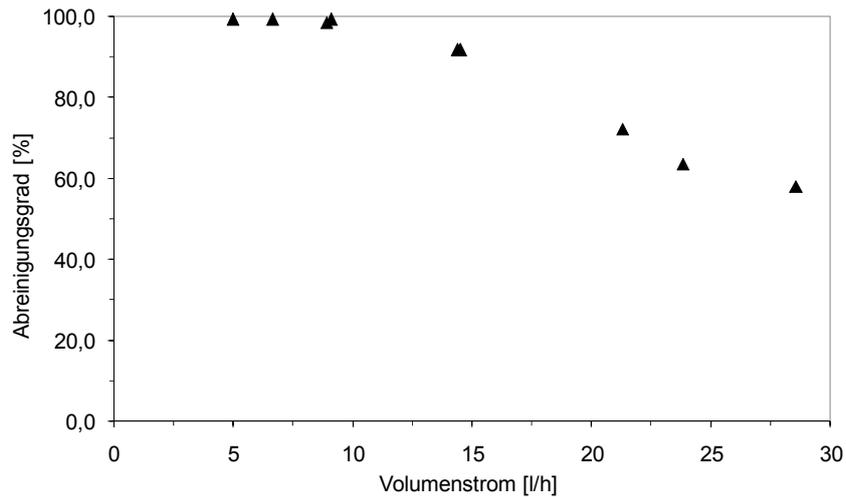


Abb. 44: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO₂ mit IL06 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{N_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm², d = 25 μm)

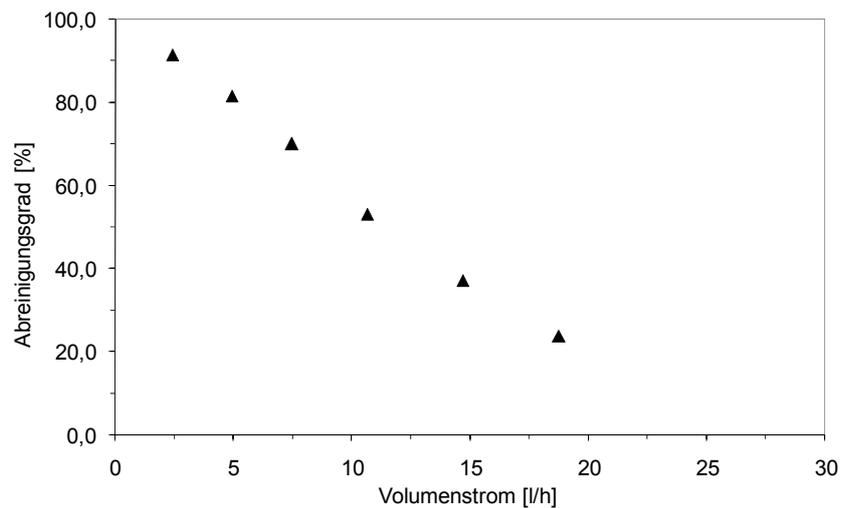


Abb. 45: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO₂ mit IL06 (Betriebsart: Unterdruck; p = 4 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

Für die Permeabilitäten einer Membran mit IL08 bei der Variation des Volumenstroms von SO₂ ergab sich bei der Spülgasmethode (Abb. 46) eine Permeabilität von 173.000 barrer, für die Unterdruckmethode (Abb. 47) eine Permeabilität von 38.000 barrer.

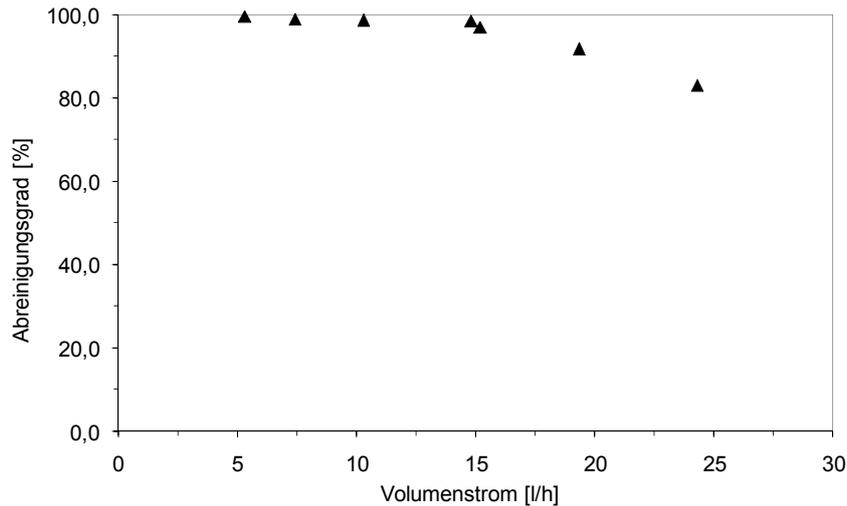


Abb. 46: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO₂ mit IL08 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{N_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm², d = 25 µm)

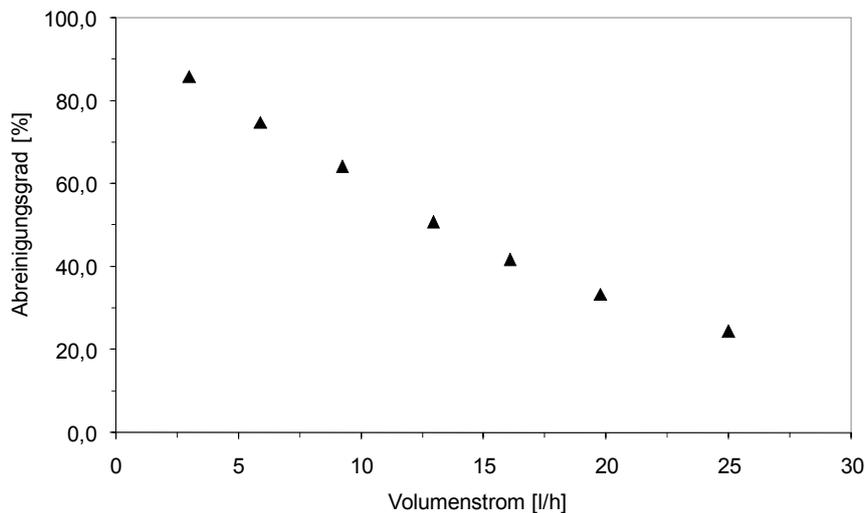


Abb. 47: Variation des Feedgasvolumenstroms von SO₂ mit IL08 (Betriebsart: Unterdruck; p = 4 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 µm)

Für die IL09 wurde mit der Unterdruckmethode für alle vier Gase der Einfluss des Feedvolumenstroms untersucht (Abb. 48). Bei den Untersuchungen mit hohen Volumenströmen an THT in Abb. 49 kam das in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner *SepaPro GmbH* entwickelte Wickelmodul der 1. Generation zum Einsatz. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Für die Abreinigung von SO₂ ergab sich eine Permeabilität von 15.000 barrer, für die Abreinigung von H₂S eine Permeabilität von 2.100 barrer und für die Abreinigung von CO₂ eine Permeabilität von 210 barrer. Für THT ergab sich eine Permeabilität von 57.000 barrer bei der Messung im Flachbettmodul (Abb. 48) und von 4200 barrer bei

der Messung im Wickelmodul (Abb. 49). Der um einen Faktor von über 10 kleinere Wert bei der Messung mit dem Wickelmodul lässt sich durch Probleme bei der Diffusion innerhalb des Vlies in der Membrantasche des Moduls erklären.

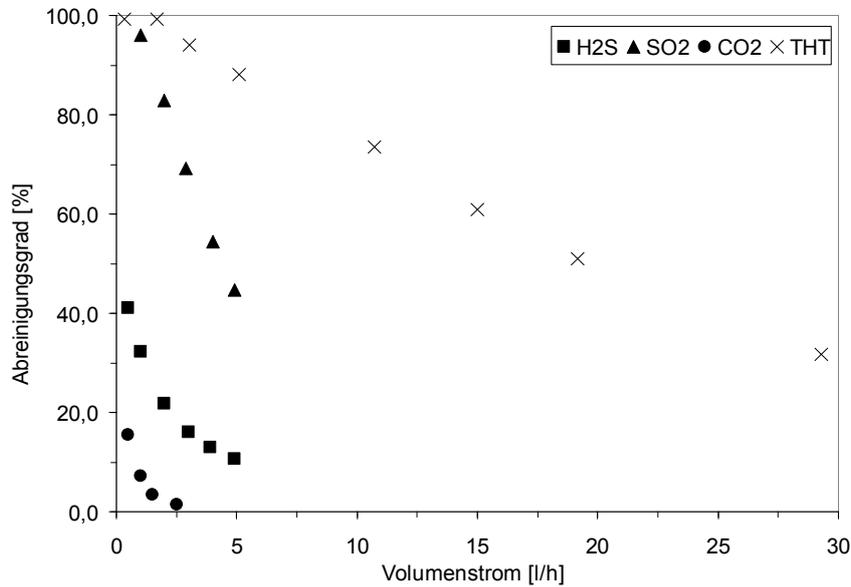


Abb. 48: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO₂, SO₂, H₂S und THT mit IL09 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

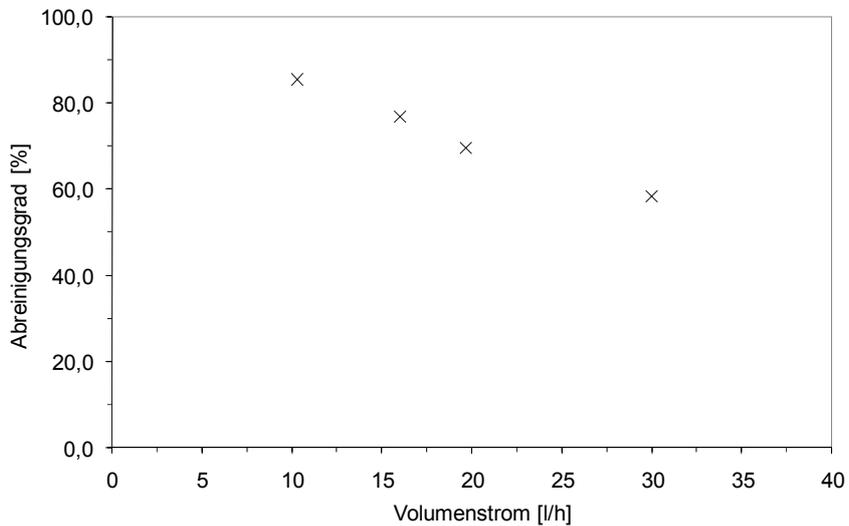


Abb. 49: Variation des Feedgasvolumenstroms von THT mit IL09 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 512 cm², d = 25 μm)

Bei der Abreinigung mit IL09 (Abb. 50) im Spülstromverfahren wurde eine THT-Permeabilität von 115.000 barrer, eine CO₂-Permeabilität von 180 barrer, eine H₂S-Permeabilität von 1650 barrer und eine SO₂-Permeabilität von 17.100 barrer gemessen.

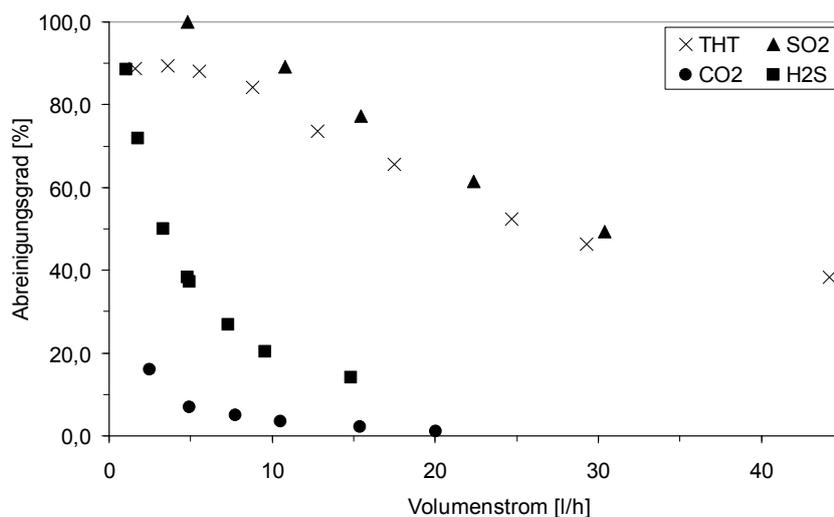


Abb. 50: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO₂, SO₂, H₂S und THT mit IL09 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{N_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1,A = 200 cm² für SO₂ bzw. 165 cm² für CO₂ und H₂S bzw. 20 cm² für THT, d = 25 μm)

Als weitere IL aus der Testgruppe 2 wurde IL22 getestet. Bei der Variation des Feedvolumenstroms im Spülstromverfahren (Abb. 51) konnte eine Permeabilität von 5320 barrer für SO₂ erreicht werden. Dieser Wert liegt zwar unter dem Wert aus den Screeningversuchen (9230 barrer). Aber auch hier lässt sich dies durch die Volumenströme und die damit verbundenen Abreinigungsgrade erklären, bei denen die Permeabilitäten berechnet wurden. Desweiteren wurde für H₂S eine Permeabilität von 1300 barrer, für CO₂ eine Permeabilität von 330 barrer und für THT eine Permeabilität von 43.400 barrer gemessen.

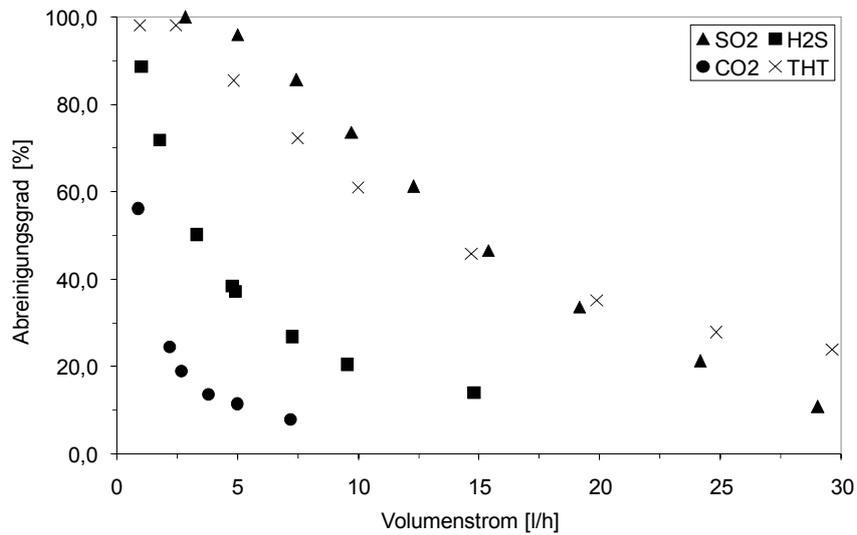


Abb. 51: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO₂, SO₂, H₂S und THT mit IL22 (Betriebsart: Spülstrom; $\dot{V}_{N_2} = 30$ l/h; Membran: PMH1, A = 200 cm² für SO₂ bzw. 165 cm² für CO₂ und H₂S bzw 20 cm² für THT d = 25 μm)

Auch für IL22 wurde der Feedvolumenstrom im Unterdruckverfahren variiert. Es wurden hierbei für CO₂ eine Permeabilität von 500 barrer, für SO₂ eine Permeabilität von 5900 barrer, für H₂S eine Permeabilität von 1800 barrer und für THT eine Permeabilität von 42.300 barrer gemessen (Abb. 52):

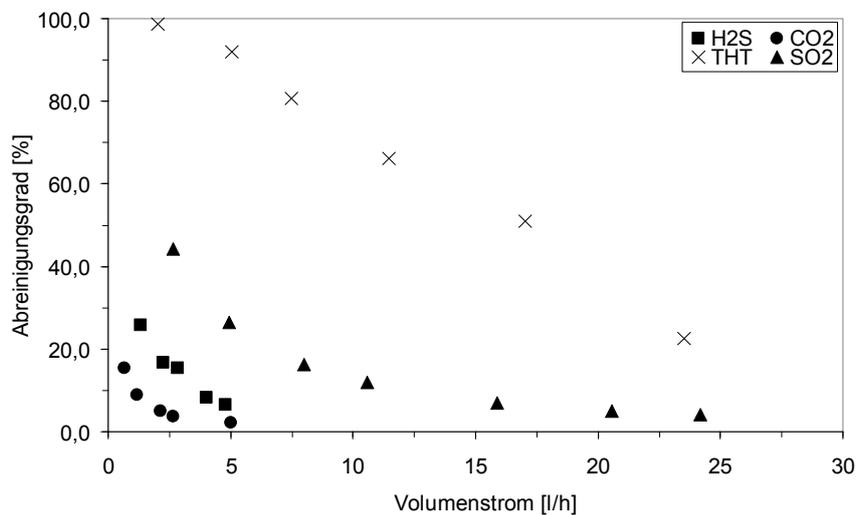


Abb. 52: Variation des Feedgasvolumenstroms von CO₂, H₂S und THT mit IL22 (Betriebsart: Unterdruck; p = 5 mbar; Membran: PMH1, A = 20 cm², d = 25 μm)

4.2.5.4 Variation der SO₂-Konzentration

Die in den Modellgasen verwendeten Konzentrationen entsprechen ungefähr den Konzentrationen, wie sie in Rauchgasen aus Industrieanlagen anzutreffen sind. Der Schwefelgehalt im Rauchgas (bedingt durch einen schwankenden Schwefelgehalt der Brennstoffe) und im Biogas (bedingt durch Vergärung von Biomasse mit unterschiedlichem Schwefelgehalt) kann aber variieren. Deshalb wurde exemplarisch anhand der ILs 10 und 22 gemessen, welchen Einfluss eine Veränderung der Konzentration von SO₂ im Feedstrom auf die Abreinigung hat (Abb. 53 und 54):

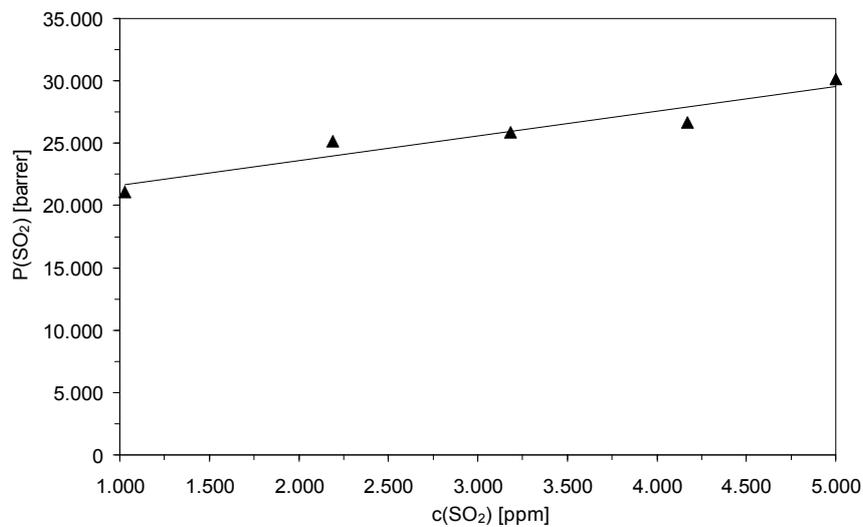


Abb. 53: Variation der SO₂-Konzentration bei der Abreinigung IL10 (Testgas: $\dot{V} = 10$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1,A = 165 cm², d = 25 μ m)

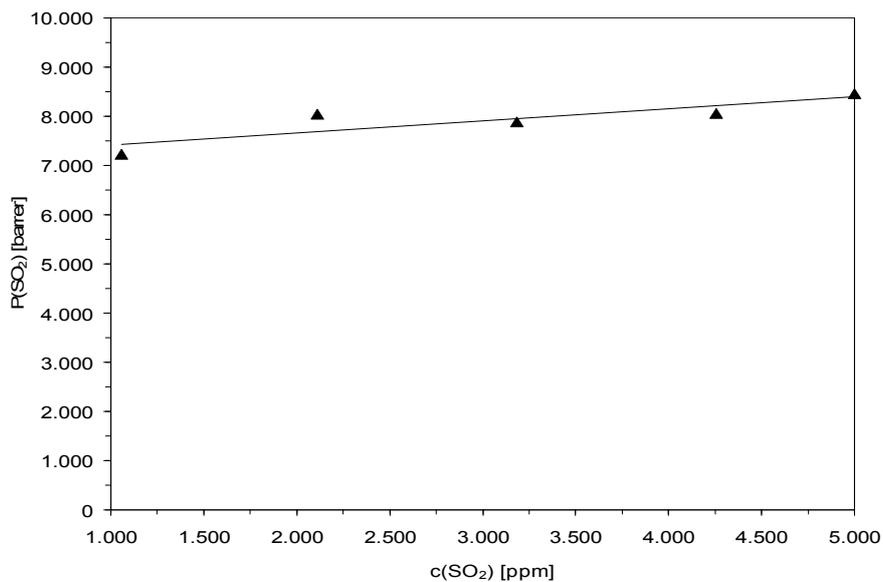


Abb. 54: Variation der SO₂-Konzentration bei der Abreinigung IL22 (Testgas: $\dot{V} = 5$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1,A = 165 cm², d = 25 μ m)

In beiden Fällen erhöhte sich die Permeabilität mit steigender Konzentration, Was auf einen erhöhten Konzentrationsgradienten zurückzuführen ist. Je größer dieser ist, desto größer ist auch der Fluss von SO₂ durch die Membran.

4.2.5.5 Variation der Temperatur

Die bisherigen Ergebnisse wurden bei Raumtemperatur gemessen. Wie aber schon im Kap. 4.2.3.2 beschrieben wurde, herrschen bei der Aufreinigung von Rauchgas höhere Temperaturen. Deshalb wurde bei der Abreinigung von CO₂ und SO₂ untersucht, ob sich die Abreinigungsleistung bei einer Temperaturerhöhung verändert.

Bei IL10 ergab sich für CO₂ beim Abreinigungsgrad nur eine geringe Veränderung. Die Permeabilität von CO₂ wurde mit steigender Temperatur größer, wohingegen die Permeabilität von CH₄ mit steigender Temperatur kleiner wurde. Dies führte dazu, dass die Selektivität von CO₂ gegenüber CH₄ anstieg (Abb. 55):

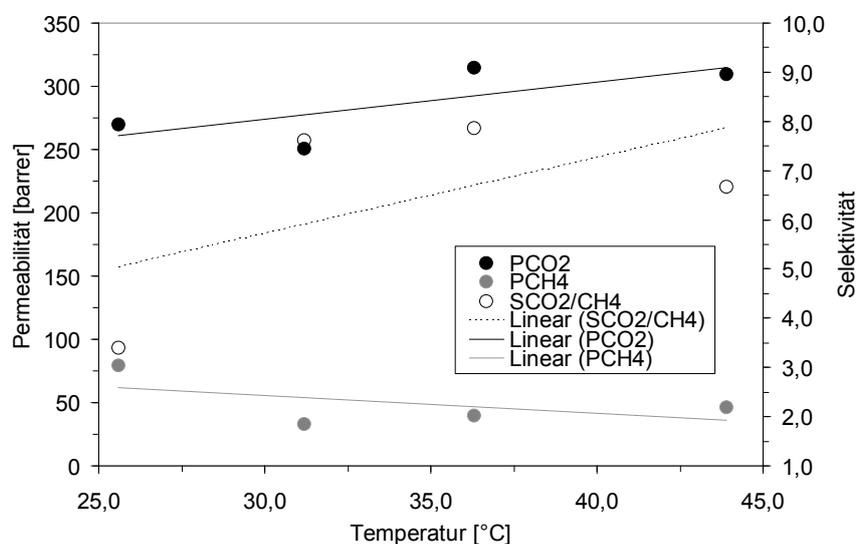


Abb. 55: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von CO₂ mit IL10 (Testgas: $\dot{V} = 5$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μ m)

Für SO₂ ergab ebenfalls nur eine leichte Abnahme des Abreinigungsgrad bei einer Erhöhung der Temperatur. Die Permeabilität von SO₂ fiel aber merklich ab (Abb. 56):

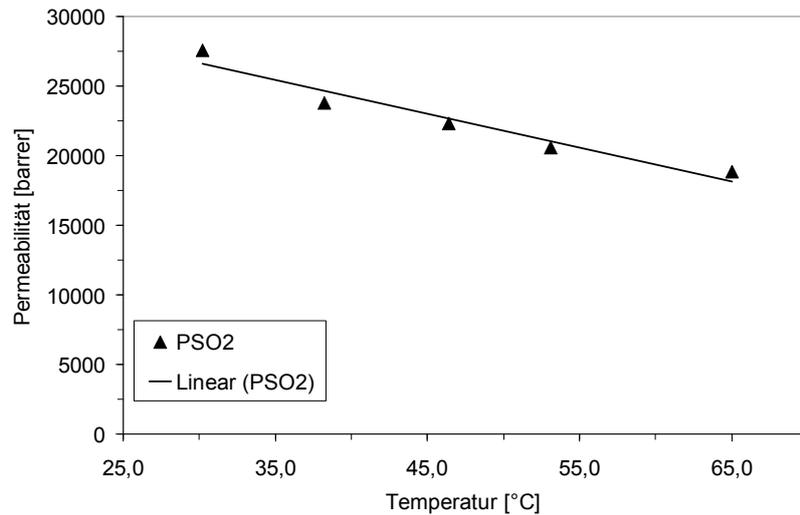


Abb. 56: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von SO₂ mit IL10 (Testgas: $\dot{V} = 5$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

Bei der IL22 ergab sich für CO₂ ebenfalls beim Abreinigungsgrad nur eine geringe Veränderung. Die Permeabilität von CO₂ stieg mit steigender Temperatur in einem geringeren Maße an als die Permeabilität von CH₄, was dazu führte, dass die Selektivität sich verringerte (Abb. 57):

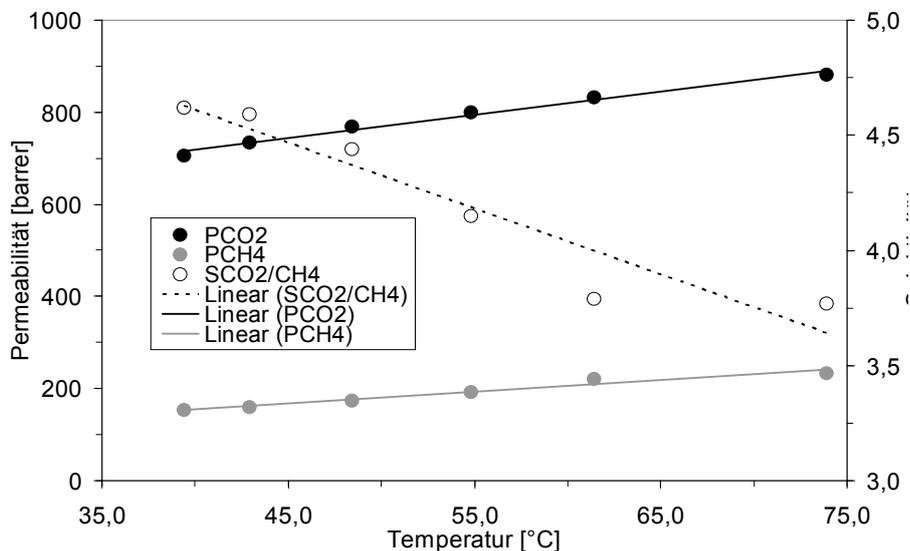


Abb. 57: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von CO₂ mit IL22 (Testgas: $\dot{V} = 5$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

Für SO₂ ergab sich bei IL22 ebenfalls nur eine leichte Abnahme des Abreinigungsgrad. Die Permeabilität von SO₂ fiel aber auch merklich ab (Abb. 58):

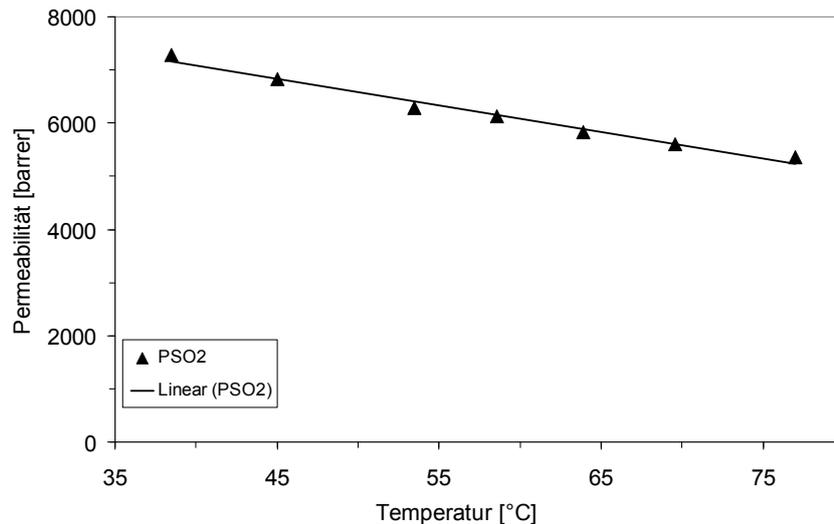


Abb. 58: Variation der Temperatur bei der Abreinigung von SO₂ mit IL22 (Testgas: $\dot{V} = 5$ l/h, Betriebsart: N₂-Spülstrom, $\dot{V} = 30$ l/h, Membran: PMH1, A = 165 cm², d = 25 μm)

Als Problem hat sich bei diesen Versuchen herausgestellt, dass die Permeabilität von SO₂ bei beiden ILs mit steigender Temperatur abnimmt. Dies bedeutet für die Anwendung in einer Rauchgasentschwefelung, dass ein Mittelweg zwischen einem höheren Energieverbrauch für eine stärkere Vorkühlung des Rauchgases und einer Inkaufnahme einer geringeren Abreinigung des SO₂ gefunden werden muss.

4.2.6 Diskussion und Ausblick

Da die Ergebnisse bereits ausführlich in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden, sollen an dieser Stelle nur noch die bisherigen Arbeiten unter Betrachtung des vorgegebenen Zeitplans zusammengefasst und ein Ausblick auf die weiteren Arbeiten gemacht werden:

- Die Entwicklung, Bau und Optimierung der Labormembrananlage ist abgeschlossen und die Anlage ist einsatzfähig.
- Für die Entschwefelung wurden sehr gute ILs gefunden (u.a. IL20). Dieser Bereich bedarf keiner weiteren Optimierung.

Problematisch bleibt aber die Entfernung von CO₂-Abreinigung, auch wenn mit der IL22 das bis jetzt beste Ergebnis für die CO₂-Abreinigung erzielt wurde. Desweiteren hat die IL22 auch eine hohe thermische Stabilität. Nachteilig ist aber die geringe Verfügbarkeit (es werden nur Kleinstmengen produziert) und der da durch entsprechend hohe Preis von IL22. Ähnliches gilt für die IL09.

- In weiterführenden Arbeiten soll dann der Praxiseinsatz eines funktionsfähigen Membranmodul-Prototyps bilden. Dieser soll voraussichtlich in der zweiten Jahreshälfte einsatzbereit sein.

4.3 Ergebnisse Teilprojekt Universität Erlangen-Nürnberg

Bestimmung von Löslichkeiten gasförmiger Stickstoffverbindungen in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten

Da kaum Literaturangaben für Distickstoffmonoxid (Lachgas; N_2O) zur Löslichkeit in ILs verfügbar sind, die zur Gewinnung neuer Erkenntnisse zum Einsatz von IL-beschichteten Membranen zur Abtrennung von unerwünschten Stickoxiden (N_2O ; NO) aber auch Ammoniak (NH_3) aus Gasströmen benötigt werden, wurde auf Basis von literaturbekannten Löslichkeitsergebnissen anderer gasförmiger Stickstoffverbindungen wie NH_3 eine Vorauswahl an ILs getroffen. Dabei wurden für die erste Phase der N_2O -Löslichkeitsversuche in der Screening-Druckmesszelle die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][Tf₂N], [EMIM][Et₂OPO₃] und [EMIM][OAc] ausgewählt. Gründe hierfür liegen in der relativ einfachen Synthetisierbarkeit und Verfügbarkeit der Edukte, sowie handelt es sich um literaturbekannte Standard-ILs, deren physiko-chemische Eigenschaften meist bekannt sind.^[18, 19, 20, 21]

Die Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten werden vorwiegend durch die Anionen-Effekte der IL beeinflusst.^[22] Daher wurde für alle ausgewählten ILs das Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIM] oder die trialkylierten Imidazoliumderivate ([EMMIM], [BMMIM]) davon verwendet und teilweise die Anionen variiert. In den Screeningversuchen wird daher nicht nur der Druck- bzw. Temperatureinfluss auf die N_2O -Löslichkeit untersucht, sondern auch der Einfluss des IL-Anions.

Die verwendeten IL-Anionen haben bereits gute Ergebnisse bei Gaslöslichkeitsmessungen mit beispielsweise CO_2 und NH_3 gezeigt.^[23, 24, 25]

Aus diesen Gründen ist die Auswahl auf die oben genannten ILs gefallen.

Um allerdings einen möglichen zusätzlichen positiven Einfluss der Alkylkettenanzahl bzw. Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation auf die Gaslöslichkeit zu untersuchen, wurden für die NH_3 -Löslichkeitsmessungen auch ILs mit modifiziertem Imidazoliumkation verwendet.

4.3.1 Löslichkeitsverhalten von N₂O, NO und NH₃

4.3.1.1 Temperatureinfluss

Um die Löslichkeitseigenschaften der zu testenden ILs unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, wurde unter anderem der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von N₂O betrachtet. Dazu wurde bei unterschiedlichen Temperaturen die Druckabnahme bzw. der Druckanstieg bei der Absorption/Desorption des Gases in der IL gemessen (Abb. 59). Diese aufgenommene Druckverlaufskurve wird an dieser Stelle lediglich beispielhaft für alle Löslichkeitsmessungen gezeigt. Im Folgenden wird auf die Darstellung der Druckkurven verzichtet. Die Messungen wurden dabei in der Screening-Druckmesszelle durchgeführt.

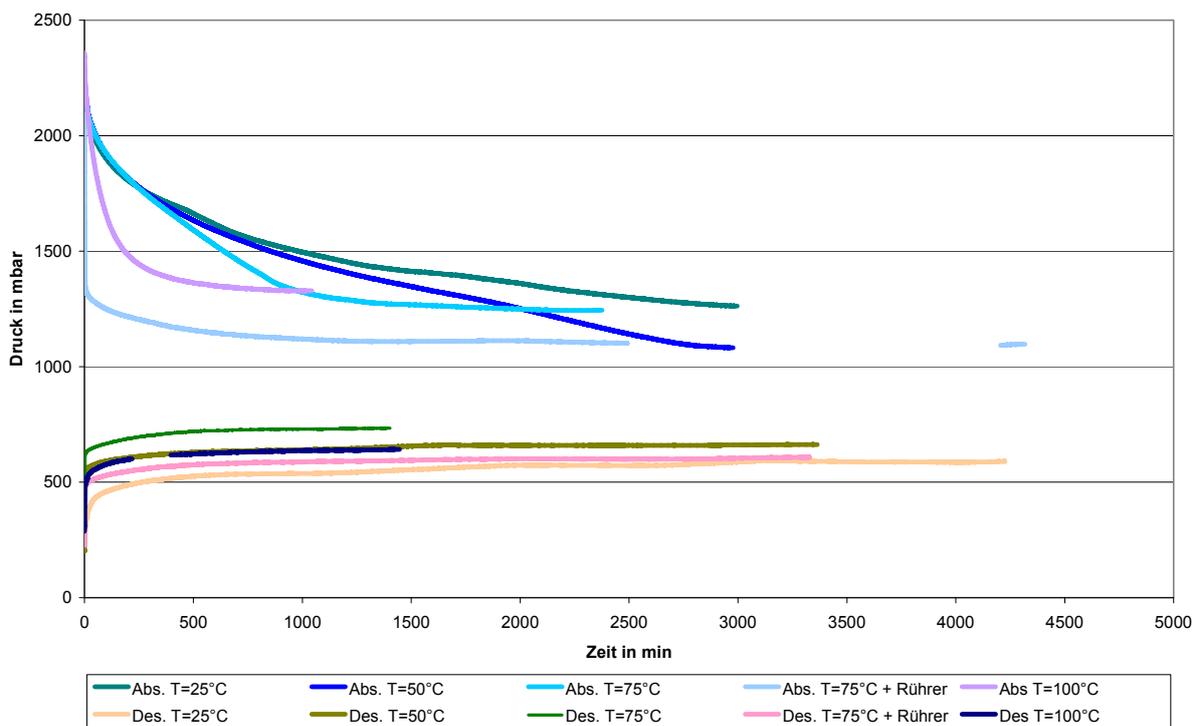


Abb. 59: Aufgenommene Druckkurven über die Zeit in der Messzelle. Absorption/Desorption von N₂O in IL [EMIM][BTA] bei T= 25°C, 50°C, 75°C, 100°C und p_{Start}≈ 2,2 bar

Die Absorption des N₂O in der IL ist durch die Druckabnahme in der Messzelle bis zum Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts sichtbar. Die Druckabnahme resultiert

aus der Löslichkeit des Distickstoffmonoxids in [EMIM][Tf₂N]. Bei T= 75 C wurde die Messung ohne Rühren und mit Rühren der IL durchgeführt. Bei gerührter IL (r= 700 rpm) ist erwartungsgemäß ein wesentlich schnelleres Erreichen des Gleichgewichts zwischen Absorption und Desorption des gelösten Gases zu beobachten. Dies wurde ebenfalls mit steigender Temperatur, beispielsweise bei T= 100°C, festgestellt. Damit lässt sich auch die anfangs recht lange Messzeit verkürzen, und somit auch das IL-Screening beschleunigen. Die folgenden Gaslöslichkeitsmessungen wurden daher unter Einsatz eines Magnetrührers in der IL durchgeführt.

Bei den Druckkurven in Abb. 59 ist zu beachten, dass der Anfangsdruck der Messungen nicht ganz identisch ist, da es anlagentechnisch und durch manuelle Gaszufuhr nicht möglich ist diesen exakt auf den vorherigen Wert einzustellen. Daher wird der Anfangsdruck mit $p_{\text{Start}} \approx 2,2$ bar angegeben. Die Schwankungen liegen bei deutlich weniger als 200 mbar Druckunterschied.

Die Desorptionsmessungen wurden nach Ablassen des konstanten Absorptionenddruckes aus der Messzelle in den unter Vakuum stehenden Vorlagebehälter gestartet. Dadurch wurde das Löslichkeitsgleichgewicht auf die Seite der Gas-Desorption verschoben. Dies ist durch die Druckmesskurven der Desorptionsversuche sichtbar. Hier lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen steigender Temperatur und erhöhter Desorptionsfähigkeit feststellen. Daher wurde im Folgenden auf die wenig aussagekräftigen Desorptionsmessungen verzichtet.

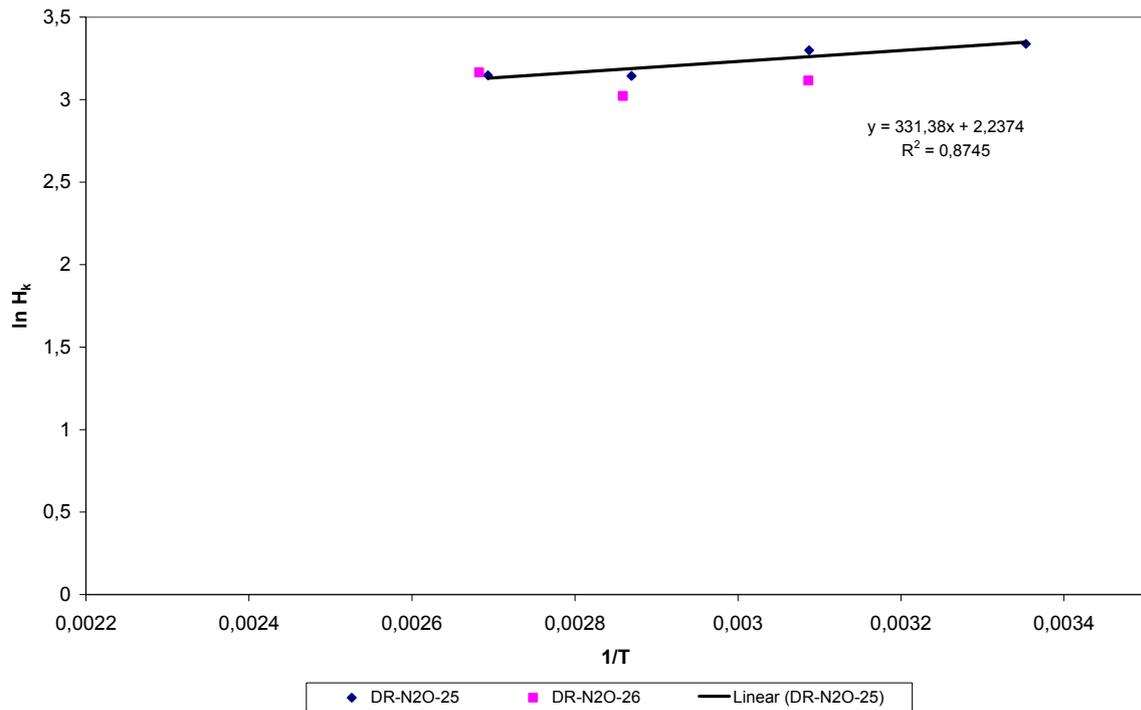


Abb. 60: Temperatureinfluss der N_2O -Löslichkeit in $[EMIM][Et_2OPO_3]$; $p_{Start} = 2,4$ bar

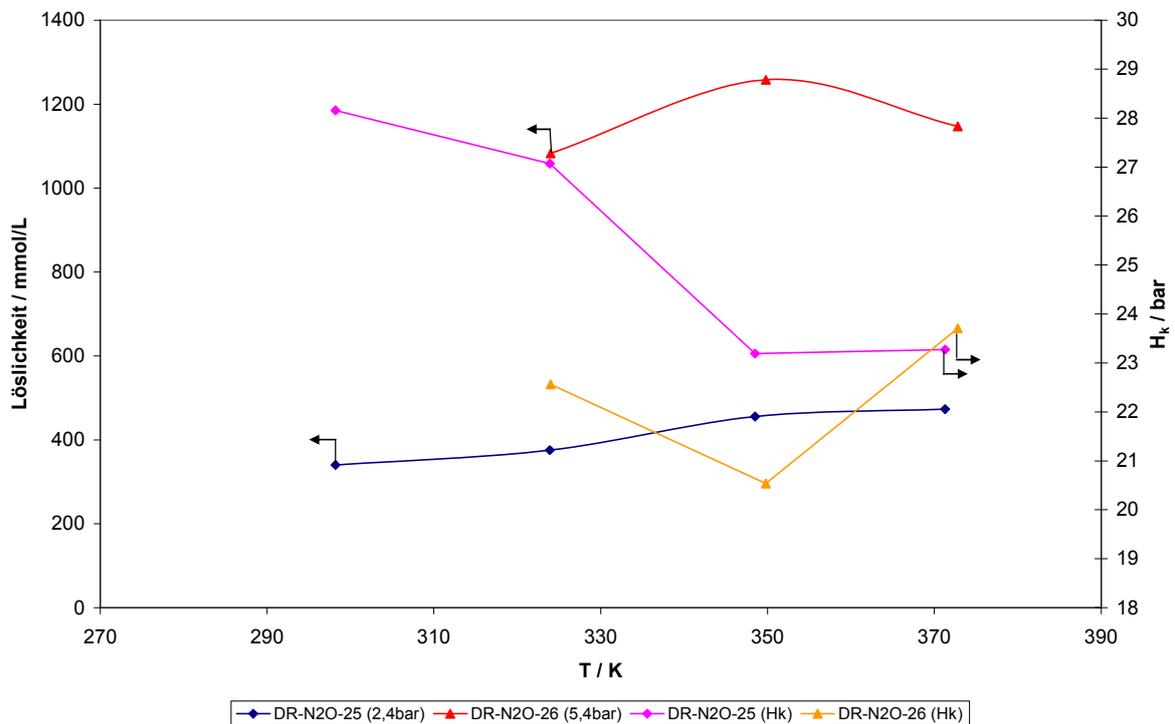


Abb. 61: Temperatureinfluss auf die Löslichkeit von N_2O in $[EMIM][Et_2OPO_3]$ bei unterschiedlichen Anfangsdrücken von 2,4 bar und 5,4 bar

Aus den Abbildungen 60 und 61 ist der Einfluss der Temperatur auf das Löslichkeitsverhalten von Gasen am Beispiel von N₂O dargestellt. Zur linearisierten Darstellung der Löslichkeitsergebnisse anhand des Henrykoeffizienten H_k wurde Abb. 60 verwendet, da hieraus das Gaslöslichkeitverhalten des Gases in der untersuchten IL betrachtet werden kann. Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit wird dabei in endothermes bzw. exothermes Löslichkeitsverhalten unterschieden:

$$C = \frac{\Delta_{\text{solv}}H}{R} = \frac{-d \cdot \ln(k_{H,cp})}{d(1/T)} \quad (12)$$

Der in Formel 12 verwendete Parameter k_H entspricht dem im Bericht verwendeten Henrykoeffizienten H_k. Aufgrund der positiven Steigung der eingezeichneten Trendlinie in Abb. 60 könnte mit Zuhilfenahme von Formel 12 auf leicht endothermes Löslichkeitsverhalten von N₂O in [EMIM][Et₂OPO₃] geschlossen werden. Da sich die Henrykoeffizienten im untersuchten, verhältnismäßig großen Temperaturbereich von 25°C bis 100°C auch in reproduzierten Messungen nur relativ wenig voneinander unterscheiden haben (siehe auch Abb. 61), und auch aus N₂O-Löslichkeitsmessungen mit [EMIM][Tf₂N] kein eindeutig endothermes Verhalten hervorgegangen ist, hält sich bei der N₂O-Löslichkeit in [EMIM][Et₂OPO₃] der Einfluss der Temperatur in dem untersuchten Bereich eher in Grenzen. Da die absolute Löslichkeit (Abb. 61) allerdings ausgesprochen gut ist, fällt dieser fehlende Temperatureffekt eher weniger ins Gewicht. Aufgrund weiterer Messungen mit anderen ionischen Flüssigkeiten, und mit Hinweis auf wenige bekannte Literaturangaben, kann man allerdings beim Löslichkeitsverhalten von N₂O eher von exothermen Verhalten, sprich einer Verschlechterung der Löslichkeit bei steigender Temperatur, ausgehen. Die erheblich höhere Löslichkeit der oberen Löslichkeitskurve in Abb. 61 ist durch den höheren Gasanfangsdruck in der Messzelle zu erklären, und führt damit auch zu einer stärkeren Gasabsorptionsfähigkeit der IL.

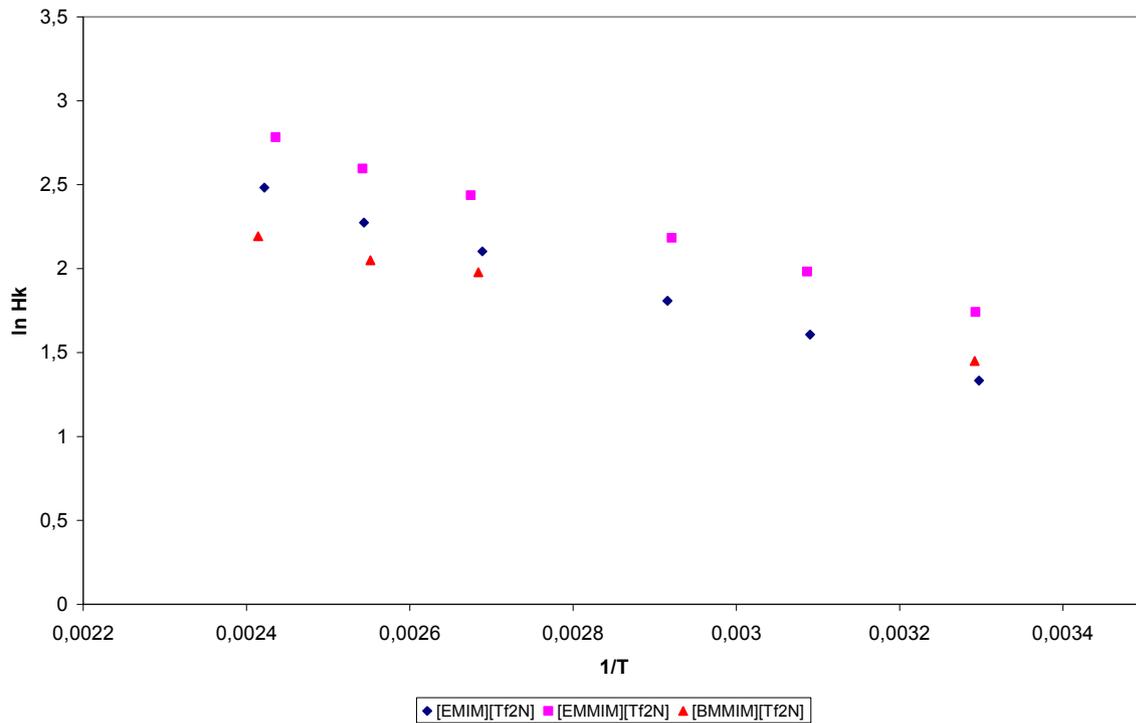


Abb. 62: Temperatureinfluss auf die NH₃-Löslichkeit in den ILs [EMIM][Tf₂N], [EMMIM][Tf₂N] und [BMMIM][Tf₂N] bei p_{Start} ≈ 1,2 bar

Im Gegensatz zu N₂O kann man bei dem Temperatureinfluss der NH₃-Löslichkeit eindeutig von exothermen Löslichkeitsverhalten in ionischen Flüssigkeiten ausgehen, was in Abb. 62 für drei verschiedene ILs gezeigt wird. Dies kann wiederum über Formel 12 und den negativen Steigungen der Löslichkeitsgeraden erklärt werden. Die Löslichkeit nimmt daher mit steigender Temperatur deutlich ab. Dies ist für die meisten bisher in ionischen Flüssigkeiten vermessenen Gase bekannt. Ausnahmen stellen beispielsweise Sauerstoff und Wasserstoff dar, die endothermes Löslichkeitsverhalten aufweisen^[22].

4.3.1.2 Druckeinfluss

Ein weiterer Untersuchungsparameter für die Gaslöslichkeit ist der Einfluss des Druckes.

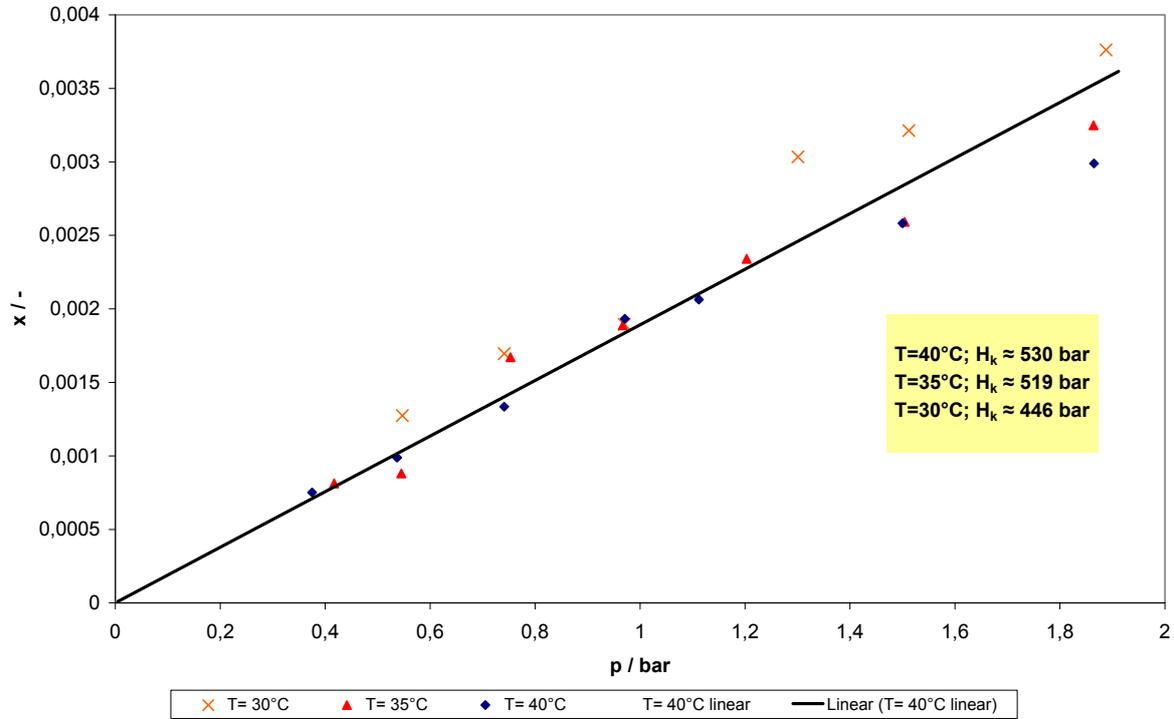


Abb. 63: Druckeinfluss auf den NO-Stoffmengenanteil bzw. Löslichkeit in der IL [EMIM][Tf₂N] bei T=30°C, T=35°C und T=40°C

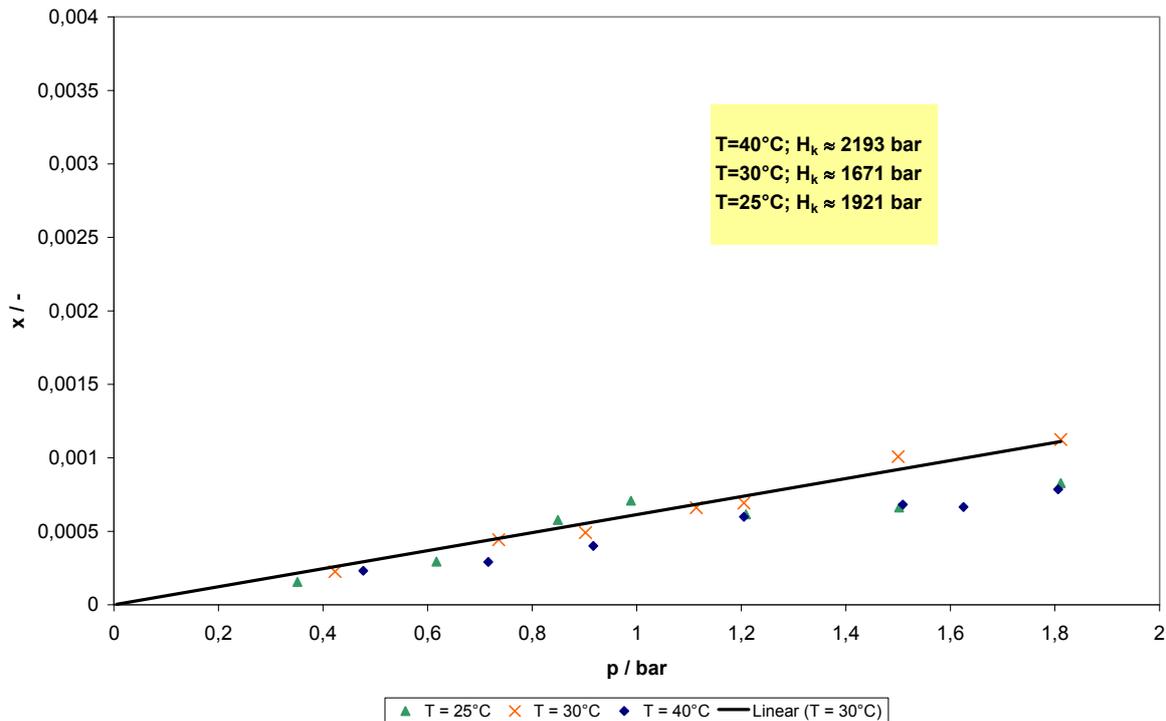


Abb. 64: Druckeinfluss auf den NO-Stoffmengenanteil bzw. Löslichkeit in der IL [EMIM][DCA] bei T=25°C, T=30°C und T=40°C

Die Temperatur wurde bei den Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf die Gaslöslichkeit in IL nahezu konstant gehalten, und spielt daher bei der Betrachtung der Ergebnisse keine Rolle. Vielmehr lässt sich mit diesen Ergebnissen zeigen, dass die Löslichkeit, der aus einem Gasstrom zu entfernenden Schadstoffe, in einer zukünftigen IL-Membran durch höhere Gasdrücke positiv beeinflusst werden kann. Dies ist auch bereits in der Literatur, beispielsweise bei der CO₂-Löslichkeit, berichtet worden^[22].

Der Stoffmengenanteil an in IL gelöstem NO nimmt mit zunehmendem Gasdruck deutlich zu (siehe Abb. 63 und 64). Deutlich zu erkennen ist der lineare Anstieg des Stoffmengenanteils von Gas in IL mit zunehmendem Druck. Allerdings lässt sich bei der IL [EMIM][Tf₂N] und einer Temperatur von 40°C bei höheren Gasdrücken ein Abweichen vom linearen Bereich beobachten. Da die für den Einsatz der SILM-Membranen vorgesehenen Drücke nicht wesentlich über 2 bar liegen, und auch weiterhin der lineare Bereich der Gaslöslichkeit gemessen werden sollte, wurden keine höheren Gasdrücke untersucht. Ansonsten konnte für die drei untersuchten Temperaturen ein ähnlicher linearer Anstieg in der Löslichkeit bei beiden ILs festgestellt werden. Die Temperaturstufen liegen allerdings eng beieinander und somit ergeben sich auch nur geringe Abweichungen von der Löslichkeit. Da NO-Gas

laut Herstellerangaben aber nicht Temperaturen von über 40°C ausgesetzt werden sollte, da dies zur thermischen Reaktion zu NO₂ an der Edelstahlreaktorwand führen kann, konnten lediglich diese geringen Temperaturstufen bei maximal 40°C vermessen werden.

Einen erheblichen Einfluss auf die NO-Löslichkeit zeigt auch die Auswahl des IL-Anions, was an den aufgeführten Henrykoeffizienten in den Abbildungen 63 und 64 ersichtlich wird. Hierauf wird nochmals in Kapitel 4.3.1.3 eingegangen.

4.3.1.3 IL-Struktur-Einfluss

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für das Verhalten eines Gases, welches in einer ionischen Flüssigkeit möglichst gut löslich sein soll, ist die chemische Struktur der IL selbst. Hierbei spielt, wie bereits angesprochen, die Struktur des IL-Anions eine wichtige Rolle. Daher wurde auch dieser Einfluss des Anions auf das Löslichkeitsverhalten von N₂O in ILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation und unterschiedlichen Anionen getestet (siehe Tab. 21).

Tab. 21: Anioneneinfluss imidazoliumbasierter ILs auf die N₂O-Löslichkeit

IL	T _{eq} [K]	p _A [bar]	p _{eq} [bar]	Δp [bar]	n (N ₂ O in IL)	x N ₂ O [mol%]	H _k N ₂ O [bar]	mmol N ₂ O/L IL	g N ₂ O/L IL
[EMIM][Tf ₂ N]	303,5	2,018	1,894	0,124	0,00222286	5,42	34,97	222,29	9,78
[EMIM][TCB]	303,3	2,06	1,904	0,156	0,002606211	5,35	35,61	257,67	11,34
[EMIM][TCM]	303,2	2,036	1,929	0,107	0,001721114	3,19	60,41	176,57	7,77
[EMIM][TFA]	303,1	2,065	1,987	0,078	0,001221967	3,05	65,09	180,22	7,93
[EMIM][SCN]	302,7	2,054	2,002	0,052	0,000803798	1,85	108,40	123,95	5,46
[EMIM][OAc]	303,1	1,217	1,192	0,025	0,000396688	0,63	188,32	41,45	1,82
[EMIM][Et ₂ OPO ₃]	298,2	2,196	2,057	0,139	0,004511825	7,30	28,16	340,30	14,98

In Tabelle 21 sind die Löslichkeiten von N₂O in den verschiedenen [EMIM]-ILs von oben nach unten nach der besten Gaslöslichkeit aufgetragen. Ausnahme ist die IL [EMIM][Et₂OPO₃], die zwar die beste Löslichkeit zeigt aber auch bei einer leicht niedrigeren Temperatur und etwas höherem Druck vermessen wurde, was anlagentechnisch bedingt war. Dennoch passt diese IL gut in die oben aufgeführte Tabelle, da sich die Versuchsparameter nur wenig von den anderen gescreenten ILs unterscheiden.

Bei den untersuchten ILs weist die IL mit dem Tf₂N-Anion die beste Löslichkeit auf. Das Tf₂N-Anion kann aufgrund seiner Struktur die besten Wechselwirkungen mit den N₂O-Molekülen eingehen. Denselben Effekt kann man auch in abgeschwächter Form

bei NO feststellen, welches eine erheblich bessere Löslichkeit in [EMIM][Tf₂N] als in [EMIM][DCA] aufweist (siehe Abb. 63 und 64). Auch für andere Gase wie Ethylen, Ethan und CO₂ wurde der überaus positive Einfluss des Tf₂N-Anions auf die Gaslöslichkeit in ILs festgestellt^[22]. Für [EMIM][Tf₂N] und [EMIM][TCB] ergeben sich sogar Löslichkeiten in der Größenordnung von CO₂, was meist als gut löslich in ionischen Flüssigkeiten gilt.

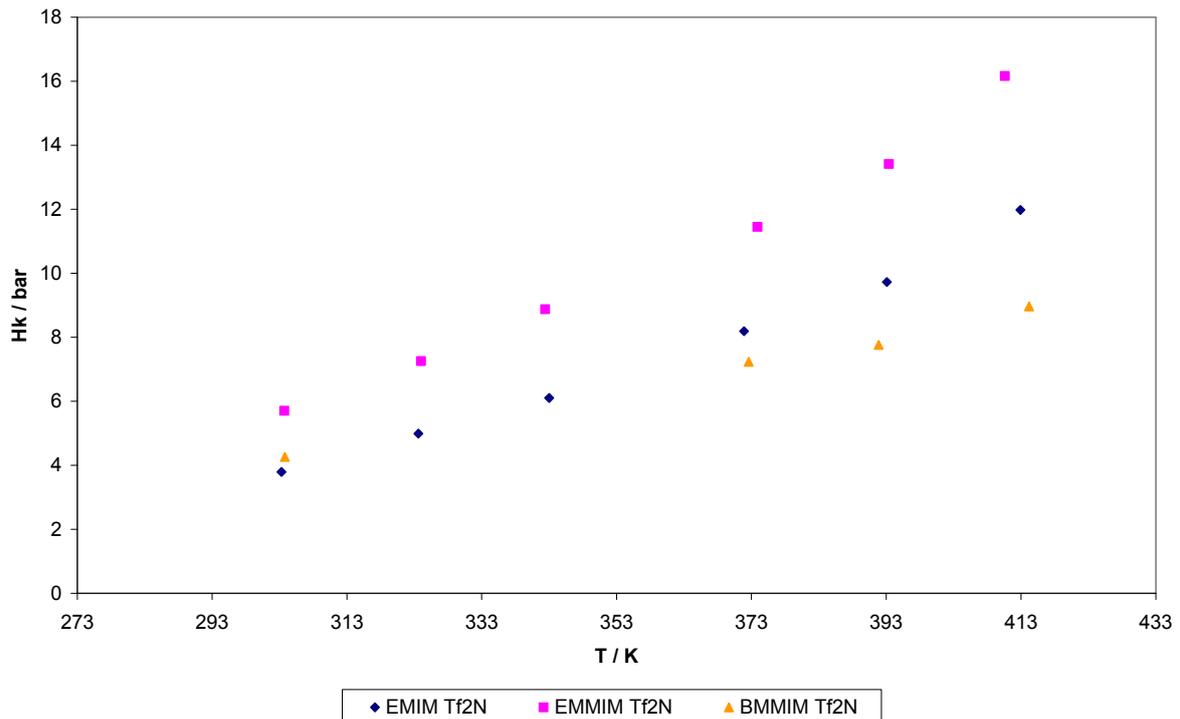


Abb. 65: Kationeneinfluss auf die NH₃-Löslichkeit in ILs mit Tf₂N-Anion

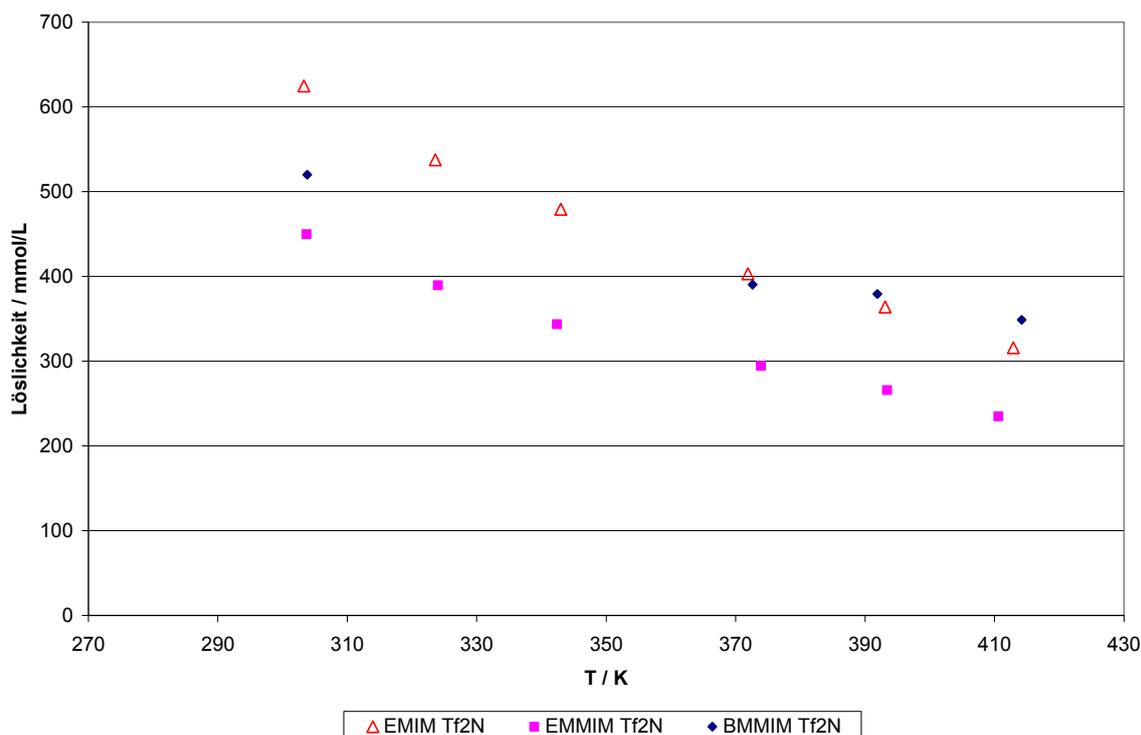


Abb. 66: Kationeneinfluss auf die NH₃-Löslichkeit in ILs mit Tf₂N-Anion

In den Abbildungen 65 und 66 ist gut zu erkennen, dass das trialkylierte [EMMIM]-Kation eine schlechtere Ammoniaklöslichkeit aufweist als das dialkylierte [EMIM]-Kation. Es wäre zunächst zu erwarten gewesen, dass ein zusätzliches Einfügen einer Alkylkette bei gleich bleibendem Anion zu einer Verbesserung der Löslichkeit führt. Die Begründung weshalb dies hier nicht der Fall ist liegt wahrscheinlich an dem Wegfall des sauren H-Atoms an der C2-Stelle des Imidazoliumrings gegenüber dem [EMIM]-Kation. Dennoch konnte gezeigt werden, dass das Hinzufügen bzw. Verlängern von Alkylseitenketten am Imidazoliumring zu besseren Gaslöslichkeiten führt, was am Beispiel der IL [BMMIM][Tf₂N] zu sehen ist. Hier ist zwar ebenfalls die Stelle des sauren H-Atoms durch einen Methylrest ersetzt worden, allerdings wurde die Alkylkette an der 1'-Stelle am Imidazoliumring um zwei C-Atome zu einem Butylrest verlängert. Dies reicht bereits aus, um den negativen Einfluss auf die Löslichkeit, durch Wegfall des sauren H-Atoms, positiv zu überwiegen, und führt letztendlich vor allem bei höheren Temperaturen sogar zu einer verbesserten NH₃-Löslichkeit gegenüber [EMIM][Tf₂N]. Insgesamt zeigen imidazoliumbasierte ILs mit Tf₂N-Anion hervorragende NH₃-Gaslöslichkeiten und zeigen sogar noch bessere Löslichkeiten als mit N₂O.

4.3.1.4 Auswertung der erhaltenen Druckmesskurven und Auflistung der berechneten Henry-Koeffizienten bzw. Gaslöslichkeiten in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten

Die erhaltenen Druckmesswerte, wie z.B. in Abb. 67, werden zusammen mit den gemessenen Temperaturen und der eingewogenen IL-Menge, mit Hilfe der idealen Gasgleichung, zur Berechnung der Stoffmengenanteile x , des Henry-Koeffizienten H_k und der Gaslöslichkeiten verwendet. Diese und weitere wichtige Gaslöslichkeitswerte sind in folgenden Tabellen zusammengefasst und dienen somit zur besseren Vergleichbarkeit der Gaslöslichkeiten zwischen den untersuchten imidazoliumbasierten ILs und den verschiedenen stickstoffhaltigen Gasen N_2O , NO und NH_3 .

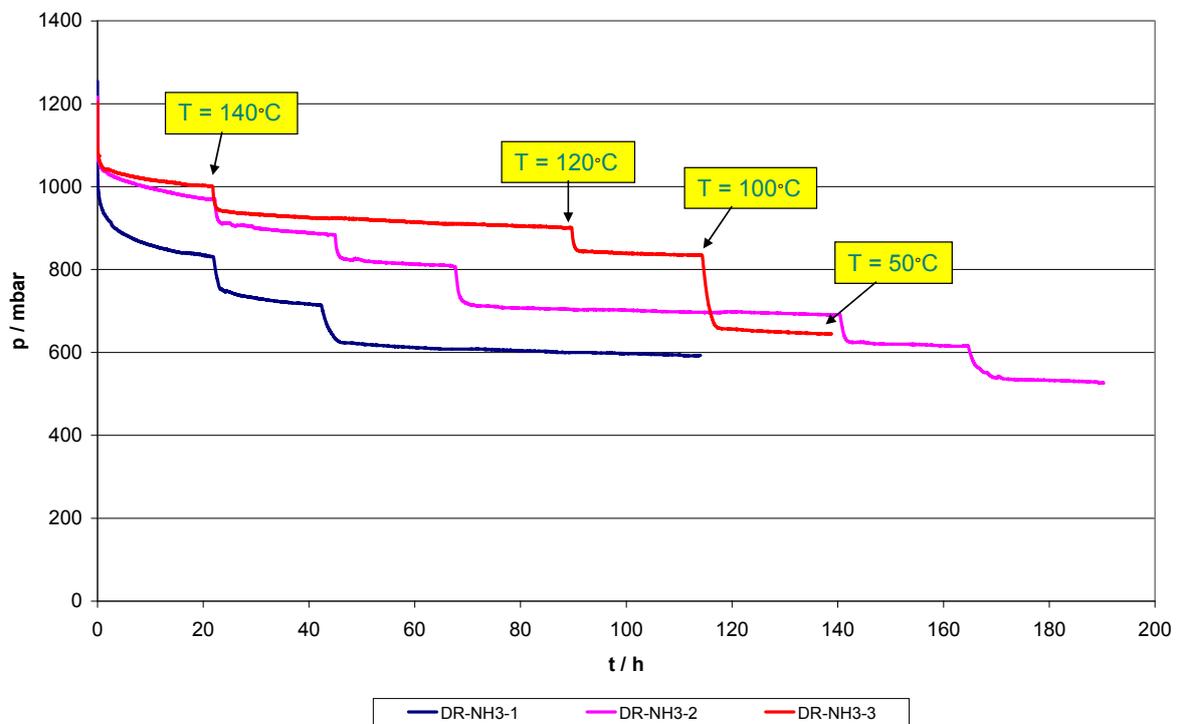


Abb. 67: Beispielhaft dargestellte Druckmesskurve eines Gaslöslichkeitsscreeningversuchs (Gas: NH_3 ; IL: $[EMIM][Tf_2N]$; Rührerdrehzahl: $r = 400\text{rpm}$)

Die in Abb. 67 dargestellten Druckmesskurven werden aus den IL-Screeningversuchen in der Gaslöslichkeitsapparatur erhalten. Hier wird beispielhaft für die Löslichkeitsmessung von NH_3 in der IL $[EMIM][Tf_2N]$ der Druckverlauf von verschiedenen Messreihen aufgezeigt. Nach Start der Messung wird der Druckabfall bei der eingestellten Temperatur beobachtet, welcher durch die Absorption des Gases in der IL, beruhend auf dem Henry-Gesetz, verursacht wird. Dabei kann nach

einer gewissen Messzeit kein weiterer Druckabfall mehr festgestellt werden. Damit ist das Löslichkeitsgleichgewicht bei der gegebenen Temperatur erreicht, und z.B. kann der Henrykoeffizient aus den erhaltenen Werten, wie bereits gezeigt, berechnet werden. Durch Absenkung der Temperatur auf das nächste zu vermessende Temperaturniveau kommt es nun zu einem erneuten Druckabfall, bis wieder das Gleichgewicht erreicht wird. Dadurch erhält man bei Einstellung verschiedener Temperaturen den in Abb. 67 gezeigten treppenartigen Druckverlauf über die Zeit. Der Henrykoeffizient ist nur temperaturabhängig, daher lässt sich bei jedem Gleichgewichtszustand ein Henrykoeffizient berechnen.

Für unterschiedliche Drücke bei gleich bleibenden Temperaturen bei der Gaslöslichkeitsmessung, muss die IL nach jeder Messung durch Vakuumbehandlung regeneriert und der nächste Druckmesswert eingestellt werden.

Tab. 22: Screening-Versuchsparameter und berechnete Stoffmengenanteile x , Henry-Konstanten H_k und Löslichkeiten von NH_3 in den ILs [EMIM][Tf_2N], [EMMIM][Tf_2N] und [BMMIM][Tf_2N]

IL	T_{eq} [°C]	p_A / bar	p_E / bar	Δp / bar	n NH_3 in IL	n NH_3 / n_{ges}	x NH_3 / mol%	H_k / bar	mol NH_3 / kg IL	mmol NH_3 / L IL	g NH_3 / g IL	g NH_3 / L IL
[EMIM] [Tf_2N]	139,9	1,216	0,97	0,246	0,0034	0,0810	8,10	11,98	0,2252	315,8	0,0038	5,38
	120,1	0,97	0,884	0,086	0,0039	0,0909	9,09	9,72	0,2555	363,9	0,0044	6,20
	98,9	0,884	0,807	0,077	0,0042	0,0985	9,85	8,19	0,2793	403,0	0,0048	6,86
	70	0,807	0,691	0,116	0,0050	0,1132	11,32	6,10	0,3263	479,3	0,0056	8,16
	50,6	0,691	0,616	0,075	0,0055	0,1234	12,34	4,99	0,3599	537,7	0,0061	9,16
	30,3	0,616	0,526	0,09	0,0062	0,1386	13,86	3,79	0,4113	624,8	0,0070	10,64
[EMMIM] [Tf_2N]	137,6	1,193	1,025	0,168	0,0025	0,0634	6,34	16,16	0,1671	235,0	0,0028	4,00
	120,4	1,025	0,954	0,071	0,0028	0,0711	7,11	13,41	0,1889	265,8	0,0032	4,53
	100,9	0,954	0,885	0,069	0,0031	0,0773	7,73	11,45	0,2067	294,4	0,0035	5,01
	69,4	0,885	0,777	0,108	0,0035	0,0875	8,75	8,88	0,2366	343,7	0,0040	5,85
	51	0,777	0,705	0,072	0,0040	0,0971	9,71	7,26	0,2654	389,6	0,0045	6,63
	30,7	0,705	0,624	0,081	0,0045	0,1093	10,93	5,71	0,3028	449,8	0,0052	7,66
[BMMIM] [Tf_2N]	141,2	1,166	0,924	0,242	0,0036	0,1030	10,30	8,97	0,2651	348,8	0,0045	5,94
	118,9	0,924	0,852	0,072	0,0038	0,1097	10,97	7,77	0,2844	379,2	0,0048	6,46
	99,6	0,852	0,805	0,047	0,0039	0,1112	11,12	7,24	0,2887	390,3	0,0049	6,65
	30,8	0,805	0,586	0,219	0,0049	0,1375	13,75	4,26	0,3677	520,0	0,0063	8,86

Aus den berechneten Werten zur Gaslöslichkeit von NH_3 in IL aus Tab. 22 ist vor allem der deutliche Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit erkennbar. Die Löslichkeit von NH_3 in der IL [EMIM][Tf_2N] wird von 140°C nach 30°C um mehr als

den Faktor 3 verbessert bzw. der Wert des Henrykoeffizienten erniedrigt. Der Druck ändert sich lediglich aufgrund der manuellen Absenkung der Temperatur nach dem jeweiligen Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts in der Messzelle. Da die Löslichkeitsberechnung durch die Differenz aus Gas-Anfangsstoffmenge und Stoffmenge des Gases bei jedem Gleichgewichtspunkt über die ideale Gasgleichung erfolgt, wird hierüber der Druckabfall aufgrund der Temperaturabsenkung herausgerechnet. Die Berechnung der Henry-Koeffizienten ist allerdings mit gewissen Fehlern behaftet, da hier von einem idealen Gas ausgegangen wird. Dies trifft auch für die meisten Gase bei Drücken von deutlich unter 10bar zu. Diese Vereinfachung verringert allerdings den Rechenaufwand erheblich und dient dennoch gut zum Vergleich der Löslichkeiten zwischen den verschiedenen getesteten ILs, da diese Vereinfachung für alle Gaslöslichkeitsmessungen verwendet wurde. Außerdem ergeben sich mit der Annahme eines idealen Gases ähnliche Werte bezüglich des Henry-Koeffizienten wie mit Berücksichtigung eines realen Gases. Auch der Umstand, dass das Henry-Gesetz streng genommen nur bei unendlichen Verdünnungen des Gases in der IL gilt, führt bei den berechneten Henry-Koeffizienten zu leichten Fehlern in den Absolutwerten. Ein Vergleich der ILs ist mit den hier berechneten Werten allerdings in ausreichend gutem Maße möglich, da es sich lediglich um ein IL-Screening handelt.

Tab. 23: Vergleich der Gaslöslichkeiten von NH₃, N₂O und NO in der IL [EMIM][Tf2N]

Gas	T [°C]	p [bar]	x [-]	x [mol%]	H _k [bar]
NH ₃	30,3	1,22	0,1386	13,86	3,79
N ₂ O	30,5	2,02	0,0542	5,42	34,97
NO	30,6	1,89	0,0038	0,38	485,43

Die Daten aus Tab. 23 zeigen die deutlich unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der drei untersuchten stickstoffhaltigen Schadstoffgase Ammoniak, Distickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid in einer ionischen Flüssigkeit bei gleichen Temperaturbedingungen. NH₃ weist dabei die mit Abstand höchste Löslichkeit in der IL auf. Laut Literatur weist neben SO₂ auch NH₃ die bisher höchsten in ILs gemessenen Gaslöslichkeiten auf. ^[26, 27] Daher spiegeln die hier erhaltenen Ergebnisse die Literaturwerte gut wieder. N₂O ist zwar deutlich schlecht in IL löslich, weist aber ähnliche Löslichkeiten in IL wie CO₂ auf, was ebenfalls als relativ gut lösliches Gas in ionischen Flüssigkeiten gilt.

NO, das sich lediglich durch ein Stickstoffatom von N₂O unterscheidet, und damit eine sehr ähnliche chemische Struktur aufweist, zeigt allerdings eine um über den Faktor 10 schlechtere Löslichkeit in [EMIM][Tf₂N].

Da es sich bei allen drei Gasen um stickstoffhaltige Gase handelt, diese aber dennoch sehr unterschiedliche Gaslöslichkeiten in IL aufweisen, kann dieser Unterschied durch die verschiedenen chemischen Bindungen innerhalb der Gasmoleküle erklärt werden (siehe Abb. 68).

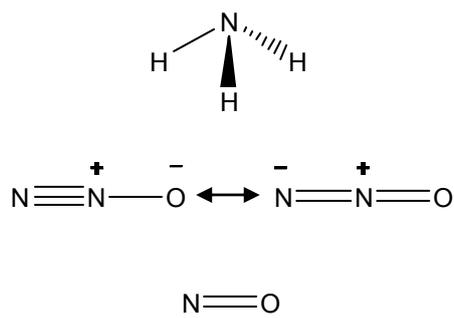


Abb. 68: Chemische Struktur der untersuchten Gase NH₃, N₂O und NO für die Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten

Im Gegensatz zu N₂O und NO besitzt NH₃ eine pyramidale Struktur, die wesentlich besser mit den IL-Kationen-Anionen-Paarungen, beispielsweise durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, in Wechselwirkung treten kann. Außerdem ist durch die geringere Molekülgröße eine verbesserte Einlagerung in die IL-Struktur denkbar, und damit auch eine erhöhte Absorption des NH₃ möglich. N₂O und NO weisen dagegen aufgrund der Doppelbindungen eine planare Struktur auf, die Wechselwirkungen mit der IL, hier speziell mit dem Anion, und eine Absorption in die IL-Struktur deutlich verschlechtern. Der große Unterschied in der Gaslöslichkeit zwischen N₂O und NO kann durch die unterschiedliche Polarität der beiden Gase erklärt werden. Aufgrund des radikalischen Charakters von NO handelt es sich um ein apolares Gas, wohingegen N₂O durch die mesomere Grenzstruktur wechselnde Partialladungen aufweist, und damit ein polares Gas darstellt. Polare Stoffe lösen sich gut in polaren Lösungsmitteln (wie z. B. Salze in Wasser). Die Löslichkeit ist umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen des Lösungsmittels, hier der IL, und zwischen denen des gelösten Stoffes, hier von N₂O, sind. Ionen sind als Ladungsträger grundsätzlich "polar", d. h. Salze sind stets polare Stoffe. Da ILs als flüssige Salze bezeichnet werden, wirkt sich die polar-polar Löslichkeit zwischen N₂O und der IL positiv auf die Gaslöslichkeit aus, was für das

apolare NO-Gas nicht der Fall ist, und daher auch erheblich schlechtere Gaslöslichkeiten, trotz ähnlicher Struktur, als N₂O aufweist.

4.3.2 COSMO-RS Modellierung

Beim COSMO-RS Modell (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) handelt es sich um eine Variante der CSM-Modelle (Kontinuumssolvensmodelle), die quantenmechanische Methoden mit statistischer Thermodynamik kombiniert. Mit dem COSMO-Ansatz haben Klamt und Schürmann eine Methode entwickelt, bei der der Rechenaufwand im Vergleich zu den CSM-Modellen stark reduziert wird.^[28] Während quantenmechanische Methoden isolierte Moleküle bei einer Temperatur von 0 K beschreiben (die Methode ermöglicht daher nur eine realistische Darstellung von Molekülen im Vakuum oder in der Gasphase) wird mit dem COSMO-RS-Ansatz eine realistische Beschreibung von Flüssigkeiten möglich.

Im COSMO-RS Modell wird das reale System aus wechselwirkenden Molekülen durch ein Ensemble paarweise wechselwirkender Oberflächensegmente ersetzt. Dazu wird eine flüssige Phase als System ideal abgeschirmter und dichtgepackter Segmente betrachtet (Abb. 69). Diese Annahme trifft für Flüssigkeiten fern des kritischen Punktes mit guter Näherung zu. Zunächst wird eine Molekülstruktur generiert, anschließend führt eine COSMO-Rechnung zu den Abschirmladungsdichten auf der Grenzfläche des Moleküls zum elektrischen Leiter. Für den COSMO-RS-Rechenschritt wird die Struktur des Moleküls aufgebrochen und die Moleküloberfläche in Segmente zerlegt, die paarweise in Kontakt gebracht werden (Abb. 69, Abb. 70).

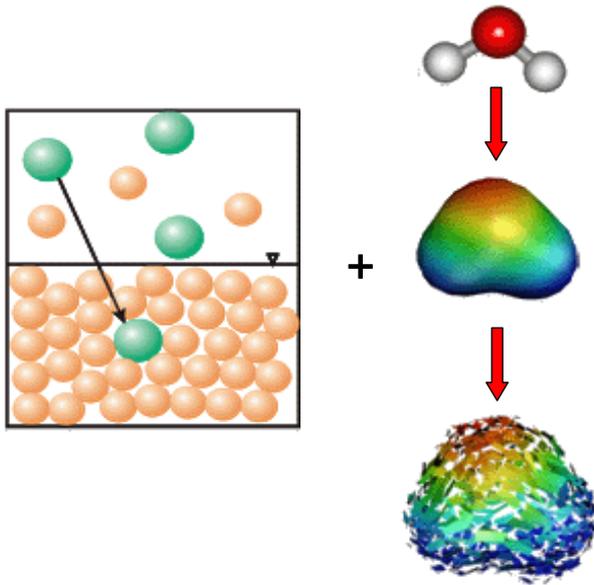


Abb. 69: Darstellung des Prinzips der COSMO-RS-Theorie

Diese Segmentpaarungen werden durch ihre jeweilige Kontaktfläche a_{eff} und ihre jeweilige Abschirmladungsdichte (SCD - screening charge density) σ_{ges} charakterisiert.

Die spezifische Ladungsdichte eines Segmentpaares ergibt sich aus den lokalen Ladungsdichten (σ, σ') zweier angrenzender Segmente:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma + \sigma' \quad (13)$$

Sind beide Ladungsdichten betragsmäßig gleich, besitzen jedoch verschiedene Vorzeichen, schirmen sich beide Ladungsdichten ideal ab, es existiert dann kein Unterschied zum idealen Leiter (Abb. 70). In der Realität ist eine ideale Paarung unwahrscheinlich. Es bleibt eine Restladung erhalten, als Misfit bezeichnet, die unmittelbar die Nichtidealität dieser Segmentpaarung beschreibt (Formel 14, Abb. 70).

$$G_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') = a_{\text{eff}} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (14)$$

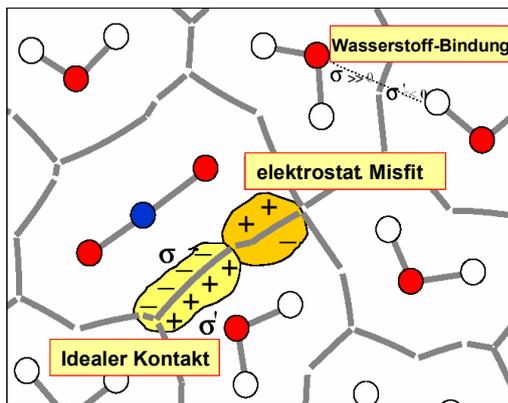


Abb. 70: Schematische Darstellung einer Flüssigkeit in COSMO-RS mit Wechselwirkungen^[28]

Ein weiterer Energiebetrag zur Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung wird durch Formel 15 berücksichtigt:

$$G_{hb}(\sigma, \sigma') = a_{eff} c_{hb}(T) \min\{0, \sigma\sigma' + \sigma_{hb}^2\} \quad (15)$$

Er nimmt in seiner Bedeutung zu, je größer die Polaritäten der sich berührenden Oberflächensegmente sind.

Jedes Segment trägt eine konstante Ladungsdichte σ . Das Ensemble aller Segmente wird durch die Verteilungsfunktion der Ladungsdichte $p(\sigma)$, dem σ -Profil, charakterisiert. Damit sind alle Eigenschaften des Ensembles von der Konzentration abhängig. Das σ -Profil eines reinen Stoffes ergibt sich direkt aus der COSMO-Rechnung.^[29] Im σ -Profil werden positiv geladene Segmente als negativ geladene Segmente dargestellt und umgekehrt, da hier die Abschirmungsladungen des umgebenden Kontinuums zugrunde gelegt werden. In Abb. 71 ist das σ -Profil der reinen Komponente Wasser dargestellt, aus diesem kann man verschiedene Eigenschaften wie Polarität, Lipophilie oder Hydrophilie ableiten:

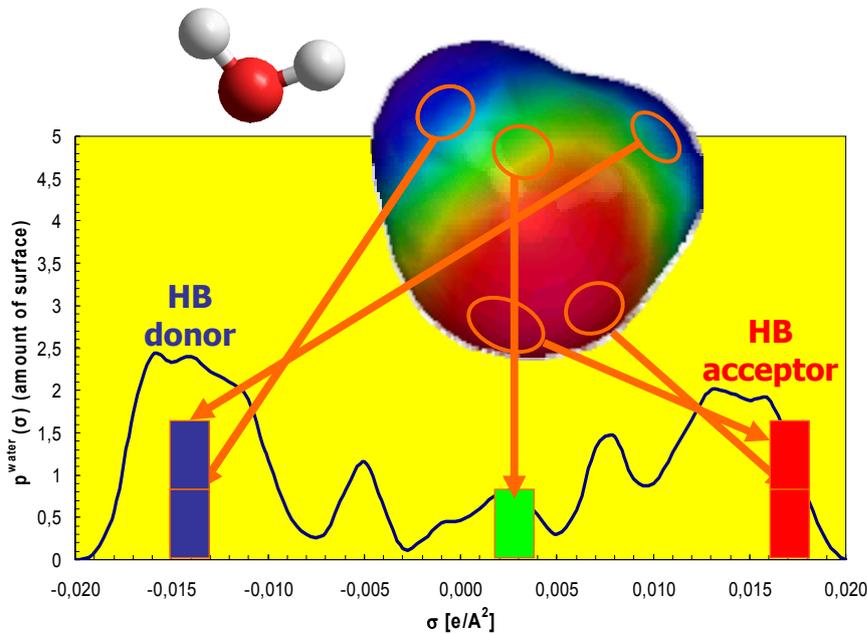


Abb. 71: σ -Profil der reinen Komponente Wasser^[30]

Wasser weist als sehr polares Molekül viele stark positiv und stark negativ geladene Oberflächensegmente auf. Der breite Peak bei ca. $-0,015 \text{ e/Å}^2$ lässt sich auf die sehr polaren Wasserstoffatome, der Peak bei $+0,015 \text{ e/Å}^2$ auf die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zurückführen. Aus dem σ -Profil wird das Vermögen des Wassers, sowohl als Donor als auch als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen zu fungieren deutlich. Weiterhin kann man anhand des σ -Profils den hohen Siedepunkt und die hohe Oberflächenspannung des Wassers erklären. Die asymmetrische Form des σ -Profils deutet auf elektrostatische Wechselwirkungen des Wassers mit sich selber hin.

Das σ -Profil einer Mischung p_s aus verschiedenen Stoffen ist gegeben durch die mit dem Molenbruch gewichtete Summe der σ -Profile der reinen Stoffe p_i .

$$p_s(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i p_i(\sigma) \quad (16)$$

Die σ -Profile der reinen Komponenten Wasser und Ethanol sowie einer 1:1 Mischung dieser beiden Komponenten sind in Abb. 72 dargestellt.

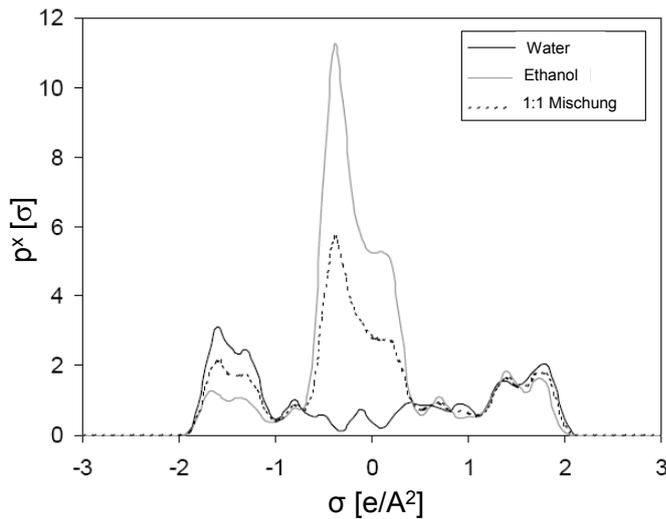


Abb. 72: σ -Profile der reinen Komponenten Wasser und Ethanol sowie einer 1:1 Mischung^[30]

Das chemische Potential eines Segmentes $\mu_s(\sigma)$ mit der Kontaktfläche a_{eff} und der Ladungsdichteverteilung σ bei der Temperatur T ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$\mu_s(\sigma) = -\frac{RT}{a_{\text{eff}}} \ln \left[\int p_s(\sigma') \exp \left(\frac{a_{\text{eff}}}{RT} (\mu_s(\sigma') - E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') - E_{\text{HB}}(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma' \right] \quad (17)$$

Diese Gleichung muss iterativ gelöst werden. Der Übergang von einem Segment auf das Ensemble aller Segmente erfolgt mit Formel 18. Das chemische Potential einer Komponente i in einem System S (Lösungsmittel) kann nun durch Integration von $\mu_s(\sigma)$ berechnet werden.

$$\mu_s^i = \mu_{C,S}^i + \int p^i(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma \quad (18)$$

Der zusätzliche kombinatorische Term $\mu_{C,S}^i$ berücksichtigt entropische Effekte, die aus Unterschieden in Form und Größe der Solvat- und Lösungsmittelmoleküle resultieren.

Nach Formel 19 kann der Aktivitätskoeffizient (γ) des Solvats i im Solvens S berechnet werden:

$$\gamma_s^i = \exp \left\{ \frac{\mu_s^i - \mu_i^i}{RT} \right\} \quad (19)$$

Über den Aktivitätskoeffizienten γ_i und der folgenden Formel 20 kann der Henry-Koeffizient berechnet werden:

$$H_{i,j} = \gamma_i^\infty f_i^{LV} \quad (20)$$

4.3.2.1 Berechnete theoretische Löslichkeitsvorhersagen auf Basis des COSMO-RS-Modells

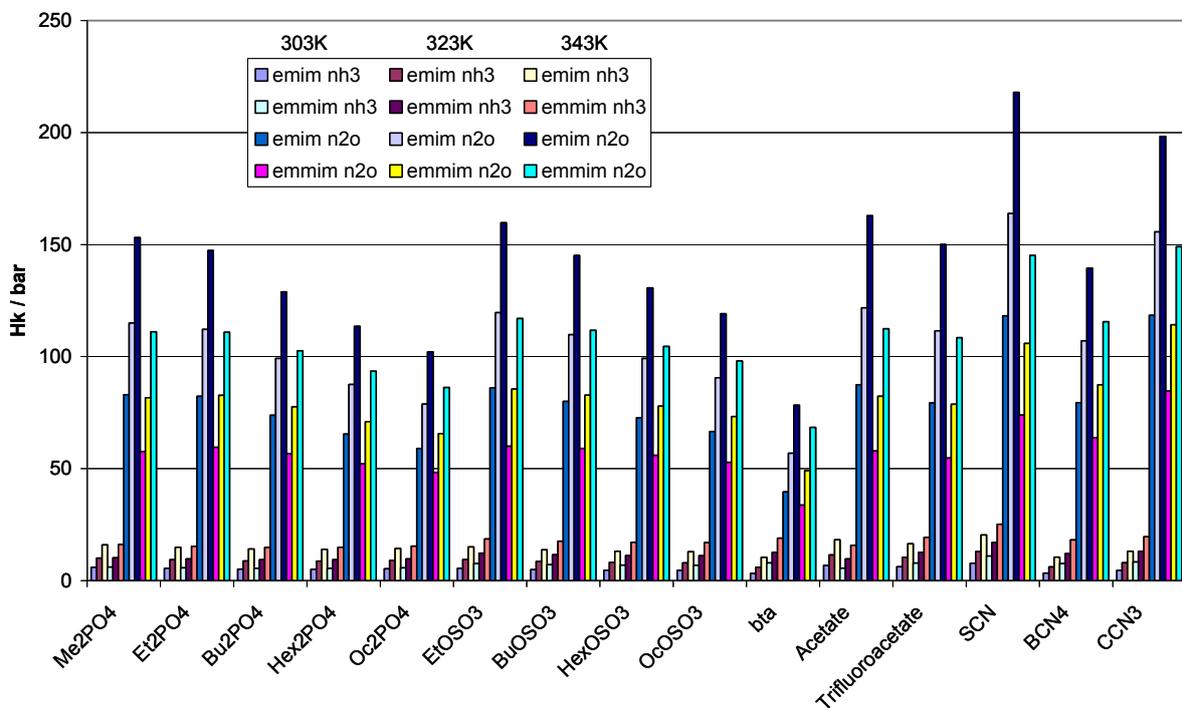


Abb. 73: COSMOtherm-Vorhersage zur theoretischen Löslichkeit der Gase N_2O und NH_3 ausgedrückt durch den Henrykoeffizienten H_k bei Temperaturen von $30^\circ C$, 50° und $70^\circ C$ und verschiedenen IL-Kationen-Anionen-Paarungen

In Abb. 73 sind die Ergebnisse der Berechnung der theoretischen Gaslöslichkeiten über das COSMO-RS-Modell mit Hilfe des Programms COSMOtherm dargestellt. Für die Simulationen wurden die IL-Kationen [EMIM] und [EMMIM] für jeweils 15 verschiedene Anionen bei drei unterschiedlichen Temperaturen verwendet. Dargestellt mit Balken ist bei jedem simulierten Anion von links nach rechts zunächst die Gaslöslichkeit von NH_3 beginnend mit dem [EMIM]-Kation bei drei Temperaturen,

anschließend die Simulationsergebnisse des [EMMIM]-Kation mit NH_3 und danach die Resultate für das Gas N_2O für beide Kationen und den entsprechenden Temperaturen.

Deutlich zu erkennen ist die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte bezüglich der Gaslöslichkeit zwischen NH_3 und N_2O . Hier wurde die deutlich bessere Gaslöslichkeit von Ammoniak in ionischen Flüssigkeiten gut sichtbar von COSMO vorhergesagt. Für NH_3 wurden sogar die absoluten Löslichkeitswerte, ausgedrückt durch den Henrykoeffizienten, gegenüber den Messergebnissen sehr genau wiedergegeben. Hier konnte mit COSMO eine nahezu exakte Vorhersage für die Ammoniaklöslichkeit in den untersuchten ILs und Temperaturen getroffen werden. Etwas anders verhält es sich allerdings bei der Gaslöslichkeitsvorhersage bei N_2O . Hier konnte zwar die Größenordnung und der Löslichkeitstrend teilweise recht gut vorhergesagt werden, allerdings weichen bei den beiden vermessenen ILs [EMIM][TCM] und [EMIM][OAc] die von COSMO berechneten Werte sowohl von den Absolutwerten, als auch vom Trend etwas deutlicher ab. Eine Erklärung für die wesentlich exakteren Vorhersageergebnisse von COSMOtherm für NH_3 , liegt an der hohen Vorhersagegenauigkeit für die COSMO-Berechnungen von unterkritischen Fluiden wie NH_3 ($T_{\text{krit}}=132,4^\circ\text{C}$). Im Gegensatz dazu bereiten überkritische oder nahezu überkritische Fluide, wie in diesem Fall auch N_2O (kritische Temperatur N_2O : $T_{\text{krit}}=36,4^\circ\text{C}$), bei der Berechnung mit Hilfe des COSMO-RS-Modells wesentlich größere Schwierigkeiten. Damit können auch die in Abb. 73 erhaltenen unterschiedlichen Genauigkeiten der Löslichkeitsvorhersagen zwischen NH_3 und N_2O erklärt werden. NO ist bei den untersuchten Temperaturen deutlich im überkritischen Bereich ($T_{\text{krit}}= -93^\circ\text{C}$) und daher lieferte COSMO keine aussagekräftigen Ergebnisse.

Dagegen wurde der negative Effekt auf die Gaslöslichkeit der zusätzlichen Alkylkette im [EMMIM]-Kation bei NH_3 und Tf_2N -Anion gut vorhergesagt, und auch der negative Trend bei Erhöhung der Temperatur wird durch die COSMO-Berechnungen bei beiden Gasen angezeigt. Bei der Betrachtung von Abb. 73 ist darauf zu achten, dass die Löslichkeit eines Gases in ionischer Flüssigkeit mit sinkendem Henrykoeffizienten H_k zunimmt.

Die Vorhersage von Gaslöslichkeiten scheint, allgemein betrachtet, zumindest für bestimmte unterkritische Gase wie NH_3 relativ gut für ein IL-Screening geeignet zu sein. Sowohl zur Trend- als auch zur Absolutwertvorhersage. Dagegen ist die Einsatzfähigkeit bei nahe den kritischen Werten liegenden Gasen teilweise

eingeschränkt, liefert aber dennoch ungefähre Trendvorhersagen in der richtigen Größenordnung.

4.3.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter ILs

Für einige ausgewählte ILs wurden die Viskositäten meist bei Raumtemperatur bestimmt (siehe Tab. 24).

Tab. 24: Viskositäten einiger ausgewählter ionischer Flüssigkeiten

T [K]	Viskosität η in mPa*s					
	[EMIM]					
	TFA	Tf ₂ N	Et ₂ OPO ₃	DCA	SCN	TCM
293		40	457			
298		34	390	18	21	18
303	29	26				
313		21				
333		13				

Die gemessenen Viskositäten unterscheiden sich bei Raumtemperatur zwischen den ionischen Flüssigkeiten kaum voneinander. Bei den untersuchten imidazoliumbasierten ILs handelt es sich um niedrigviskose Substanzen, da beispielsweise das Tf₂N-Anion relativ schwache Bindungen mit dem Imidazolium-Kation eingeht, was auch für die restlichen IL-Anionen in noch deutlicherem Maße gilt. Lediglich die IL [EMIM][Et₂OPO₃] zeigt deutlich höhere Viskositäten, was mit der Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Phosphat-Anion und dem Imidazolium-Kation erklärt werden kann. Allerdings liegen diese dennoch deutlich unterhalb denen zahlreicher anderer ionischer Flüssigkeiten wie beispielsweise den in der Entschwefelung mit ionischen Flüssigkeiten zum Einsatz kommenden Chlormetallatschmelzen z.B. Zinkchlorid- oder Zinnchloridschmelzen. Da die Viskosität einer ionischen Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur abnimmt, wurde meist auf die Viskositätsmessung bei höheren Temperaturen verzichtet, weil das Viskositätskriterium bereits bei Raumtemperatur erfüllt wird.

Alle untersuchten ionischen Flüssigkeiten kommen in Bezug auf die Viskosität für den Einsatz in SILM-Membranen zur Gastrennung in Betracht, da die Viskositäten aufgrund der Porenstruktur der zum Einsatz kommenden Trägermembranen nicht zu hoch sein dürfen, um noch die Einbringung von IL tief in den Porenraum zu ermöglichen. Dies ist für die Effizienz und Funktionsfähigkeit von IL-Membranen bei der Gastrennung, neben dem Gaslöslichkeitsverhalten der IL, ein wichtiges Kriterium für die Auswahl der ionischen Flüssigkeit. Auch die Ethylphosphat-IL weist bei Raumtemperatur noch ausreichend niedrige Viskositäten auf, um für die IL-Beschichtung der Membranen geeignet zu sein.

Die Bestimmung der IL-Dichten bei unterschiedlichen Temperaturen stellt besonders für die Berechnung der IL-Volumina in der Löslichkeitsmessapparatur einen wichtigen Aspekt dar, da nur hierüber eine möglichst exakte Berechnung der Gasstoffmenge, die sich in der ionischen Flüssigkeit bei gegebenen Bedingungen gelöst hat, möglich ist. Daher wurden alle verwendeten ionischen Flüssigkeiten auf ihre Dichteigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen hin untersucht (Tab. 25).

Tab. 25: Dichten der untersuchten ionischen Flüssigkeiten bei Temperaturen von 20°C bis 100°C

IL	Dichte ρ [g/ml]									
	[EMIM][Tf ₂ N]	[EMIM][OAc]	[EMIM][SCN]	[EMIM][TCM]	[EMIM][TFA]	[EMIM][TCB]	[EMIM][DCA]	[EMIM Et ₂ OPO ₃]	[EMMIM][Tf ₂ N]	[BMMIM][Tf ₂ N]
T [K]										
293										1,424
298	1,519	1,108	1,118	1,081	1,288	1,036		1,141	1,491	
303	1,514		1,115	1,077	1,283	1,031	1,110		1,486	1,414
308	1,509						1,100			
313	1,504						1,099		1,477	1,405
323	1,494	1,092	1,103	1,064	1,268	1,017		1,124	1,468	1,396
333									1,457	1,387
343									1,453	1,378
348	1,469	1,076	1,088	1,047	1,249	0,998		1,107		
353										1,369
363		1,066	1,080	1,037	1,237	0,987		1,097		1,360
373	1,443								1,424	

Die Dichteigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden bei Temperaturen von 20°C bis 100°C untersucht. Dabei wurden die ILs [EMIM][TCM] und [EMIM][TCB] als die ILs mit den geringsten Dichten identifiziert. Im Gegensatz dazu zeigen die ILs mit Tf₂N-Anion die höchsten Dichten, wobei die trialkylierten bzw. mit längerer Alkylkette versehenen ILs [EMMIM][Tf₂N] und [BMMIM][Tf₂N] geringere

Dichten aufweisen als das dialkylierte [EMIM] [Tf₂N]. Die höheren Dichten bei ILs mit Tf₂N-Anion lassen sich durch das hohe Molekulargewicht dieser Anionenspezies im Gegensatz zu den anderen untersuchten ionischen Flüssigkeiten erklären. Wohingegen sich die Molekülgröße der Anionen bei allen untersuchten ILs nur wenig voneinander unterscheidet, was daher zu höheren Dichtewerten bei Tf₂N-ILs führt. Für den Einsatz in SILM-Membranen bestehen daher bezüglich der Dichte keine Einschränkungen bei den vorhandenen ionischen Flüssigkeiten.

Tab. 26: Wassergehalt einiger verwendeter ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	Wassergehalt [ppm]
[EMIM][Tf ₂ N]	114,4
[EMIM][SCN]	4343,6
[EMIM][TCM]	3338,4
[EMIM][TFA]	21175,1
[EMIM][TCB]	1817,7
[EMIM][OAc]	auch nach Trocknung > 10.000ppm

Die untersuchten Wassergehalte beziehen sich auf Karl-Fischer-Titrationsmessungen, die vor dem Einsatz der ILs in der Gaslöslichkeitsapparatur gemacht wurden. Eine spezielle Trocknung der ILs außer im Rahmen der IL-Synthese selbst, fand nicht statt. Durch die Evakuierung der Gaslöslichkeitsmesszelle vor Beginn der Messungen kann allerdings von einer gewissen Trocknung der verwendeten ionischen Flüssigkeit ausgegangen werden. Lediglich [EMIM][OAc] wies nach der Synthese einen enormen Wassergehalt von rund 100.000ppm auf, was eine weitere Trocknung durch ein Molekularsieb und Hochvakuumbehandlung von Nöten gemacht hat. Allerdings konnten auch diese Maßnahmen den Wassergehalt nicht unter einen Wert von 10.000ppm senken. Dies liegt wahrscheinlich an dem stark ausgeprägten hygroskopischen Charakter von Acetat-ILs, welche bereits durch Luftfeuchtigkeit deutlich beeinträchtigt werden. Des Weiteren fällt auf, dass die beiden ILs mit den niedrigsten Wassergehalten ([EMIM][Tf₂N] und [EMIM][TCB]) die höchsten Gaslöslichkeiten bei N₂O aufweisen. Dies kann unter anderem mit der relativ geringen N₂O-Löslichkeit in Wasser begründet werden, welche bei diesen beiden ILs durch den geringen Wassergehalt wenig negativ beeinflusst wird. Darüber hinaus spielt natürlich die bereits behandelte

IL-Struktur eine große Rolle bei der Absorptionsfähigkeit bzw. Löslichkeit eines Gases in ionischer Flüssigkeit.

Zusammenfassend hat sich sowohl bei durchgeführten Löslichkeitsmessungen, als auch bei theoretisch berechneten Löslichkeiten durch COSMOtherm gezeigt, dass imidazoliumbasierte ILs mit Tf₂N-Anion sehr gute bzw. die besten Löslichkeitswerte für die untersuchten stickstoffhaltigen Gase gezeigt haben, und damit auch unter Berücksichtigung der einfachen Verfügbarkeit dieser ILs bzw. der geeigneten physikalisch-chemischen Eigenschaften, als sehr gut geeignete IL-Kandidaten für den Einsatz in SILM-Membranen erscheinen.

5 Diskussion und Ausblick

In der ersten Hälfte des Projekts konnten alle wesentlichen Ziele des Projektsplans erreicht werden. Dazu gehörten die Entwicklung stabiler IL-Membranen, die Entwicklung eines funktionierenden Systems zur Gastrennung im Labormaßstab sowie Erkenntnisse über Struktur und Gastrenneigenschaften ionischer Flüssigkeiten. Als besonders wichtig und hilfreich war dabei die enge Verbindung zwischen dem Start-up SepaPro und den universitären Partnern. Nur durch diese Konstellation konnte die für die Umsetzung der Technologie die noch benötigte Grundlagenforschung mit anwendungsorientierter Verfahrensentwicklung kombiniert werden.

Bei Gesprächen mit potentiellen industriellen Partnern konnte festgestellt werden, dass sowohl im Biogas-Sektor ein hoher Bedarf für die Gasaufbereitung besteht (CO_2 , H_2S , NH_3) als auch im Brennstoffzellensektor (PEM-Brennstoffzellen für die Haustechnik) und im Industriesektor (z.B. Erdgas- bzw. Synthesegasaufbereitung für die Fischer-Tropsch-Synthese) ein großes Interesse an neuen Entschwefelungstechnologien besteht. Entsprechende Angebote für den Test von Prototypen liegen SepaPro vor und sollten gegen Ende des Projekts in ersten Feldversuche genutzt werden.

Im Verlauf der Arbeiten ergaben sich unerwartet einige neue Probleme, die das Scale-up der Technologie und den technischen Einsatz erschwerten. Zum Einen zeigte sich beim Bau von Membranmodulen mit größeren Membranflächen, dass die Herstellung von fehlerfreien Flüssigmembranen in größerem Maßstab schwierig ist. Dadurch zeigten die hergestellten Membranmodule eine geringere Leistungsfähigkeit bei der Gastrennung. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei erhöhten Temperaturen u. U. mit einem Verlust der ionischen Flüssigkeit in der Membran zu rechnen ist, auch wenn die Zersetzungstemperatur der ionischen Flüssigkeit noch nicht erreicht ist. Insbesondere kann auch eine Verdunstung der ionischen Flüssigkeit stattfinden, so dass ionische Flüssigkeit in die Umwelt gelangen könnte und die Lebensdauer einer IL-Membran begrenzt wäre. Vor einem technischen Einsatz müssen hierzu weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die hohe Variabilität der IL-Membrantechnologie sowie die Fortschritte bei der Entwicklung von niedrigviskosen ionischen Flüssigkeiten mit verbesserten Löslichkeitseigenschaften für unerwünschte Gasbestandteile führt weiterhin zu einem

großen Interesse an dieser Technologie. Das Scale-up von IL-Membranen ist der Schlüssel und die Voraussetzung für eine erfolgreiche Prozessentwicklung. Aus diesem Grund werden von SepaPro weiterführende Entwicklungsarbeiten durchgeführt, um die das Scale-up als Plattformtechnologie zu beherrschen und dann – je nach Anforderung – die jeweils optimale ionische Flüssigkeit einzusetzen.

6 Literatur

- [1] Peters, T.; Kraume, M., *Chem.-Ing. Techn.* 2005, 77, 473-485.
- [2] Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.): *Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Wiley VCH, 2006.
- [3] www.biogas-netzeinspeisung.at.
- [4] Jie, X.; Cao, Y.; Lin, B.; Yuan, Q., *J. of Appl. Polymer Science* 2004, 91, 1873 - 1880.
- [5] Ballhorn, M.: *Entwicklung von Polymermembranen für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströme*. Dissertation, RWTH Aachen, 2000.
- [6] Hirayama, Y.; Kase, Y.; Tanihara, N.; Sumiyama, Y.; Kusuki, Y.; Haraya, K., *J. of Membrane Science* 1999, 160, 87 - 99.
- [7] Eßer, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A., *Green Chem.* 2004, 6, 316-322.
- [8] Anthony, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F., *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7315-7320.
- [9] Scovazzo, P.; Kieft, J.; Finan, D.A.; Koval, C.; DuBois, D.; Noble, R., *J. Mem. Science* 2004, 238, 57-63.
- [10] Anthony, J.L.: *Gas solubilities in ionic liquids: experimental measurements and applications*. *PhD Thesis*, University of Notre Dame, Indiana 2004.
- [11] Yokozeki, A.; Shiflett, M.B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1605-1610.
- [12] Huang, J.; Riisager, A.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R., *Chem. Commun.* 2006, 4027-4029.
- [13] Branco, L.C.; Crespo, J.G.; Afonso, C.A.M. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3865-3871.

-
- [14] Gan, Q.; Rooney, D.; Xue, Minliang; Thompson, G.; Zou, Y., *J. Mem. Science* 2006, 280, 948-956.
- [15] Baltus, R.E.; Counce, R.M.; Culbertson, B.H.; Luo, H.; DePaoli, D.W.; Dai, S.; Duckworth, D.C., *Separation Science and Technology* 2005, 40, 525-541.
- [16] Camper, D.; Bara, J; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (18), 6279 - 6283.
- [17] W. Urban: Technologien und Kosten der Erzeugung von Erdgassubstituten aus Biomasse – Vorstellung der Ergebnisse der aktuellsten Erhebung. 17. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V., Nürnberg, 17. Januar 2008.
- [18] E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, *Green Chem.*, 2007, 9, 233-242
- [19] S. Himmler, S. Hörmann, R. van Hal, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, *Green Chem.*, 2006, 8, 887-894
- [20] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 954-964
- [21] H. Rodriguez, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* 51, 2006, 6, 2145-2155
- [22] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 6366-6374
- [23] D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 3049-3054
- [24] S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto, *Journal of Membrane Science*, 2008, 314, 1-4
- [25] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, *Applied Energy*, 2007, 84, 1258-1273

-
- [26] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, Z.-B. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2007, Vol. 111, 19, 5058-5061
- [27] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 1605-1610
- [28] A. Klamt, G. Scheuermann, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 1993, 799.
- [29] A. Klamt, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 2224.
- [30] http://www.cosmologic.de/ChemicalEngineering/theory_background.html.
- [31] A. Seeberger, Tiefentschwefelung von Mineralölen und Gasen mit ionischen Flüssigkeiten durch Extraktions- und Membranverfahren. *Dissertation*, Universität Bayreuth, 2009.
- [32] Meyer, C.: *Gasreinigung mit Flüssigkeitsmembranen auf Basis ionischer Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Chem. Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2007.
- [33] J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen, X. Lv, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 4021 – 4026.
- [34] Seeberger, A.; Kern, C.; Uerdingen, M.; Jess, A.: *Gas Separation by Supported Ionic Liquid Membranes*. Tagungsbericht 2007-2, Preprints der DGMK/SCI-Konferenz "Opportunities and Challenges at the Interface between Petrochemistry and Refinery", Hamburg, 207-212, 2007.