

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Karl-Heine-Straße 109/111
04229 Leipzig



Projekt:

Entwicklung anorganischer nanoporöser Membranen für eine
effiziente Wasserstoff- und Biogastrocknung (Hybio-Direct)

Abschlussbericht

Förderung des Vorhabens durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Az: 37192/01

Udo Lubenau,
Dr. Adrian Simon

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Fraunhofer IKTS (Hermsdorf)

Leipzig, den 27.03.2024

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	2
Tabellenverzeichnis	4
1 Einleitung.....	5
2 Hauptteil	7
2.1 Membransynthese im Labormaßstab.....	8
2.1.1 Zeolithmembranen.....	9
2.1.2 Kohlenstoffmembranen.....	12
2.2 Membrancharakterisierung und Mikrocharakterisierung.....	12
2.2.1 Methoden zur Membrancharakterisierung.....	12
2.2.2 Stabilitätstest unter feuchter Atmosphäre	17
2.2.3 Einzelgaspermeanzmessungen	18
2.2.4 Messung mit feuchten Gasen	21
2.3 Skalierung der Membransynthese, Membrancharakterisierung und Mikrocharakterisierung.....	27
2.4 Gas- und Wasserabtrennung im technischen Maßstab.....	36
2.4.1 Aufbau und Anpassung einer Laboranlage	36
2.4.2 Untersuchungen zur H ₂ O-Abtrennung	37
2.4.3 Wirtschaftliche und Wettbewerbliche Betrachtung	39
3 Fazit und Zusammenfassung.....	43
Literaturverzeichnis.....	44

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Emissionsverteilung verschiedener Treibhausgase [3].	5
Abbildung 2: Poröses, keramisches Substrat mit Einkanalrohrgeometrie (a); FEREM Aufnahme des Bruchs vom Substrat (b) und Schematischer Schichtaufbau - Farben sind identisch mit den Abschnitten in der FEREM Aufnahme (c). [5]	8
Abbildung 3: Normierte Ramanspektren der pyrolysierten Precursoren gemessen mit einer Wellenlänge von 488 nm.	8
Abbildung 4: Innenseitig beschichtete Einkanalrohre mit einer Kohlenstoffschicht.	12
Abbildung 5: R&I Schema des Messstandes zur Trennung von Gas/Wasser Gemischen.	13
Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme der CHA-Zeolithe, die unterschiedlich hergestellt wurden.	14
Abbildung 7: FEREM Aufnahmen von CHA Kristallen auf der Oberfläche der Membranen (linke Reihe) und deren Bruchansicht (rechte Reihe). a) Umkristallisationsmethode, b) Seeded and Secondary growth, c) templatfreier Syntheseansatz und d) Synthese mit Templat.	15
Abbildung 8: Röntgendiffraktogramm von ZSM58.	16
Abbildung 9: FEREM Aufnahmen von ZSM58 Membranen.	16
Abbildung 10: Normierte Ramanspektren der pyrolysierten Precursoren vor und nach der hydrothermalen Behandlung gemessen mit einer Wellenlänge von 488 nm. PFA (links) und UPH (rechts).	17
Abbildung 11: Röntgendiffraktogramme von SAPO-34 synthetisiert anhand unterschiedlicher Synthesevorschriften. Links wurde mit DPA und TEAOH als Template gearbeitet. Rechts wurde hingegen mit Morpholine synthetisiert.	17
Abbildung 12: Einzelgasmessungen bei Raumtemperatur von CHA Membranen die unterschiedlich synthetisiert wurden.	18
Abbildung 13: Einzelgasmessungen von ZSM58 Membranen bei Raumtemperatur und 150 °C.	19
Abbildung 14: Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase gemessen bei 150 °C. Graue Punkte repräsentieren die Einzelwerte einer jeden Messung, die blauen die arithmetischen Mittelwerte.	19
Abbildung 15: Einzelgasmessungen an CHA Membranen bei RT und 150 °C. Graue Punkte repräsentieren die Einzelwerte, die blauen den arithmetischen Mittelwert.	20
Abbildung 16: H ₂ O/H ₂ Selektivität in Abhängigkeit vom Transmembrandruck zweier CHA Membranen.	22
Abbildung 17: Molsiebmembranen (v. o. n. u. NaA, Chabasit und SAPO in 105-mm Rohrgeometrie) vom IKTS für Tests am DBI.	23
Abbildung 18: Die Variation des Feeddrucks ergab ein Optimum bei 10 bar.	23
Abbildung 19: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels Chabasit-Membranen.	24
Abbildung 20: Ergebnisse der Gastrocknungsversuche mittels NaA-Membranen.	25
Abbildung 21: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels SAPO-34-Membranen.	25
Abbildung 22: Ergebnisse der Gastrocknung von Methan (links) und Wasserstoff (rechts) mittels Kohlenstoff-membranen.	26
Abbildung 23: Einzelgaspermeanzen der CBM 500 mm bei Raumtemperatur.	27
Abbildung 24: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_1 unter Variation der Messtemperatur.	28
Abbildung 25: Einzelgaspermeanzen der PFA_1 nach oxidierender Nachbehandlung unter Variation der Messtemperatur.	29
Abbildung 26: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_2 und PFA_3 nach regenerierender Nachbehandlung bei Raumtemperatur.	30

Abbildung 27: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_2 und PFA_3 nach regenerierender Nachbehandlung bei 150 °C.	30
Abbildung 28: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Schichtdickencharakterisierung der Kohlenstoffmembranen.	31
Abbildung 29: Ausgewählte Einzelgaspermeationsmessungen an 250 mm langen CHA-Membranen bei 30 °C (durchgezogene Linie) und 150 °C (gestrichelte Linie).	32
Abbildung 30: Röntgendiffraktogramm von Chabasitkristallen.	33
Abbildung 31: REM-Aufnahmen der CHA-Membran: Oberfläche (links) und im Querschnitt (rechts).	33
Abbildung 32: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels hochskalierten Chabasitmembranen (250 mm).	34
Abbildung 33: Ergebnisse und Vergleich der verlängerten Kohlenstoffmembranen PFA_3reg, PFA_1_2.ox und PFA_2reg für die Trennaufgabe H ₂ O/H ₂	34
Abbildung 34: Ergebnisse und Vergleich der verlängerten Kohlenstoffmembranen PFA_3reg, PFA_1_2.ox und PFA_2reg für die Trennaufgabe H ₂ O/CH ₄	35
Abbildung 35: Vergleich der Selektivitäten und Permeatflüsse von 105- und 500-mm-Kohlenstoffmembranen bei den Trennaufgabe H ₂ O/H ₂ (grün) und H ₂ O/CH ₄ (blau).	35
Abbildung 36: Versuchsstand DBI, rechts MFC und der Verdampfer für das Wasser (im Hintergrund) erkennbar.	36
Abbildung 37: Membranprinzip, Zulauf = Feed.	37
Abbildung 38: Behälter mit Molsieb zum Auffangen des durch die Membran getretenen Wassers.	37
Abbildung 39: Die Druckoptimierung zeigt maximale Wasserpermeanzen und damit auch maximale Selektivitäten bei 5 bar. Methan- und Wasserstoffschlupf sind weitgehend druckunabhängig.	38
Abbildung 40: Temperaturoptimierung für die Trennaufgaben H ₂ O/H ₂ (grün, links) und H ₂ O/CH ₄ (blau, rechts). Es ergibt sich in beiden Fällen eine günstigere Selektivität bei 50 °C.	38
Abbildung 41: Variation der Sättigung für die beiden Trennaufgaben H ₂ O/H ₂ (grün, links) und H ₂ O/CH ₄ (blau, rechts). Für die Trocknung von Methan konnte keine Abnahme der Selektivität bei geringer Sättigung gefunden werden.	39

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterschiedliche Ansätze zur Synthese von Si-CHA Membranen.	11
Tabelle 2: Einzelgaspermeanzen der 15 synthetisierten Kohlenstoffmembranen gemessen bei 150 °C	20
Tabelle 3: Einzelgaspermeanzen der synthetisierten CHA Membranen (gemessen bei RT)	21
Tabelle 4: Änderung der Messbedingungen zur Abtrennung von Wasser aus einem Wasser/Wasserstoffgemisch.....	22
Tabelle 5: Parameter der Gastrocknung für die jeweiligen Temperaturen.	24
Tabelle 6: Probenübersicht CBM 500 mm.....	27
Tabelle 7: Übersicht der Messwerte zur Schichtdickencharakterisierung der Kohlenstoffmembranen.....	31
Tabelle 8: Übersicht der Faktoren für die Berechnung der minimalen (min) und maximalen (max) Kosten der aufgeführten CAPEX-Berechnungsfaktoren.....	40
Tabelle 9: Übersicht der benötigten Membrananzahl und deren Kosten für die definierten Technologiegrade der Membranen.	41
Tabelle 10: Übersicht der ermittelten CAPEX-Kosten für eine Membrantrocknung von 1.000m ³ /h Rohbiogas.....	42
Tabelle 11: Übersicht der ermittelten OPEX- und spezifischen Trocknungskosten.	42

1 Einleitung

Die Bundesrepublik Deutschland (BRD) hat sich mit ihrer Klimapolitik zum Ziel gesetzt, die Treibhausgasemissionen drastisch zu reduzieren. Hierbei wird zwischen natürlichen und anthropogenen Treibhausgasen unterschieden. Das Kyoto-Protokoll aus dem Jahre 1997 adressiert insbesondere folgende massiv auf den Treibhauseffekt wirkende natürliche Gase: Kohlenstoffdioxid, Methan, Distickstoffoxid und anthropogene Gase, wie wasserstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, perfluorierte Kohlenwasserstoffe und Schwefelhexafluorid [1].

Die forcierte Reduzierung soll gestaffelt erfolgen. Der erste Schritt besteht darin, die Treibhausgasemission bis zum Jahr 2020 um 40 Prozent, im Vergleich zur Emission aus dem Jahr 1990, zu senken, bis 2030 um 55 Prozent, bis 2040 um 70 Prozent und bis 2050 um 80 – 95 Prozent [2]. Um die Ziele im Jahr 2020 zu erreichen, wurde 2014 ein zusätzliches Aktionsprogramm ins Leben gerufen. Bei Betrachtung der Gesamtreibhausgasemissionen wird sofort klar, dass Kohlenstoffdioxid mit einem Anteil von 88 % sehr stark ins Gewicht fällt. Um die angestrebten Klimaziele zu erreichen, liefert die drastische Senkung der CO₂-Emission einen wesentlichen Beitrag. Aus diesem Grund ist die Nutzung klimaneutraler Energieträger essenziell. Biogas und unter Nutzung regenerativer Energiequellen erzeugter Wasserstoff sind weitestgehend klimaneutral. Im Sinne der Klimapolitik der Bundesrepublik Deutschland stellt die Verwendung von Biogas und auf regenerativem Wege erzeugter Wasserstoff eine zukunftsorientierte und tragfähige Lösung für den Einsatz als Energieträger dar. Neben Biogas sind auch Deponiegase, Schwachgase und Grubengase eine klimafreundlichere Alternative zur Verbrennung fossiler Energieträger, da hierbei deutlich weniger CO₂ (bis zu 50 %) emittiert wird.

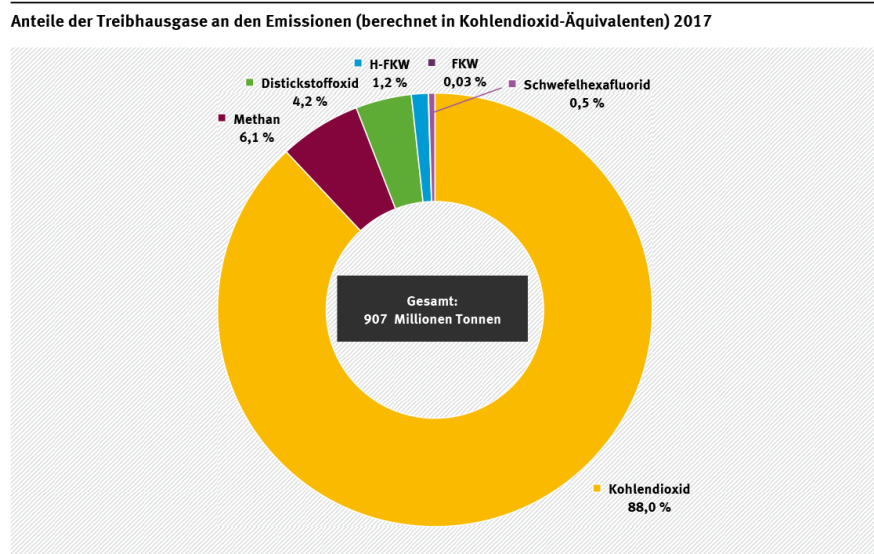


Abbildung 1: Emissionsverteilung verschiedener Treibhausgase [3].

Der Einsatz dieser alternativen grünen Energieträger ist mit unterschiedlichen Restriktionen behaftet. Biomethan bspw. wird aus Biogas erzeugt, muss jedoch vor der eigentlichen Nutzung zahlreiche Aufreinigungsschritte durchlaufen, die zumeist direkt am Ort der Einspeisung erfolgen müssen. Grund für diese dezentralen Lösungen ist hauptsächlich die geringe Energiedichte durch Einsatz von Gülle oder Mist, so dass sich ein Transport wirtschaftlich nicht rechnet und ein höherer Ausnutzungsgrad an Primärenergie realisiert wird. [4]

Eine Trocknung dieser Gase mit geringem Energieaufwand unter Verwendung einer Membran stellt den hier im Projekt vorgestellten Ansatzpunkt dar.

Grundlegende Idee und damit Zielstellung des Projektes ist die Trocknung von Gasen mit nanoporösen, anorganischen Membranen. Die Trocknung soll direkt, das bedeutet ohne Zwischenschaltung eines Absorbens, erfolgen. Bei diesem Verfahren würde das Wasser durch die Nanoporen einer anorganischen, keramischen Membran aus dem Gasstrom gefiltert werden. Die Vorteile dieser Membranen lassen sich zweifelsfrei wie folgt beschreiben: hohe Flussleistung, hohe Druckstabilität und hohe chemische Stabilität. Ergänzend muss die geringe Anfälligkeit für Gasbegleitstoffe z.B. in Biogas erwähnt werden.

Gerade für kleine Volumina ($< 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ Gas) ist die Aufgabe interessant. Je kleiner die Membranfläche, desto geringeren Anteil haben die Membrankosten an den Gesamtkosten der Anlage. Anorganische Membranen sind teurer als Polymermembranen, weisen aber häufig deutlich bessere Trenneigenschaften (hier Selektivität und Stabilität) auf.

Der Fokus liegt dabei im Projektantrag bewusst auf Volumenströme im Bereich von 200 bis $3.000 \text{ m}^3/\text{h}$, da hier ein größeres Anwendungspotenzial gesehen wird:

- Biogas- und Klärgasanlagen haben häufig Größenordnungen von $200 - 500 \text{ m}^3/\text{h}$ Methanbildung, in Erdgasnetze einzuspeisendes Biogas ist zu trocknen
- Elektrolyseanlagen zur Wasserstoff-Erzeugung mit 1 MW erzeugen ca. $200 \text{ m}^3/\text{h}$ Wasserstoff, bei 10 MW rund $1.600 \text{ m}^3/\text{h}$ – jeweils wasserdampfgesättigt.
- Teilströme der Destillation/Absorption existieren, bspw. Brüdengas der TEG-Gastrocknung. Hierbei werden $10 - 50 \text{ m}^3/\text{h}$ nasses Gas einer Verbrennung zugeleitet.

Das Verfahren kann leicht auf verschiedene Gasquellen (Erd- und Biogas-, Vergasungsgase) übertragen werden und soll darüber hinaus auch für die Trocknung von Wasserstoff entwickelt werden.

Der Fokus des Projekts lag zunächst auf der Demonstration der Realisierbarkeit dieser Trennaufgabe mittels Membrantechnik. Dies ist mit dem Arbeitspaket 2.4 verbunden. Es wurden binäre Gemische $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ eingesetzt, um die Selektivitäten der Membranen zu bewerten. Es wurden Grenzwerte bzw. Mindestwerte definiert, die zu erreichen waren.

Nach der Charakterisierung und Auswertung der Membranperformance wurden im weiteren Verlauf des Projektes die Membranen auf größere Länge skaliert. Dabei wurde sich auf den aussichtsreichsten Membrantyp beschränkt. Dieser wurde nach einem erfolgreichen Proof-of-Concept und erfolgreicher Skalierung einer Laboranlage unter realitätsnahen Versuchsbedingungen untersucht und evaluiert.

2 Hauptteil

Die folgenden Unterkapitel gliedern sich entsprechend der einzelnen Arbeitspakete. Für das Vorhaben gab es folgende inhaltliche Schwerpunkte:

AP 1: Membransynthese im Labormaßstab

Das Arbeitspaket unterteilt sich in zwei Unterarbeitspakete. Ziel von AP1.1 war es, geeignete Kandidaten der zu synthetisierenden Materialsysteme zu identifizieren. Ins Blickfeld wurden hierbei die Zeolithe gerückt, welche kleine Poren- bzw. Käfiggrößen aufweisen, namentlich **CHA** (Porengröße 0.38 nm) und **DD3R** (0.36 nm x 0.44 nm). Neben Zeolithen sollten für die Anwendung auch **Kohlenstoffmembranen** als aussichtsreiche Kandidaten für die angestrebte Trennaufgabe erprobt. Im Rahmen von AP1.2 wurden erste Membranen auf keramischen Trägern als Schicht aufgebracht.

AP 2: Membrancharakterisierung und Mikrocharakterisierung

AP2.1 ging einher mit den Entwicklungen aus AP1. An den Pulvermaterialien wurden morphologische und strukturelle Untersuchungen durchgeführt. Im AP2.2 wurden zunächst Pulvermaterialien, später auch Membranschichten, unter hydrothermalen Bedingungen ausgelagert, was dem Ziel zur Stabilitätsüberprüfung diente. Die Membranen aus AP1 und AP2 werden mittels Einzelgasmessungen charakterisiert. Aus den Messungen wurden Qualitätsindikatoren abgeleitet.

Mit diesem Arbeitspaket war der **Meilenstein M1** (Abbruchkriterium) verknüpft:

Herstellung von jeweils drei Prototypen vergleichbarer Permeabilität und Selektivität von Kohlenstoff- und Molsiebmembranen. Nachweis der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Membranen. Nachweis der Selektivitäten $H_2O/CH_4 > 75$ und $H_2O/H_2 > 50$ für mindestens eine der beiden Membranen

AP 3: Skalierung der Membransynthese

AP3 beinhaltete die Skalierung der Membransynthese. Insbesondere bei den auf Kohlenstoff basierten Materialsystemen sollte das für die Erfüllung der Trennaufgabe am aussichtsreichste System auf Einkanalrohren mit einer Länge von bis zu 500 mm skaliert werden (AP3.1). Die aussichtsreichste Zeolithmembran wurde auf eine Länge von 250 mm skaliert.

AP 4: Membrancharakterisierung und Membranmikrocharakterisierung

AP4.1 beinhaltete Untersuchungen zur Mikrostruktur der Membranen. Hierbei handelte es sich um Phasengehalt und Morphologie der synthetisierten Membranen. AP4.2 und AP4.3 beinhalteten Untersuchungen zu den Trenneigenschaften der Membranen. Neben der Beaufschlagung der Membranen mit Einzelgasen erfolgten Trennversuche zur H_2O/H_2 und H_2O/CH_4 Trennung. Ein wichtiger Bestandteil des AP4 war das AP4.4., in welchem die Reproduzierbarkeit und die Stabilität der Syntheserouten untersucht wurde.

AP 5: Gas- und Wasserabtrennung im technischen Maßstab

Die Kohlenstoff- und Zeolithmembranen wurden unter Labor- und Betriebsbedingungen getestet. In AP5.1 wurden vorhandene Laboranlagen an die Aufgabenstellung des Projektes angepasst (Einbau einer Wasserdosierung und Methodenentwicklung für die Wassergehaltsmessungen in Permeat und Retentat). Bei den Untersuchungen wurden analog AP 3 an den Membranen Druck und Temperatur sowie im Gas die Zusammensetzung variiert. In AP5.4 wurde von der Biogas-Matrix (Methan + etwas CO_2) auf Wasserstoff übergegangen. Schwerpunkt war hier die Bewertung des H_2 -Verhaltens an den Membranen bei Anwesenheit hoher Wasserkonzentrationen.

2.1 Membransynthese im Labormaßstab

Das Arbeitspaket unterteilte sich in zwei Unterarbeitspakete. Ziel von AP1.1 war es, geeignete Kandidaten der zu synthetisierenden Materialsysteme zu identifizieren. Aussichtsreiche Materialien waren, aufgrund der Porengröße, Zeolithe der Strukturtypen **CHA** und **DD3R**. Außerdem waren **Kohlenstoffmembranen** mit Poren im Nanometerbereich von Interesse. Hierbei spielte der verwendete Precursor eine entscheidende Rolle, da dieser die Struktur der ausgestalteten Membranschicht wesentlich beeinflusst.

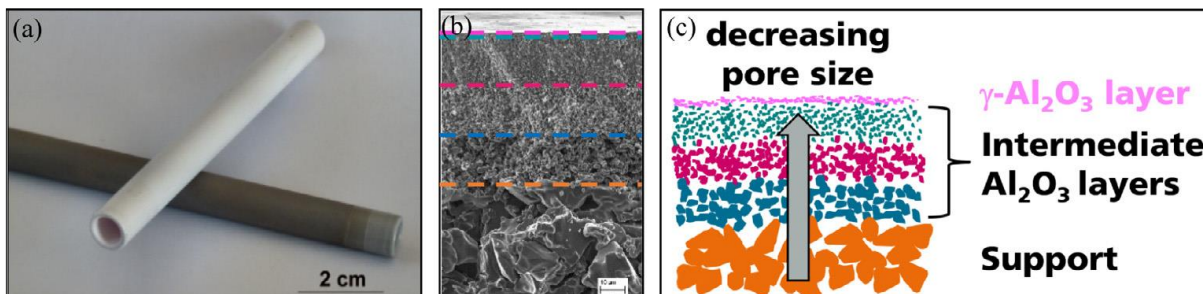


Abbildung 2: Poröses, keramisches Substrat mit Einkanalrohrgeometrie (a); FEREM Aufnahme des Bruchs vom Substrat (b) und Schematischer Schichtaufbau - Farben sind identisch mit den Abschnitten in der FEREM Aufnahme (c). [5]

Für die Kohlenstoffmembranen wurden zwei Precursoren verwendet. Einerseits ein ungesättigtes Polyesterharz (UPH) und andererseits ein Polyfurfurylalkohol (PFA). Die Synthese dieser Precursoren erfolgte nach den am IKTS vorhandenen Vorschriften. Für die Charakterisierung wurde ein Teil dieses Precursors ausgegossen und pyrolysiert. Die Pyrolyse erfolgte bei 670 °C unter inerten Bedingungen. Das Endprodukt war eine schwarze Folie, die sich vom Brennhilfsmittel separieren ließ. Nach Aufmahlen der Pyrolyseprodukte wurden diese zusammen mit den Zeolithpulvern charakterisiert. Da es sich um Material mit turbostratischer Struktur handelt, sind die Unterschiede mittels Röntgendiffraktometrie nicht erfassbar. Eine

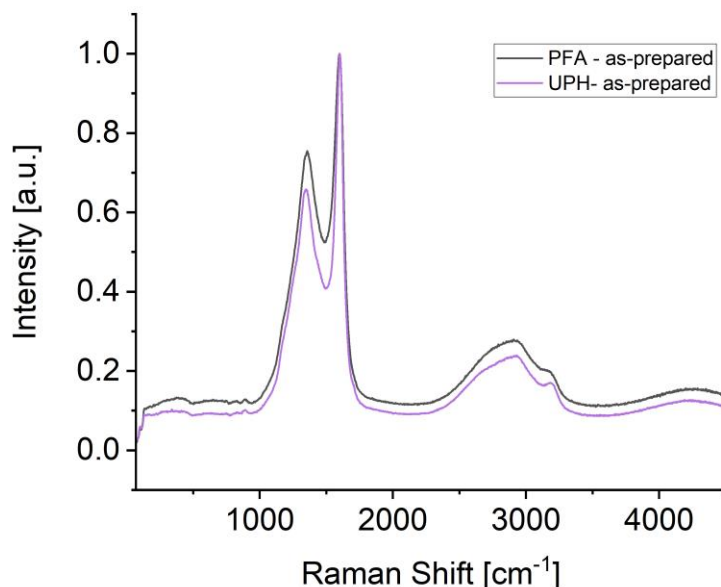


Abbildung 3: Normierte Ramanspektren der pyrolysierten Precursoren gemessen mit einer Wellenlänge von 488 nm.

kohlenstoffsensitive Analytik ist dabei die Ramanspektroskopie. Beide Precursoren wurden nach ihrer Pyrolyse hiermit untersucht (Abbildung 3). Die Spektren haben die für Kohlenstoff charakteristischen Banden. Die Bande bei ca. 1590 cm⁻¹ wird als G-Bande bezeichnet und

repräsentiert sp^2 hybridisierte Strukturen. Die D-Bande bei ca. 1360 cm^{-1} sp^3 hybridisierte Strukturen. Da die integrale Fläche der D-Bande beim PFA Precursor größer ist, sind hier demnach mehr sp^3 hybridisierte Strukturen vorhanden, oder aber auch mehr „Defekte“.

Für die **Membransynthesen** im Labormaßstab wurden innenbeschichtete, asymmetrisch poröse Einkanalrohre verwendet mit einer Länge von 105 mm, einem inneren Durchmesser von 7 mm und einem äußeren Durchmesser von 10 mm.

Für die Synthese der Kohlenstoffmembranen wurden die Substrate so wie in Abbildung 2 verwendet. Für die Zeolithmembranen hingegen wurden Substrate mit einer Endsicht gewählt, die eine größere Porengröße aufweist.

2.1.1 Zeolithmembranen

Die Synthese von Zeolithmembranen basiert auf einem hydrothermalen Prozess. Hierbei werden Zeolithkeime definierter Größenverteilung auf die Innenseite der keramischen Substrate aufgebracht. Diese bekeimten Substrate werden danach einer Hydrothermalsynthese unterzogen, die im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 180 °C abläuft bei variabler Synthesedauer. Als „Qualitätsindikator“ für die Zeolithschichten werden Differenzdruckmessungen angewendet. Wenn die Zeolithschichten keinen Fluss aufweisen, sind diese dicht und werden in einem Folgeschritt kalziniert. Die Kalzinierung ist erforderlich, um die Template, die organischen strukturdirigierenden Substanzen, aus den Zeolithporen zu entfernen. Dadurch werden Zeolithkäfige für Substanzen permeabel. Membranen, die bei der Differenzdruckmessung einen Fluss aufweisen, werden einer Folgesynthese unterzogen, solange bis sie schließlich dicht sind. In Abhängigkeit vom Strukturtyp kann die Anzahl der Synthese variieren.

Für die Synthese von CHA und DD3R Zeolithen wurden nach ausführlichen Literaturstudien unterschiedliche Synthesewege realisiert. Insbesondere vom CHA-Typ existieren sowohl der reine Si-Al Typ, welcher Fokus dieser Arbeit ist, und auch der Si-Al-P Typ (SAPO-34). Dieser wurde vergleichend mit in die Untersuchungen aufgenommen.

- a) Die Synthese von Low Si-CHA erfolgte mittels Seeded Secondary Growth Methode. Hierbei wurden neben deionisiertem Wasser, KOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und eine Si-Quelle verwendet. Zum Teil wurden aus den vorangegangenen Synthesen noch Zeolithkristalle hinzugefügt. Die Zusammensetzung betrug Si : 0.1 Al : 0.2 KOH : 20 H_2O . Das homogene Synthesegel wurde in einen Autoklaven überführt und die Membranen im Autoklaven appliziert. Die Synthese wurde bei 150 °C und 24 h ausgeführt.
- b) Synthese von CHA via Interzeolite transformation
Grundidee dieser Syntheseroute besteht in der Umkristallisation einer bestehenden Zeolithstruktur (hier Faujasit) in die CHA Struktur. Basierend auf einer hydrothermalen Synthese, ausgeführt bei 160 °C für 18 h sollte sich die Struktur umordnen.
- c) Synthese von templatefreien High Si-CHA
Für diese Art der Synthese wurden Lduox AS40 als Si-Quelle eingesetzt, NaAlO_2 , NaOH, KOH, H_2O . Eine Precursorlösung mit Si: Al: Na: K: H_2O und molaren Verhältnissen von 1: 0.01: 0.7: 0.2: 100 wurde eingesetzt. Die Hydrothermalsynthese wurde bei 175 °C für 24 h ausgeführt.

- d) Synthese mit eingebundenen Sr low Si-CHA
In diesem Ansatz wurde Strontium mit in die Synthese eingebunden. Die molare Zusammensetzung beträgt: SiO_2 : 0.4 Al_2O_3 : 0.39 KOH : 0.08 SrO_2 : 65 H_2O . Ausgeführt wurde die Synthese bei 150 °C für 20 h.
- e) Synthese unter Einsatz von Fluor für low Si-CHA
Der Ansatz beruht darauf, dass das Templat weggelassen werden kann. Die Arbeit mit fluorhaltigen Substanzen ist nicht trivial und bedarf einer besonderen Handlungsstrategie. Die Hydrothermalsynthese wurde bei 160 °C für 96 h ausgeführt.
- f) Templatbasierte Synthese von high Si-CHA
Hier wurde ein spezielles Template verwendet, welches für die Ausbildung der CHA-Struktur verantwortlich ist. Die Synthese erfolgte bei 160 °C für 24 h.

Eine Zusammenfassung der Synthesebedingungen für die CHA liefert folgende Tabelle 1.

Alternativ wurden zum CHA Zeolithen noch Synthesen zur DD3R Struktur vom Typ ZSM58 durchgeführt. Hier wurde sich auf eine Synthesevorschrift gestützt, welche die molare Zusammensetzung 0.1 KOH: 0.00 Al: 0.1 MTI: 1 SiO_2 : 52 H_2O aufweist. Die Hydrothermalsynthese wurde bei 150 °C für 48 h gefahren.

Als Alternativmembranmaterial wurde der NaA verwendet. Die Entwicklung der Synthese ist nicht Schwerpunkt des Projektes, fand jedoch eingehende Betrachtung. Hierfür wurden Na-Quelle und Wasser zu einer Syntheselösung vermengt. Diese Lösung wurde in einen Autoklaven eingefüllt, keramische Träger als Substratmaterial hinzugegeben und unter definierten Bedingungen ($T = 120\text{ °C}$) für mehrere Stunden unter hydrothermalen Bedingungen ausgesetzt. Anschließend wurden die Träger mit sich darauf befindlicher NaA Schicht getrocknet und charakterisiert.

Tabelle 1: Unterschiedliche Ansätze zur Synthese von Si-CHA Membranen.

App.	Molare Zusammensetzung des Synthesegels									Synthesebedingungen				Si/Al
	Si	Al	Na	K	H ₂ O	TMA ₄ O ₄ OH	F	Sr	Seed	Ion Ex.	Calc.	T [°C]	t [h]	
Template Free	1	0.02	0.7	0.18	100	-	-	-	Y	N	N	175	24	50
<u>Interzeolite</u>	1	0.04	0.2	-	100	-	-	-	Y/N	N	N	160	18	25
Templated	1	0.05	0.2	-	80	0.1	-	-	Y	Y/N	Y	160	96	20
<u>Seeded</u>	1	0.4	-	0.78	40	-	-	-	Y	N	N	150	24	2.5
Sr Incorporated	1	0.4	-	0.39	65	-	-	0.08	Y	N	N	150	20	2.5
Fluoride Media	1	0.4	-	0.78	35	-	0.3	-	Y/N	Y	N	160	96	2.5

2.1.2 Kohlenstoffmembranen

Die Herstellung von Kohlenstoffmembranen gliedert sich in verschiedene Prozessschritte. Beginnend bei der Precursorsynthese werden im Anschluss die Substrate mit



Abbildung 4: Innenseitig beschichtete Einkanalrohre mit einer Kohlenstoffschicht.

Einkanalrohrgeometrie in einem Dip Coating Prozess auf der Innenseite beschichtet. Nach der Beschichtung werden die Substrate getrocknet und einem thermischen Prozessschritt unterzogen (Vernetzung), wo sich bereits etwaige Polymerstrukturen ausbilden. Daran gliedert sich der Pyrolyseschritt an. In diesem Prozessschritt werden die Substrate in inerter Atmosphäre thermisch behandelt. Der organische Polymer wird zu Kohlenstoff umgesetzt. Es bildet sich eine sehr dünne, schwarze Schicht auf der Innenseite dieser Einkanalrohre (Abbildung 4). Diese Schicht ist verantwortlich für die Trennung und hat eine durchschnittliche Schichtdicke zwischen 200 nm und 1000 nm. Die Schichtdicke ist dabei abhängig von bspw. dem verwendeten Precursor, der eingestellten Viskosität und aber auch von den Prozessparametern während Beschichtung sowie der Pyrolyse.

Die Kohlenstoffmembranen werden weiterführend mittels Einzelgaspermeanzen charakterisiert. Aus diesem sehr schnellen Verfahren lassen sich erste Erkenntnisse über die Membranqualität erlangen.

2.2 Membrancharakterisierung und Mikrocharakterisierung

Für die Mikrocharakterisierung der hergestellten Zeolithe und Kohlenstoffspezies wurden spektroskopische Verfahren, mikroskopische Verfahren und aber auch die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet.

2.2.1 Methoden zur Membrancharakterisierung

Die Membrancharakterisierung erfolgte mittels Einzelgaspermeationsmessungen und weiterführend mit einem Messstand, der eine definierte Beladung von Gasströmen mit Feuchtigkeit erlaubt. Die Einzelgaspermeationsmessung erfolgt anhand einer indirekten Messmethodik, der Druckanstiegsmethode. Hierbei wird die Membran in ein dafür vorgesehenes Modul eingebaut. Für den Messbetrieb wird die Retentatseite des Moduls verschlossen (Dead-End-Betrieb). Dadurch kann das feedseitig aufgegebenes Gas nur auf die Permeatseite strömen, wo der Druck ca. 0,05 mbara beträgt. Dann strömen unterschiedliche Gase feedseitig in das Membranmodul mit einem Druck von 1 bara. Der Druckanstieg als Funktion der Zeit wird auf der Permeatseite detektiert. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich unter Einbeziehung der geometrischen Membrandaten die Permeanz für jedes Gas berechnen. Für die Membrancharakterisierung können unterschiedliche Gase verwendet werden (He, H₂, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀, C₄H₈ und SF₆).

Für die Messung mit Gasen und definierter Beladung mit Feuchtigkeit ergibt sich ein komplexerer Aufbau. Ein Fließschema der Anlage ist in folgender Abbildung dargestellt.

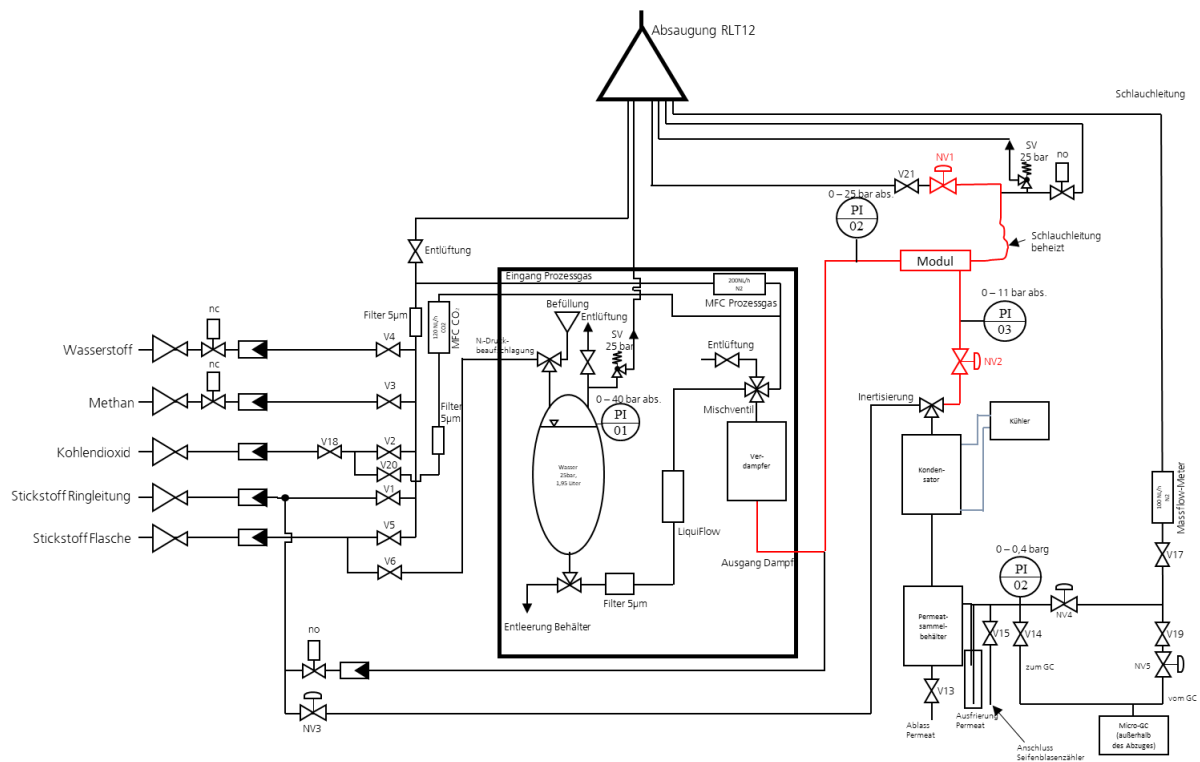


Abbildung 5: R&I Schema des Messstandes zur Trennung von Gas/Wasser Gemischen.

Herzstück der Anlage ist eine Verdampfereinheit. Diese Verdampfereinheit ist in der Lage verschiedene Gase (bspw. H_2 , CH_4 , CO_2) mit unterschiedlichen Anteilen an Flüssigphase zu beladen. Über ein beheiztes Rohrsystem (Vermeidung von Kondensationseffekten) wird das mit Flüssigphase beladene Gas zum Modul geleitet und trifft auf die Membran. Drücke sind retentat- und permeatseitig bis 15 bar einstellbar. Permeatseitig wird die Flüssigphase auskondensiert und die verbleibende Gasphase mittels Micro-GC analysiert. Anhand der Konzentration im Permeat und im Feed lassen sich membranspezifische Parameter berechnen.

Charakterisierung der CHA Membranen

Bei der Membransynthese entsteht stets eine kleine Menge an Pulvermaterial. Dieses wurde auf Phasenreinheit untersucht und somit Rückschlüsse auf die Zeolithschichten gezogen. Die Zeolithpulver wurden mittels XRD charakterisiert. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit den Diffraktogrammen der IZA (International Zeolite Association) verglichen.

In Abbildung 6 sind repräsentative Analyseergebnisse dargestellt. Es zeigen sich im Wesentlichen die gleichen Reflexe und Reflexlagen, was auf Phasenreinheit des Chabasit hindeutet. Unterschiede ergeben sich in der Reflexbreite, -intensität und im Untergrund. Genaue Ursachen hierfür sind schwierig zu extrahieren, aber es könnte an Microstrain, Kristallitgröße, unreaktiertem Synthesegel oder an dem Kristallinitätsgrad liegen. Insbesondere bei der Synthese unter Einsatz von Fluor zeigt sich ein Untergrund, der auf amorphe Strukturen hindeutet.

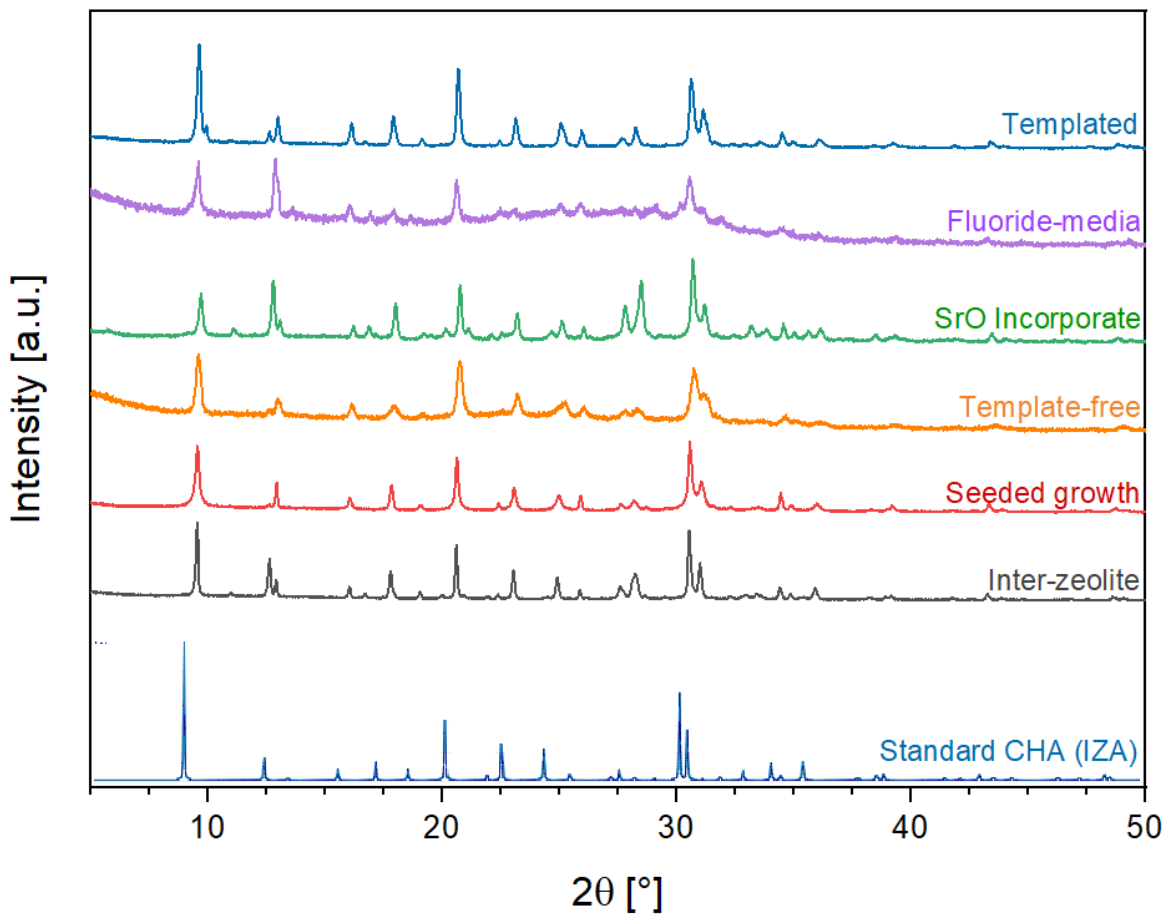


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme der CHA-Zeolithe, die unterschiedlich hergestellt wurden.

Basierend auf den XRD-Ergebnissen wurden ausgewählte Membranen und Pulver mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

In den Methoden a-c lassen sich longitudinal und transversal verlaufende Risse erkennen. Darüber hinaus lassen sich zum Teil Löcher erkennen, die sich negativ auf die Membranperformance auswirken. Im Vergleich dazu zeigt sich in Abbildung 7d eine homogene Oberfläche und Membranschicht.

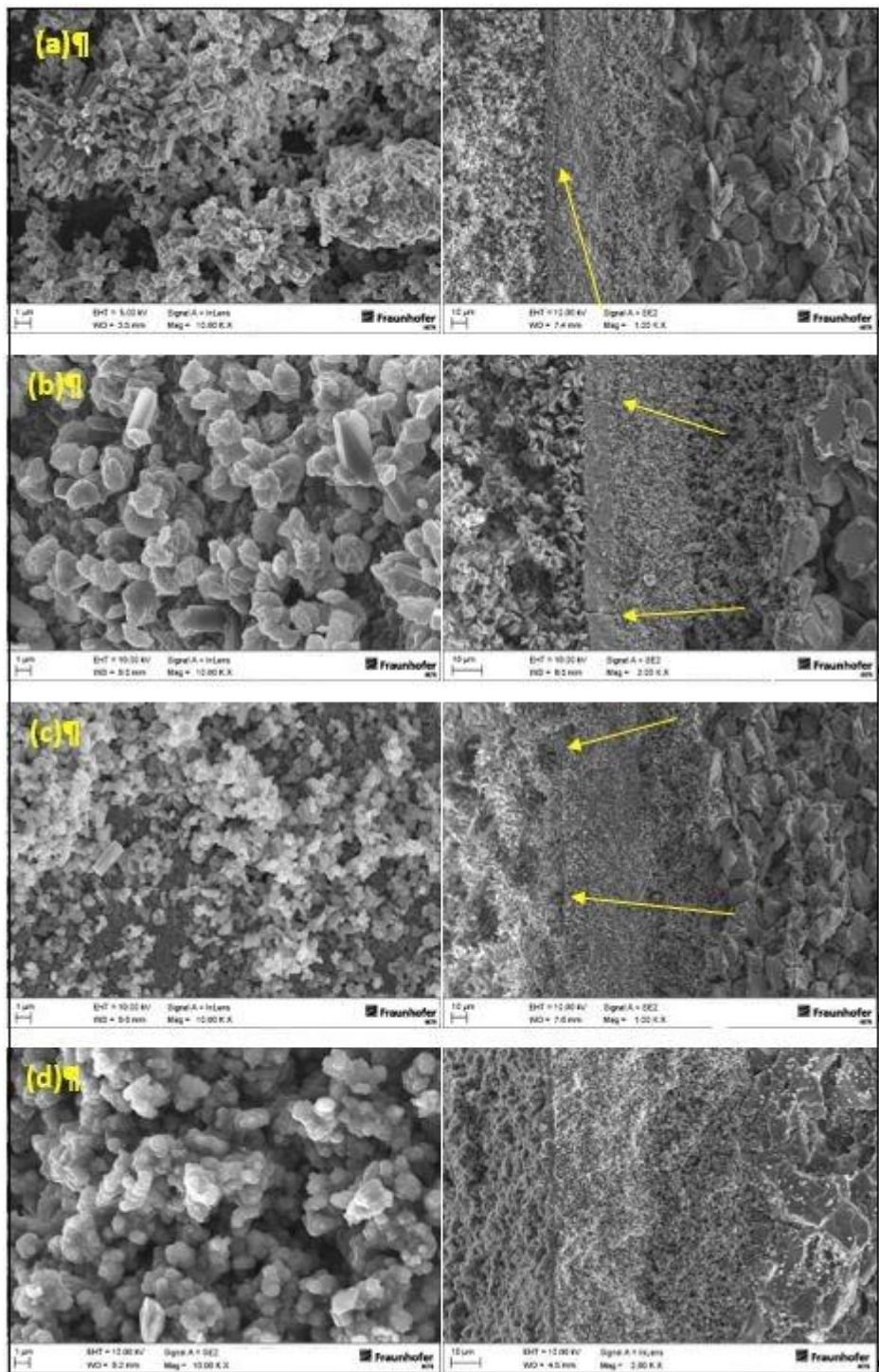


Abbildung 7: FERM Aufnahmen von CHA Kristallen auf der Oberfläche der Membranen (linke Reihe) und deren Bruchansicht (rechte Reihe). a) Umkristallisationsmethode, b) Seeded and Secondary growth, c) templatfreier Syntheseansatz und d) Synthese mit Templat.

Die ZSM58 Pulver wurden ebenfalls mit XRD charakterisiert. Aus den Diffraktogrammen in Abbildung 8 lässt sich erkennen, dass die Zeolithphase mit hoher Kristallinität synthetisiert wurde.

Weiterführende Untersuchungen wurden mittels Elektronenmikroskopie getätigt (Abbildung 9: FERM Aufnahmen von ZSM58 Membranen.). Aus den REM Aufnahmen lassen sich Schichtdicken von wenigen Mikrometern erkennen. Die Oberfläche weist zum Teil Risse auf, die sich ebenfalls negativ auf die Membranperformance auswirken. Darüber hinaus lassen

sich Ablagerungen auf den Oberflächen erkennen, die zum Teil in die Oberfläche eingewachsen sind.

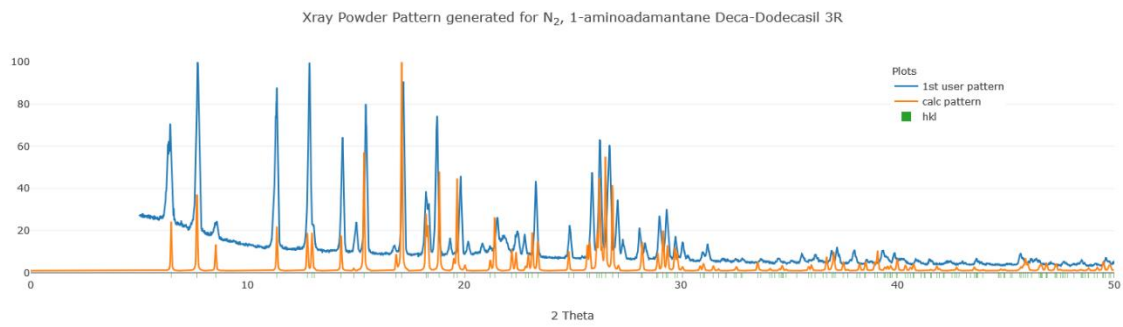


Abbildung 8: Röntgendiffraktogramm von ZSM58.

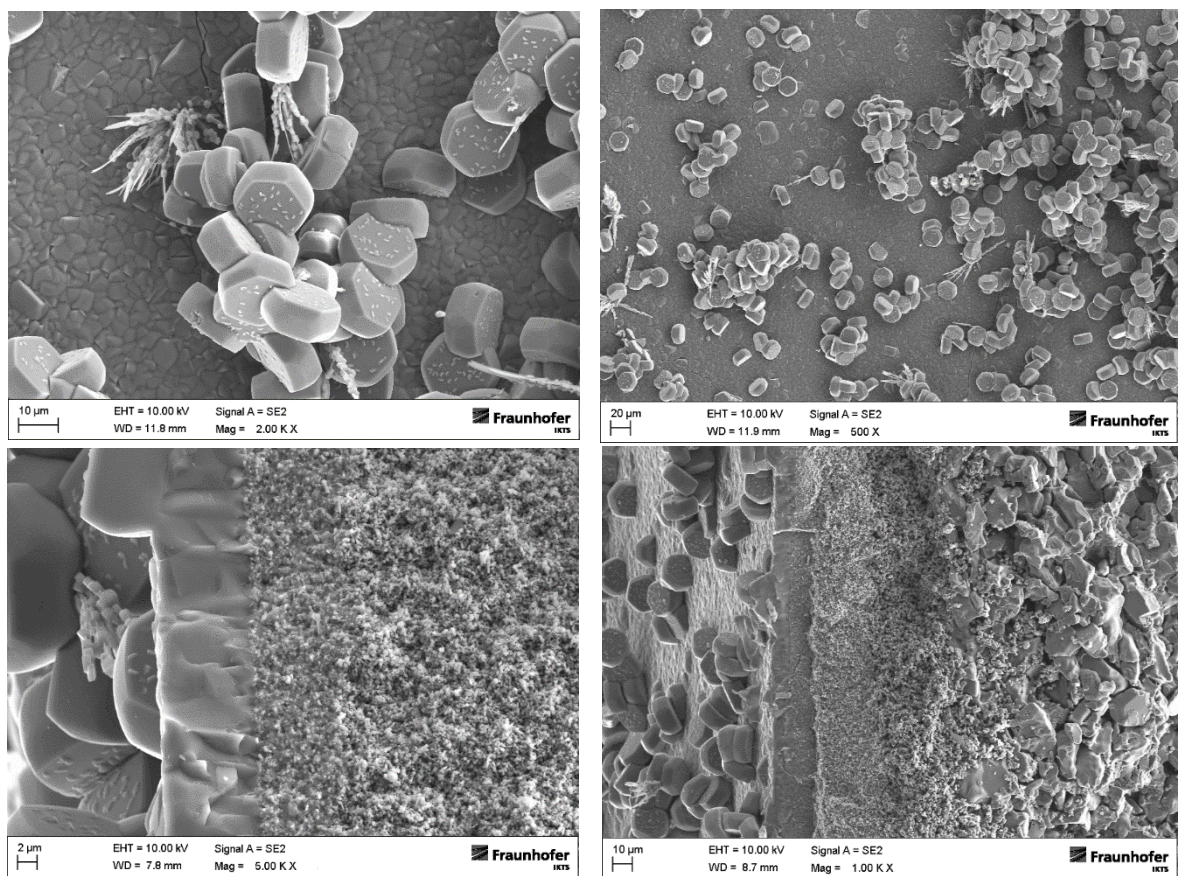


Abbildung 9: FEREM Aufnahmen von ZSM58 Membranen.

2.2.2 Stabilitätstest unter feuchter Atmosphäre

Die Stabilitätstests der avisierten Membranmaterialien sind entscheidend für eine spätere Anwendung. Membrananwendungen unter feuchter Atmosphäre, bei höheren Drücken und erhöhten Temperaturen können sehr schnell zu hydrothermalen Bedingungen führen. Für diese Untersuchungen wurden die Kohlenstoffmaterialien als Ausgussmaterial verwendet. Für die Zeolithproben wurde sich auf SAPO-34 beschränkt.

Das Pulvermaterial wurde nach der Präparation charakterisiert. Danach wurden die Materialien in einem Autoklav für jeweils 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert (50 °C, 100 °C und 150 °C).

Wie bereits erwähnt, wurde für die Kohlenstoffmaterialien die Ramanspektroskopie verwendet. Die Unterschiede zwischen beiden Precursoren wurden bereits in Abbildung 3 dargestellt.

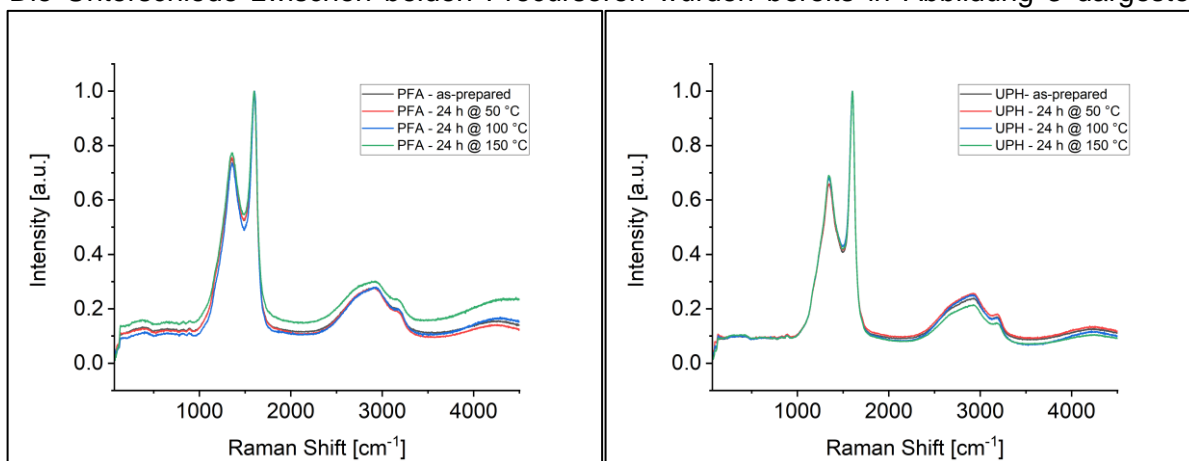


Abbildung 10: Normierte Ramanspektren der pyrolysierten Precursoren vor und nach der hydrothermalen Behandlung gemessen mit einer Wellenlänge von 488 nm. PFA (links) und UPH (rechts).

Interessanterweise konnten bei beiden Kohlenstoffmaterialien keine signifikanten Unterschiede vor und nach der hydrothermalen Behandlung nachgewiesen werden. Es ist anhand der experimentellen Befunde davon auszugehen, dass die Kohlenstoffmaterialien unter den getesteten Bedingungen stabil sind.

Bei den Zeolithen wurde vom CHA Typ SAPO-34 verwendet. In der Literatur finden sich unterschiedliche Hinweise zur hydrothermalen Stabilität. Aus diesem Grund wurde SAPO-34 auf Basis zwei unterschiedlicher Rezepte mit unterschiedlichen Templaten synthetisiert.

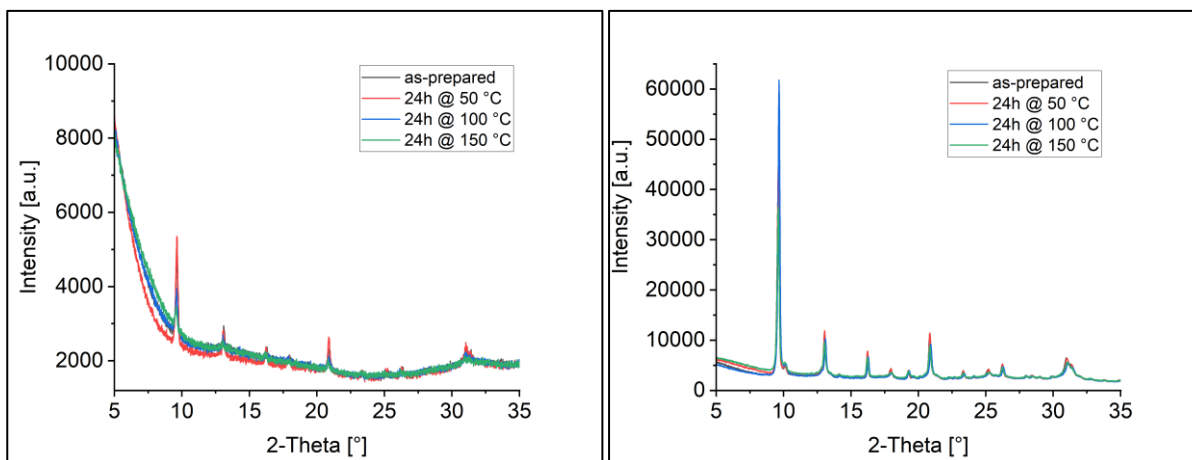


Abbildung 11: Röntgendiffraktogramme von SAPO-34 synthetisiert anhand unterschiedlicher Synthesevorschriften. Links wurde mit DPA und TEOH als Template gearbeitet. Rechts wurde hingegen mit Morpholine synthetisiert.

Beiden Syntheserouten gemein ist die Reinphasigkeit der Zeolithphase. Die Kristallinität ist unterschiedlich stark ausgeprägt, was sich in der Gestalt der Röntgenreflexe widerspiegelt. In Hinblick auf die Stabilität der Zeolithe, synthetisiert mit DPA und TEAOH, lässt sich erkennen, dass die Reflexintensität mit zunehmender Behandlungsdauer abnimmt, was auf eine Degradation hindeutet. Anders hingegen sehen die Röntgendiffraktogramme beim Morpholine basierten Ansatz aus. In Abhängigkeit der Behandlungsdauer lassen sich keine Unterschiede nachweisen, was auf eine hydrothermale Stabilität hindeutet.

Schlussfolgernd lässt sich konstatieren, dass die hydrothermale Stabilität von der Art der Herstellung und damit vom Einsatz des Templates abhängig ist.

2.2.3 Einzelgaspermeanzmessungen

Die CHA Membranen wurden mittels Einzelgasmessungen charakterisiert. Es zeigen sich unterschiedliche Größenordnungen für die einzelnen Permeanzen.

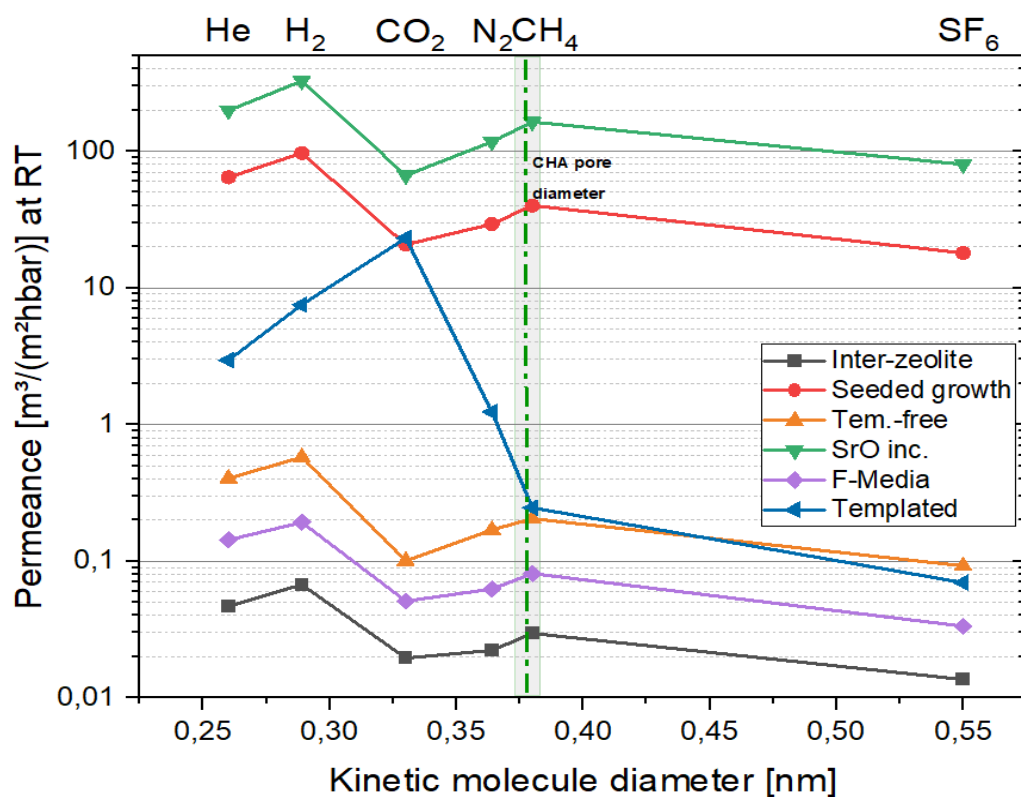


Abbildung 12: Einzelgasmessungen bei Raumtemperatur von CHA Membranen die unterschiedlich synthetisiert wurden.

In Abbildung 12 sind die Permeanzen der unterschiedlichen Gase in Abhängigkeit ihres kinetischen Moleküldurchmessers aufgetragen. Auffällig hierbei ist die Beobachtung, dass die Membranen, welche mit Templat synthetisiert wurden, als einziges ein selektives Verhalten zeigen (blaue Kurve).

Für ZSM58 wurden ebenfalls Membranen hergestellt und vermessen (Abbildung 13). Es zeigt sich ein Permeanzbereich über mehrere Größenordnungen hinweg. Auffällig ist dabei, dass sich keine nennenswerten Selektivitäten einstellen, wodurch sich der Optimierungsbedarf bei der Synthese darstellt.

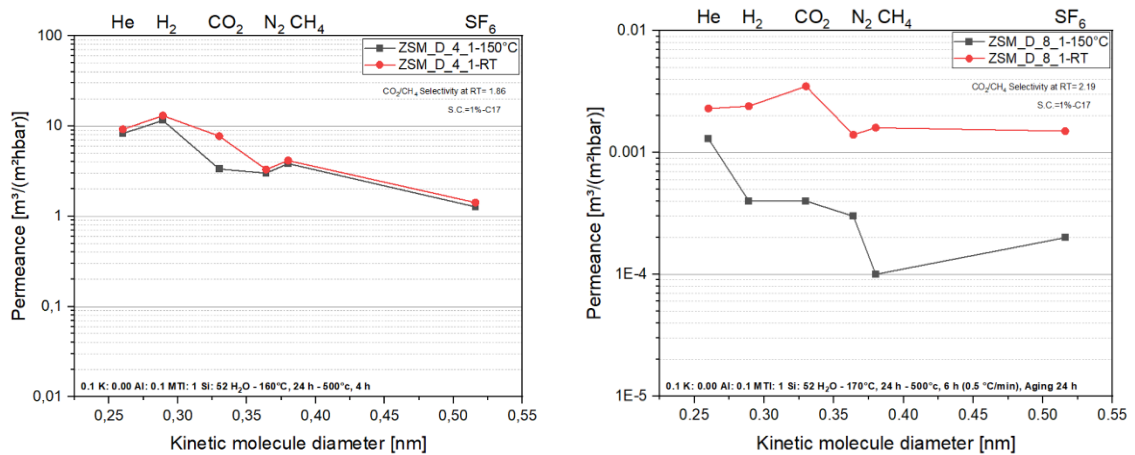


Abbildung 13: Einzelgasmessungen von ZSM58 Membranen bei Raumtemperatur und 150 °C.

Ebenso wurden auch Kohlenstoffmembranen unter Verwendung eines UPH Precursors in der Einzelgaspermeation vermessen. Insgesamt finden sich 15 Membranen in der statistischen Betrachtung.

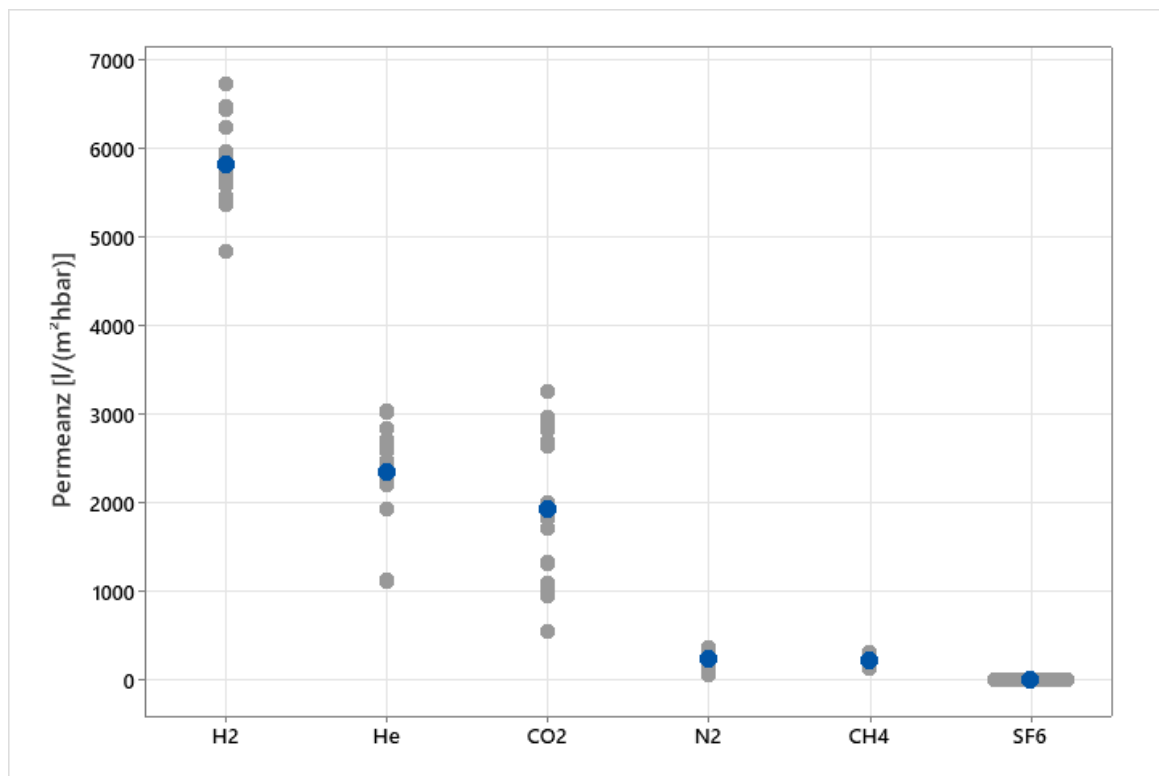


Abbildung 14: Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase gemessen bei 150 °C. Graue Punkte repräsentieren die Einzelwerte einer jeden Messung, die blauen die arithmetischen Mittelwerte.

Resultierend aus den in Abbildung 14 dargestellten Messwerten ergeben sich unterschiedliche Streubreiten für die unterschiedlichen Einzelgase. Die Gase N₂, CH₄ und SF₆ zeigen die geringste Streubreite. Eine genaue Übersicht der Messdaten zeigt Tabelle 2: Einzelgaspermeanzen der 15 synthetisierten Kohlenstoffmembranen.

Es ist ersichtlich, dass die Standardabweichungen zum Teil erhebliche Werte annehmen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Qualität der Membran wesentlich von der Qualität der keramischen Unterstruktur abhängt. Das bedeutet, dass hier eine prozesstechnische Streuung seitens der Unterstruktur existiert, welche durch eine Streuung der „eigentlichen“ Membraneigenschaften überlagert wird. Hier sind weitere Untersuchungen

erforderlich, um die Effekte zu separieren. Bis sich die Wechselwirkungen nicht weiter konkretisieren, wird der Prozess an sich als reproduzierbar betrachtet inkl. der vorherrschenden Streumaße.

Tabelle 2: Einzelgaspermeanzen der 15 synthetisierten Kohlenstoffmembranen gemessen bei 150 °C

Statistik

Variable	Mittelwert	StdAbw	Minimum	Median	Maximum
H2	5824	493	4850	5768	6738
CO2	1941	880	549	1820	3253
N2	248.6	94.5	60.0	256.9	368.8
CH4	228.7	68.7	125.8	223.4	322.1
SF6	0.571	1.907	0.000	0.000	7.400

Eine sich hieraus ableitende Empfehlung ist die Betrachtung der Träger. Erstrebenswert sind fundierte statistische Erkenntnisse, die die Qualität dieser Träger beschreiben. Daraus folgend wäre eine Korrelationsanalyse zwischen Trägereigenschaften und Membranperformance.

Ebenso fanden die Zeolithmembranen Betrachtung. Ausgewählte CHA-Membranen wurden bei Raumtemperatur und bei 150 °C Einzelgasmessungen unterzogen (Abbildung 15).

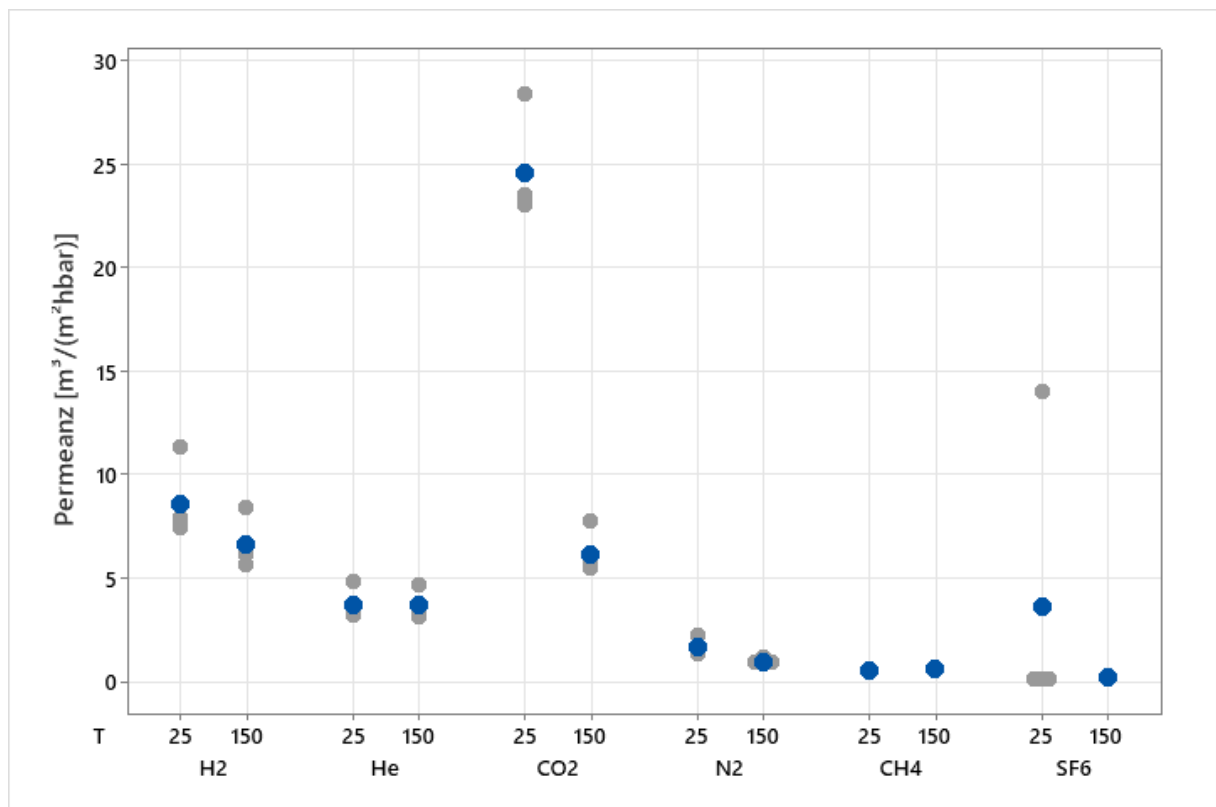


Abbildung 15: Einzelgasmessungen an CHA Membranen bei RT und 150 °C. Graue Punkte repräsentieren die Einzelwerte, die blauen den arithmetischen Mittelwert.

Bei Betrachtung der Messwerte ergeben sich visuell Schwankungen, zum Teil lassen sich die Einzelwerte aber auch Ausreißern zu ordnen. Die größte Streubreite zeigt die CO₂-Permeanz gefolgt von der H₂-Permeanz. Offensichtlich ist die extrem hohe Standardabweichung von SF₆. Beim Blick in das Einzelwertdiagramm lässt sich erahnen, dass es sich beim maximalen Wert von 14 m³/(m²hbar) um einen Ausreißer handelt. Dieser wirkt sich sehr stark auf den arithmetischen Mittelwert aus, so dass dieser als nicht repräsentativ angesehen werden muss.

Tabelle 3: Einzelgaspermeanzen der synthetisierten CHA Membranen (gemessen bei RT)

Statistik

Variable	Mittelwert	StdAbw	Minimum	Median	Maximum
H2	8.563	1.843	7.400	7.770	11.310
He	3.708	0.782	3.180	3.390	4.870
CO2	24.58	2.54	23.03	23.46	28.37
N2	1.627	0.429	1.370	1.435	2.270
CH4	0.5125	0.0377	0.4700	0.5100	0.5600
SF6	3.62	6.92	0.15	0.15	14.00

Aussagekräftiger ist der Median der deutlich unempfindlicher auf Ausreißer reagiert und im Fall von SF₆ in einem moderaten und vor allem aber plausiblen Bereich von 0,15 m³/(m²hbar) liegt.

2.2.4 Messung mit feuchten Gasen

Die Messung mit feuchten Gasen ist zentraler Bestandteil dieses Forschungsvorhabens. Es geht hierbei um die Vorlage einer geeigneten Kohlenstoff-basierten Membran und einer Zeolithmembran mit den Zieleigenschaften H₂O/CH₄ > 75 und H₂O/H₂ > 50 die zur Skalierung ausgewählt werden. Von jeder Membran sollen drei Exemplare vorliegen zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Membranherstellung.

2.2.4.1 Ergebnisse IKTS

Das prinzipielle Vorgehen bei diesen Messungen geht aus Abbildung 5 hervor. Die Membran wird konditioniert und in das dafür vorgesehene Modul eingebaut. Die ersten Messungen erfolgten unter Verwendung von Wasserstoff als Gasphase und Wasser als Flüssigphase. Es wurden UPH und PFA basierte Membranen vermessen. Folgende Messbedingungen wurden zugrunde gelegt:

- Feeddruck: 15 barg
- Variierender Permeatdruck: 0 barg; 5 barg und 10 barg
- Messtemperatur: 100 °C
- Dampfanteil: 4 Vol.-%
- Volumenstrom H₂: 180 NI/h
- Massestrom Flüssigphase: 6 g/h

Sowohl für die Kohlenstoffmembranen basierend auf UPH als auch auf PFA Precursor konnte unter diesen Bedingungen keine nennenswerte Selektivität von Fluid zu Gas gemessen werden. Als nächstes wurden CHA Membranen unter gleichen Messbedingungen vermessen. Die Ergebnisse befinden sich in folgender Abbildung. Die Messdaten lassen erkennen, dass die Selektivität deutlich vom Transmembrandruck abhängt. Die rote Kurve sollte der schwarzen ähnlich sein. Die Messungen bei 10 bar Transmembrandruck zeigen eine Diskrepanz. Um diese zu überwinden, sollte die Messung von CHA-2 wiederholt werden.

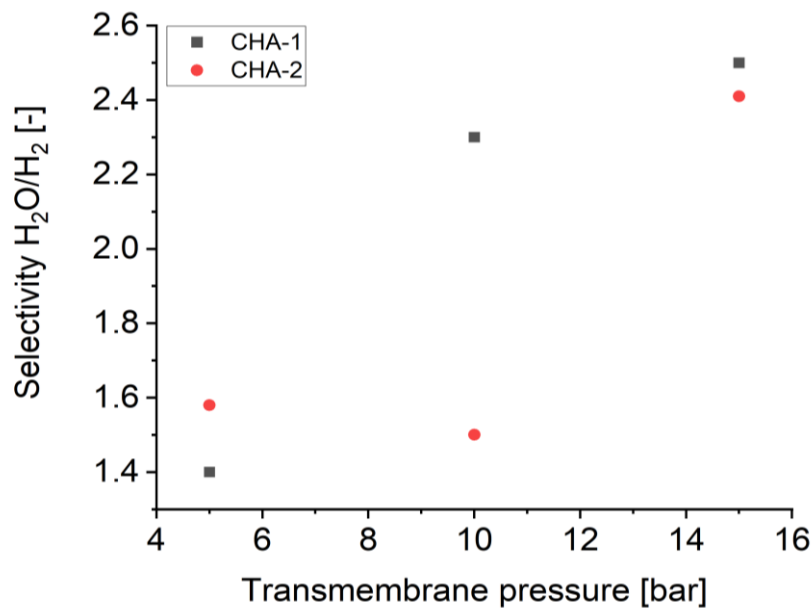


Abbildung 16: H₂O/H₂ Selektivität in Abhängigkeit vom Transmembrandruck zweier CHA Membranen.

Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Kohlenstoffmembranen. Die Selektivitäten liegen mit dem Bereich von 1,4 bis 2,5 zwar höher, sind aber weit unter dem avisierten Ziel von 50. Die eingestellten Messbedingungen wurden wie folgt verändert.

Tabelle 4: Änderung der Messbedingungen zur Abtrennung von Wasser aus einem Wasser/Wasserstoffgemisch

	Vorher	Neu
Feeddruck [barg]	5 – 15	5
Permeatdruck [barg]	0	0
Messtemperatur [°C]	100	40
Dampfanteil [Vol.-%]	4	1.06
Volumenstrom H₂ [NI/h]	180	180
Massestrom H₂O [g/h]	6	1.55

Vermessen wurde erneut die Membran CHA-1. Durch die Reduzierung des Anteils an Flüssigphase und der Absenkung der Temperatur wurde eine **H₂O/H₂ Selektivität von 73** gemessen. Durch die Verblockung der Zeolithporen wurde ein geringer Permeatfluss von 0,87 NI/h gemessen.

Eine weitere Messaufgabe in Bezug auf die Trocknung von Biogas ist die Abtrennung von Wasser und Methan. Die Messbedingungen wurden für die Membrancharakterisierung wie folgt gewählt:

- Feeddruck: 15 barg
- Variierender Permeatdruck: 0 barg; 5 barg und 10 barg angestrebt
- Messtemperatur: 100 °C
- Dampfanteil: 4,65 Vol.-%
- Volumenstrom CH₄: 153 NI/h
- Massestrom Flüssigphase: 6 g/h

Die erhaltenen H₂O/CH₄ Selektivitäten sind deutlich höher als 75, was die geforderte Zielgröße ist. Theoretisch betragen diese „unendlich“, da mit der zur Verfügung stehenden Messperipherie kein Permeatfluss der Gasphase detektiert werden konnte. Diese

reproduzierbare Erkenntnis lässt den Schluss zu, dass im weiteren Projektverlauf die Messperipherie optimiert werden muss oder eben die Messdauer drastisch gesteigert werden sollte.

2.2.4.2 Ergebnisse DBI

Das DBI hat vom IKTS drei verschiedene Typen Molsieb- (bzw. Zeolith-) membranen und darüber hinaus Kohlenstoffmembranen für Tests zur Verfügung gestellt bekommen. Die Membranbeschichtung befindet sich auf der Innenseite der Röhrcchen, so dass das abgetrennte Wasser von innen nach außen durch Membran und Träger trat.



Abbildung 17: Molsiebmembranen (v. o. n. u. NaA, Chabasit und SAPO in 105-mm Rohrgeometrie) vom IKTS für Tests am DBI.

Die Membrancharakterisierung erfolgte durch einen ähnlichen Aufbau entsprechend Abbildung 5. Für die Quantifizierung des Wassers im Permeat wurden Molsiebfallen verwendet und die abgetrennte Flüssigphase gewogen. Zudem wurde ein Stickstoff-Sweep zum besseren Abtransport des Wassers hinter der Membran genutzt.

Zunächst wurde der Feeddruck im Bereich von 10 bis 15 bar variiert. Dabei wurden höhere H₂O-Permeanzen und niedrigere H₂-Permeanzen bei 10 bar gefunden, woraus eine höhere Selektivität bei diesem Druck resultierte. Damit stellt 10 bar den günstigeren Druck für den Trennprozess dar (Abbildung 18).

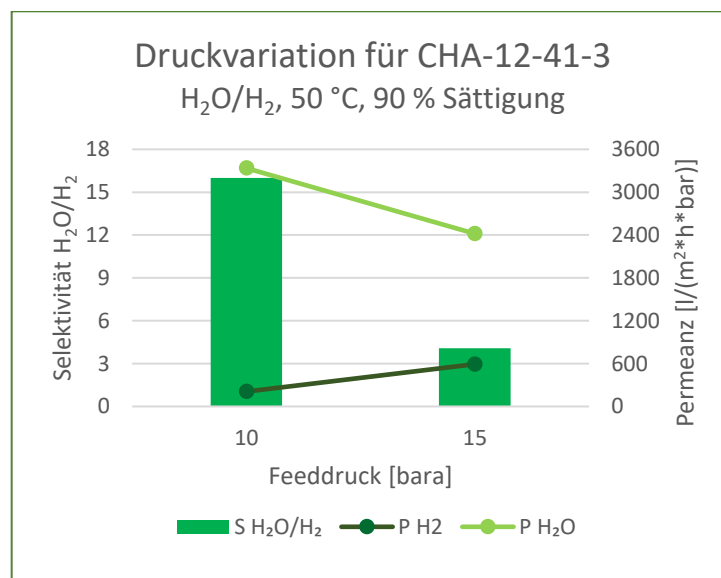


Abbildung 18: Die Variation des Feeddrucks ergab ein Optimum bei 10 bar.

Für die Versuche wurden folgende Parameter für die entsprechenden Temperaturen gewählt:

Tabelle 5: Parameter der Gastrocknung für die jeweiligen Temperaturen.

Temperatur	Feedvolumenstrom	Sättigung	Sweep
50 °C	2 l/min	90%	0,5 l/min
120 °C	1 l/min	50%	0,5 l/min
200 °C	0,5 l/min	50 Vol.% H ₂ O	1,0 l/min

Der Trennmechanismus spiegelte sich gut in der Versuchsdurchführung wieder. Wasser ist ein relativ großes Molekül insbesondere im Vergleich zu Wasserstoff. Wurde trockenes Gas auf die Membran gegeben, waren hohe Gasflüsse durch die Membran zu beobachten. Ein Druckaufbau bis 10 bara auf der Feedseite war nicht immer möglich. Erst mit der Dosierung von Wasser stieg der Druck auf der Eingangsseite der Membranen an. Wasser blockiert die Poren, der Durchtritt für Gase wird erschwert. Festzuhalten war auch, dass erst eine Sättigung der Membranschicht nötig ist, um stabile Messergebnisse zu erzielen.

Im Folgenden wurden zwei **Chabasitmembranen** der Länge 105 mm für die Trocknung von Wasser bzw. Methan untersucht.

Für die Trennaufgabe H₂O/H₂ wurden erwartungsgemäß mit steigender Temperatur steigende Permeanzen und sinkende Selektivitäten beobachtet. Dabei zeigten die beiden Membranen zum Teil recht unterschiedliche Ergebnisse. Zwar war die Abtrennleistung von Wasser für die beiden Membranen vergleichbar, jedoch variierte der Wasserstoffschlupf recht stark. Die Selektivitäten lagen hier maximal bei 15, weshalb das Ziel einer Selektivität von 50 für die Trennaufgabe H₂O/H₂ mit diesen Membranen nicht erreicht wurde.

Bei der Trennaufgabe H₂O/CH₄ wurden analog der Wasserstofftrocknung mit steigender Temperatur steigende Permeanzen und sinkende Selektivitäten beobachtet. Auch hier zeigten die Membranen eher unterschiedliches Verhalten, wobei die Membran CHA-12-41-3 eine deutlich bessere Selektivität durch einen geringeren Methanschlupf aufwies. Dafür trennte CHA-12-45-1 mehr Wasser ab, was sich in der höheren Permeanz widerspiegelt. Die Zielselektivität von 75 für die Trennaufgabe H₂O/CH₄ wurde nicht erreicht oder im Falle von CHA-12-41-3 mit 60 knapp verfehlt.

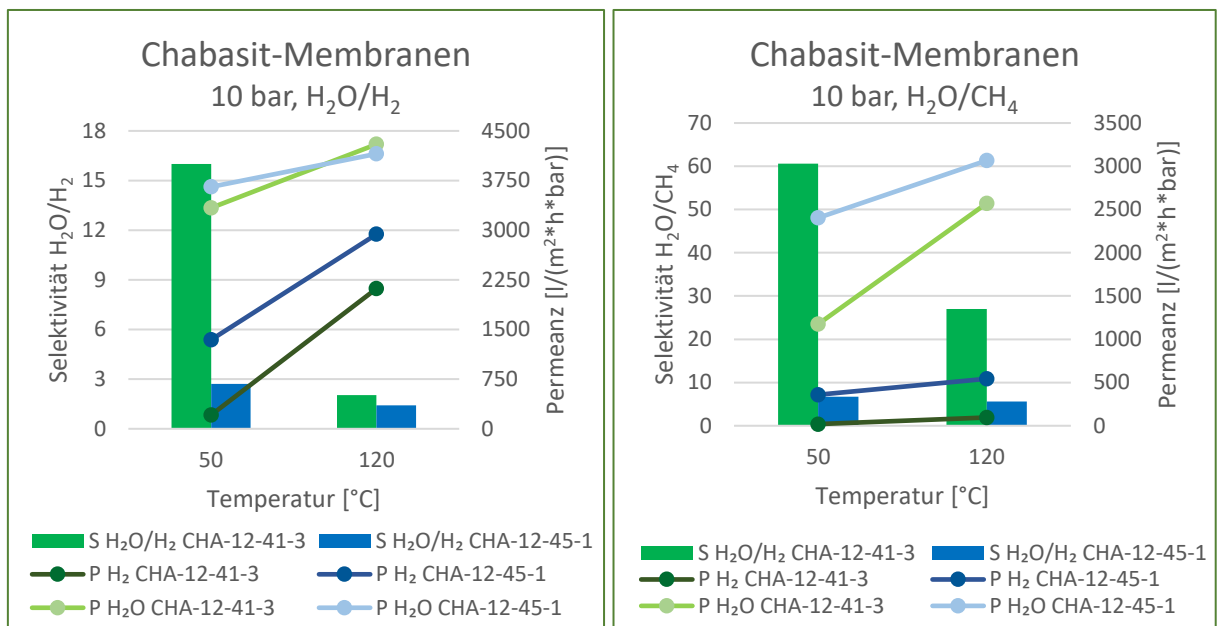


Abbildung 19: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels Chabasit-Membranen.

Weiterhin wurden drei **NaA-Membranen** der Länge 105 mm vom IKTS bereitgestellt und am DBI untersucht. Bei diesen Membranen war bei 120 °C kein Druckaufbau bis 10 bar möglich, sodass hier nur Versuche bei 50 °C durchgeführt wurden. Die Auswertung der Versuche zeigte sehr erfreuliche Selektivitäten zwischen 60 und 120 sowie gute Reproduzierbarkeit. Lediglich die Permeanzen unterlagen gewissen Schwankungen. Der H₂- bzw. CH₄-Schlupf lag für die Membranen stets unter 1%, was ebenfalls sehr positiv zu bewerten ist. Es fiel jedoch auf, dass CH₄ besser zurückgehalten werden konnte als H₂, was auf die Molekülgröße zurückgeführt werden kann. Bei allen Versuchen mit NaA-Membranen erzielte die Membran NaA 24-05-03(19) die besten Ergebnisse (siehe Abbildung 20).

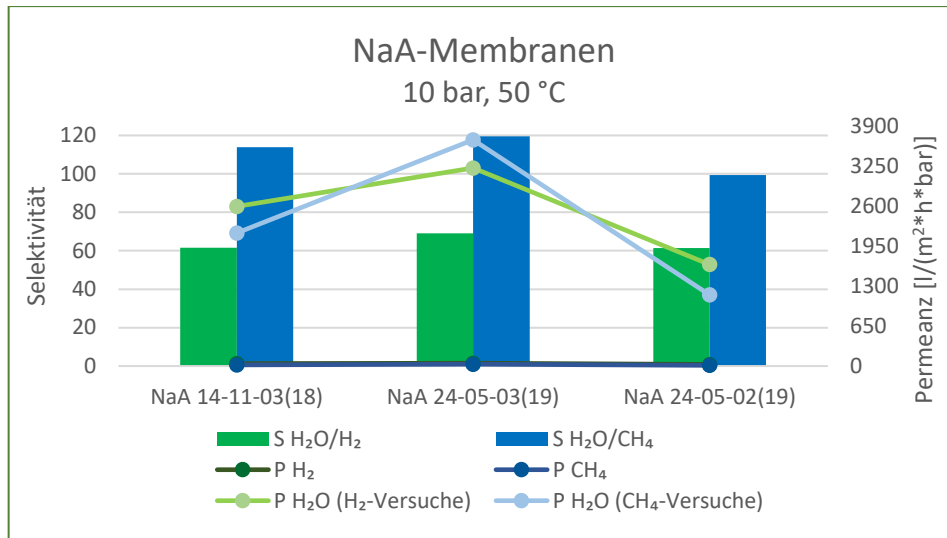


Abbildung 20: Ergebnisse der Gastrocknungsversuche mittels NaA-Membranen.

Des Weiteren wurden zwei **SAPO-34 Membranen** der Länge 105 mm untersucht. Auch hier zeigte sich das typische Bild von mit der Temperatur steigende Permeanzen und sinkender Selektivitäten. Zudem schnitt die SAPO-Membran S317 in allen Versuchen deutlich besser ab als die S318, was Aufholbedarf bei der Reproduzierbarkeit andeutete.

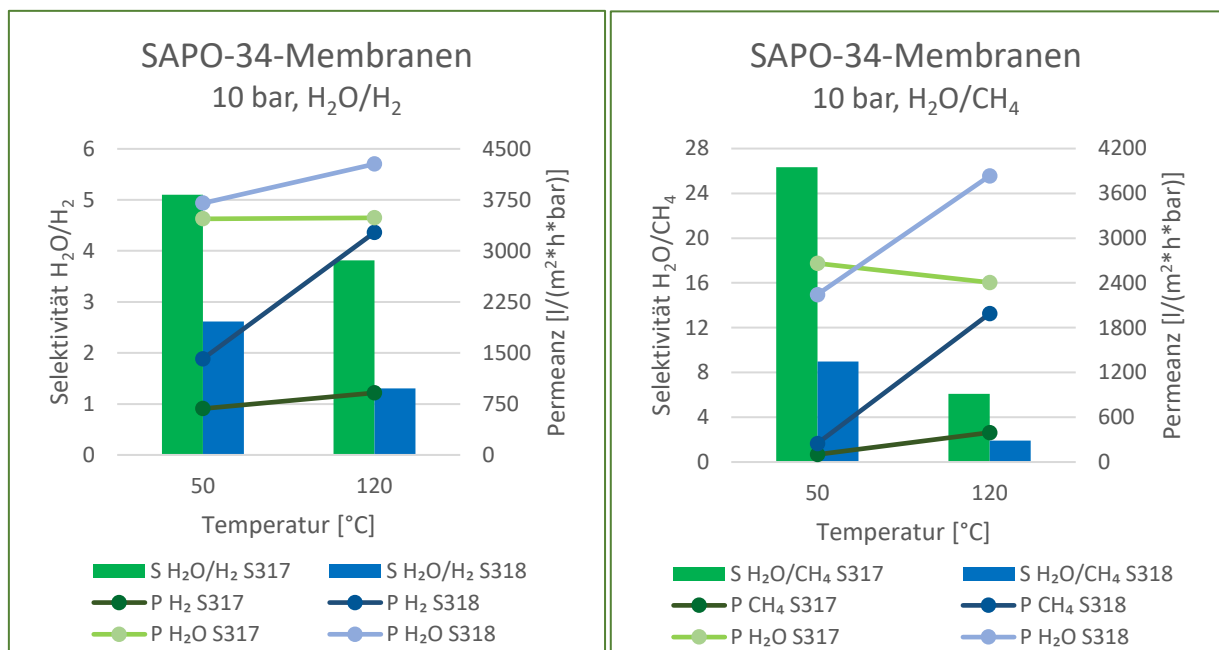


Abbildung 21: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels SAPO-34-Membranen.

Neben den genannten drei Zeolithmembranen wurden auch zwei Kohlenstoffmembranen untersucht. Besonderes Augenmerk sei zunächst auf die Trennaufgabe H_2O/CH_4 gelenkt, da für die Membran C105A bis 200 °C kein Methan mittels GC im Permeat nachgewiesen werden konnte und für die Membran C105B waren es lediglich 0,3 Vol.%. Eine CH_4 -Permeanz von 0 hätte eine unendliche Selektivität zur Folge. Da die CH_4 -Konzentration jedoch ungleich 0 und lediglich nicht messbar ist, wurde hier eine Selektivität von 1000 angenommen. Damit konnten die Zielparameter mit den Kohlenstoffmembranen mit einer Länge von 105 mm C105A und C105B für die Trennaufgabe H_2O/CH_4 erreicht werden.

Für die Trennaufgabe H_2O/H_2 wurde jedoch ein deutlicher Wasserstoffschlupf beobachtet, sodass für hier die Kohlenstoffmembranen die Zielvorgaben nicht erreicht wurden.

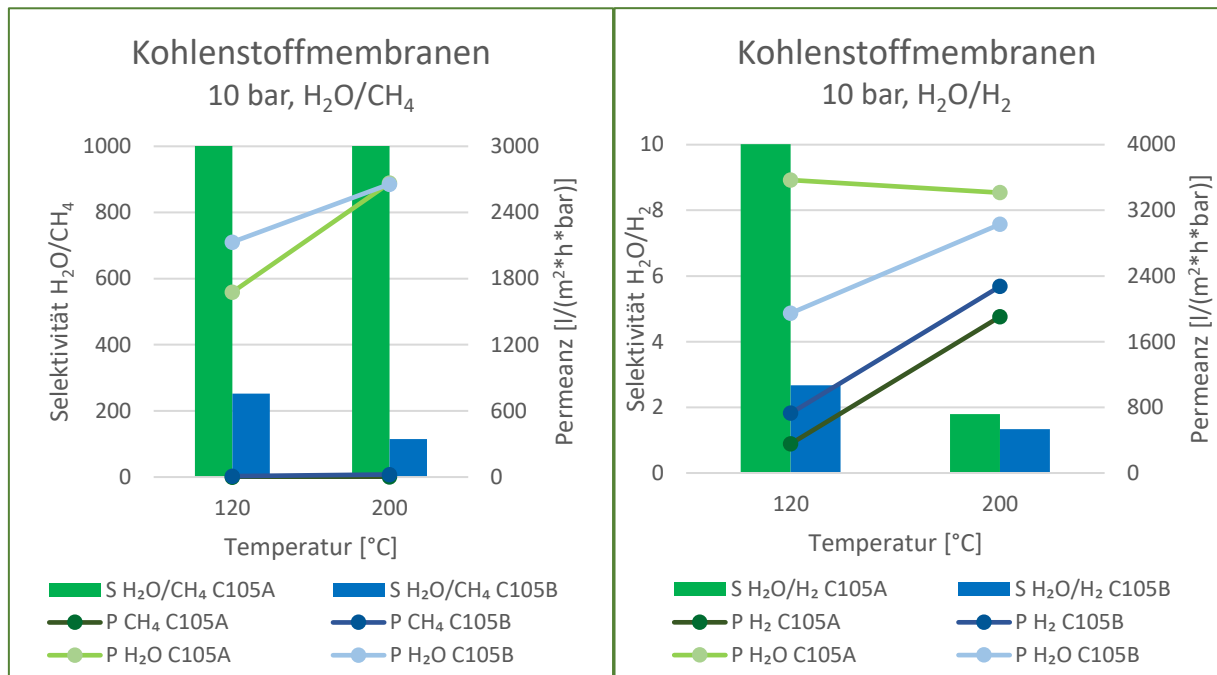


Abbildung 22: Ergebnisse der Gastrocknung von Methan (links) und Wasserstoff (rechts) mittels Kohlenstoffmembranen.

Auch bei den Kohlenstoffmembranen wurde beobachtet, dass die Permeanzen mit der Temperatur steigen und die Selektivitäten mit der Temperatur sinken.

Die Chabasit-Membran erzielte beim IKTS bezüglich der Selektivität deutlich höhere Werte von >50 . Diese Ergebnisse konnten am DBI nicht reproduziert werden. Da beim IKTS kein Sweep zur permeatseitigen Wasserentfernung genutzt wurde, war die Porenverblockung ggf. ausgeprägter als bei den Versuchen am DBI. Der **Zielwert der Selektivität von 75** bezüglich der Wasser- /Methantrennung wurde mit der NaA-Membran mit Werten um 100 **deutlich überschritten**. Die Permeabilität ist bei den anderen Membranen etwas höher. Auch die Chabasit-Membran erreicht mit einer H_2O/CH_4 -Selektivität von 60 fast diesen Wert.

Die Kohlenstoffmembran des IKTS erreicht in unserem Labor für die Trennaufgabe Wasser/Methan eine **Selektivität von unendlich** (=theoretischer Wert), da keine messbare Methanmenge bei 10 bar und 120 °C die Membran passierte. Für die Trennaufgabe Wasser/Wasserstoff liegt dieser Wert bei 120 °C bei 10.

2.3 Skalierung der Membransynthese, Membrancharakterisierung und Mikrocharakterisierung

Inhalt des gleichnamigen Arbeitspaketes war es, die Kohlenstoffmembranen auf Einkanalrohrgeometrie mit einer Länge von 500 mm zu skalieren und die Skalierung einer Zeolithmembran mit Einkanalrohrgeometrie auf die Länge von 250 mm.

Die Kohlenstoffmembranen wurden auf Basis eines Polyfurfurylalkohol (PFA) Precursors hergestellt. Dieser wurde am Tag der Beschichtung entsprechend einer Synthesevorschrift eines bestehenden Patentes (US3859421A) aus Furfurylalkohol, Pyrrol, Polyethylenglycolmethylester 750 und Salpetersäure (65 %) synthetisiert.

Als keramischer Support dienten asymmetrisch, porös aufgebaute Träger mit einer Länge von 500 mm, deren zu beschichtende Schicht aus γ -Al₂O₃ besteht. Die Beschichtung der Supporte erfolgte mit dem gleichen Precursor in einem Batch und fand im Laborabzug statt. Hierbei wird der PFA Precursor mittels Vakuum in den Support gesaugt und anschließend mit Stickstoff ausgetrieben. Die Trocknung erfolgte an Luft für mehrere Stunden, worauf sich die Vernetzung zu einem Polymer in einem Trockenschrank anschloss. Die Pyrolyse fand unter inerter Atmosphäre oberhalb von 600 °C in einem Retortenofen (MUT Advanced Heating GmbH) oder Kammerofen (Tridelta Thermprozess GmbH) statt. Im Anschluss wurden diese mittels Einzelgaspermeanzmessung charakterisiert und anschließend durch unterschiedliche Nachbehandlungen modifiziert. Dem schlossen sich wiederholende Charakterisierungen an. Die hergestellten Kohlenstoffmembranen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Probenübersicht CBM 500 mm.

Bezeichnung	Pyrolyseaggregat	Nachbehandlung
PFA_1	Retortenofen	Zweifache Oxidation 300 °C unter Druckluft
PFA_2	Retortenofen	Regeneration 300 °C unter Stickstoff
PFA_3	Kammerofen	Regeneration 300 °C unter Stickstoff

Diese wurden bei Raumtemperatur mittels Einzelgaspermeanzmessungen charakterisiert (siehe Abbildung 23).

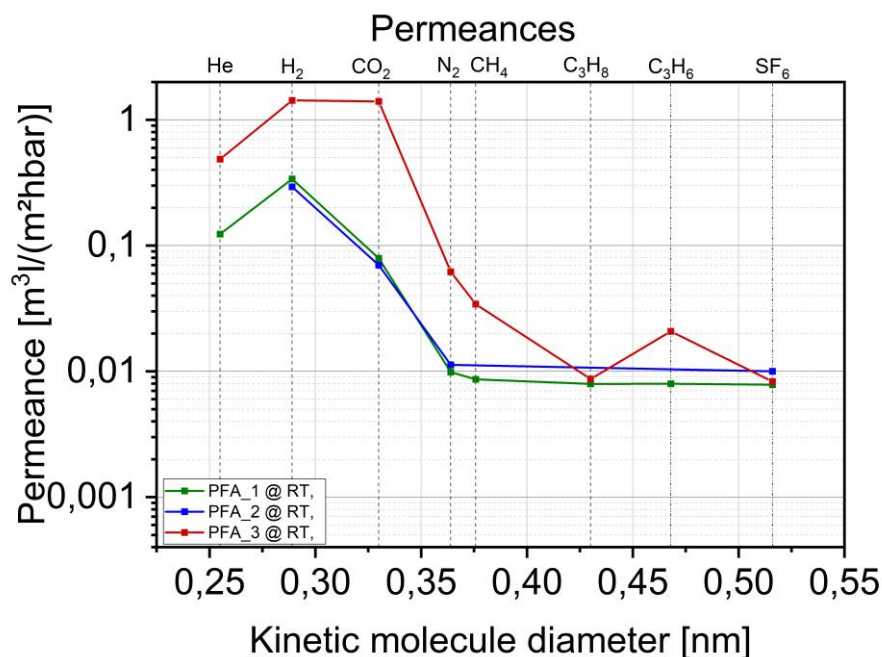


Abbildung 23: Einzelgaspermeanzen der CBM 500 mm bei Raumtemperatur.

Ersichtlich ist, dass die Kohlenstoffmembranen PFA_1 und PFA_2 nahezu übereinander liegen, beide wurden im selben Ofenaggregat pyrolysiert. Wohingegen PFA_3 in einem anderen Ofenaggregat pyrolysiert wurde und hinsichtlich der Permeanzen nach oben hin abweicht. Dies kann mit Adsorptionseffekten der Kohlenstoffschicht bzw. Oberfläche zusammenhängen. Meist handelt es sich hierbei um eine Eigenschaft, die sich durch Erhöhung der Messtemperatur abschwächt. Zur weiterführenden Charakterisierung wurde die Messtemperatur bei der Kohlenstoffmembran PFA_1 von Raumtemperatur über 120 °C, 130 °C, 140 °C und 150 °C variiert (siehe Abbildung 24).

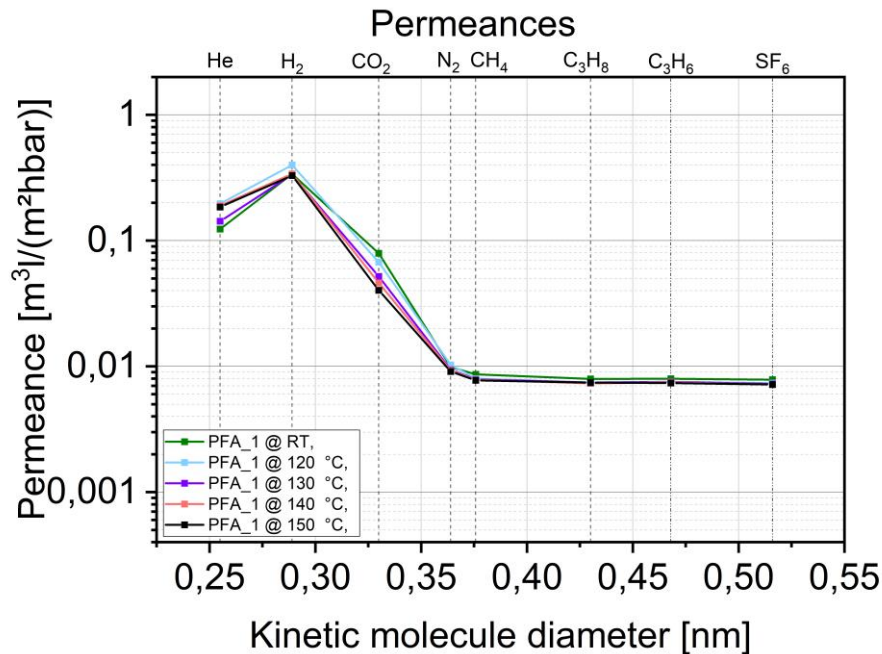


Abbildung 24: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_1 unter Variation der Messtemperatur.

Die Variation der Messtemperatur zeigt bei der Kohlenstoffmembran PFA_1 lediglich einen Einfluss auf die CO₂-Permeanz. Diese sinkt mit steigender Temperatur, was auf einen adsorptionsselektiven Effekt hindeutet.

Diese Membran wurde einer oxidierenden Nachbehandlung (PFA_1_ox) unterhalb der Pyrolysetemperatur und geringen Volumenstrom von Druckluft unterzogen. Dies dient der Verringerung der Schichtdicke und soll somit zu Erhöhung der Permeanzen führen, wobei der Einfluss auf die Selektivität ungeklärt ist. Hierzu wurde die Einzelgaspermeanz ebenfalls unter Variation der Messtemperatur anhand von Raumtemperatur über 120 °C, 130 °C, 140 °C und 150 °C durchgeführt. Eine weitere oxidierende Nachbehandlung unter gleichen Bedingungen sollte eine weitere Schichtdickenverringern erzielen (PFA_1_2.ox) und wurde anschließend bei Raumtemperatur gemessen (siehe Abbildung 25).

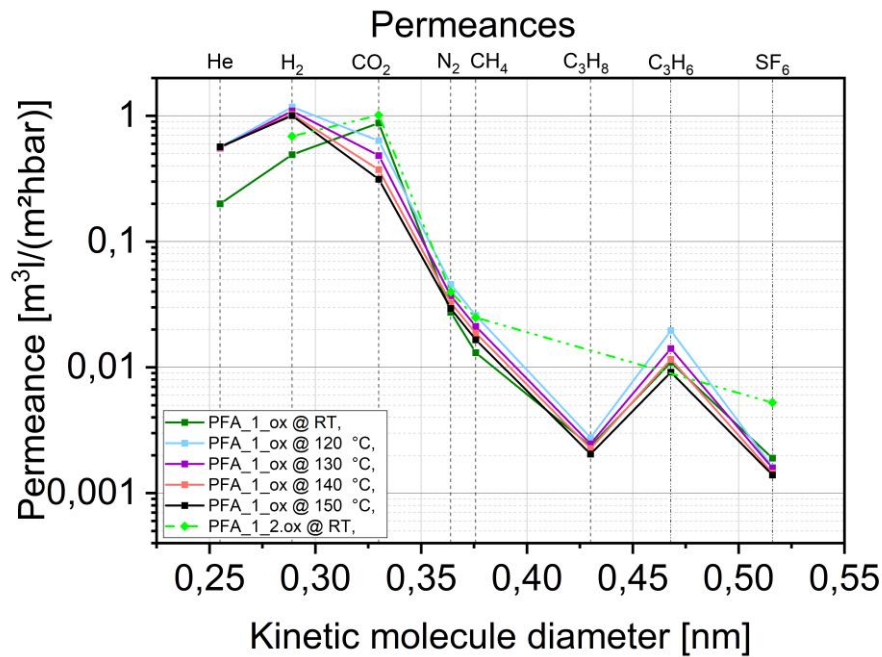


Abbildung 25: Einzelgaspermeanzen der PFA_1 nach oxidierender Nachbehandlung unter Variation der Messtemperatur.

Im Vergleich zur Abbildung 24 zeigt der Einfluss der ersten Oxidationsstufe eine Zunahme der Wasserstoffpermeanz um das ~1,7 fache bei Raumtemperatur und um das ~3,3 fache bei 150 °C. Wohingegen die Permeanzen für Propan und SF₆ abnehmen. Hieraus würden sich neben erhöhten Permeanzen auch verbesserte Selektivitäten berechnen lassen. Die zweite Oxidationsstufe bewirkt eine weitere Erhöhung der Wasserstoffpermeanz bei Raumtemperatur. Leider liegen hier keine weiteren Messergebnisse bei höheren Messtemperaturen vor. Es zeigen beide Oxidationsstufen, dass erhöhte Adsorptionseigenschaften bei der CO₂-Permeanz ähnlich wie bei PFA_3 bei Raumtemperatur vorliegen, welche bei Erhöhung der Messtemperatur durch veränderte Wechselwirkungen beeinflusst werden.

Aufgrund dessen, dass sich die Messkurven bei 120 °C, 130 °C und 140 °C nicht wesentlich unterscheiden, wurde sich hier für die weitere Charakterisierung auf ein Messregime bei Raumtemperatur und 150 °C festgelegt.

Neben der oxidierenden Nachbehandlung wurde die regenerierende Nachbehandlung erprobt. Hierzu wurden die CBM's PFA_2 und PFA_3 ebenfalls unterhalb der Pyrolysetemperatur und bei geringen Volumenstrom von Stickstoff behandelt. Dies soll neben der Entfernung von Anlagerungen auf der Kohlenstoffschicht auch zu verbesserten Schichtqualität führen. Die Ergebnisse der Einzelgaspermeanz bei Raumtemperatur sind vor und nach der regenerierenden Nachbehandlung in Abbildung 26 gegenübergestellt.

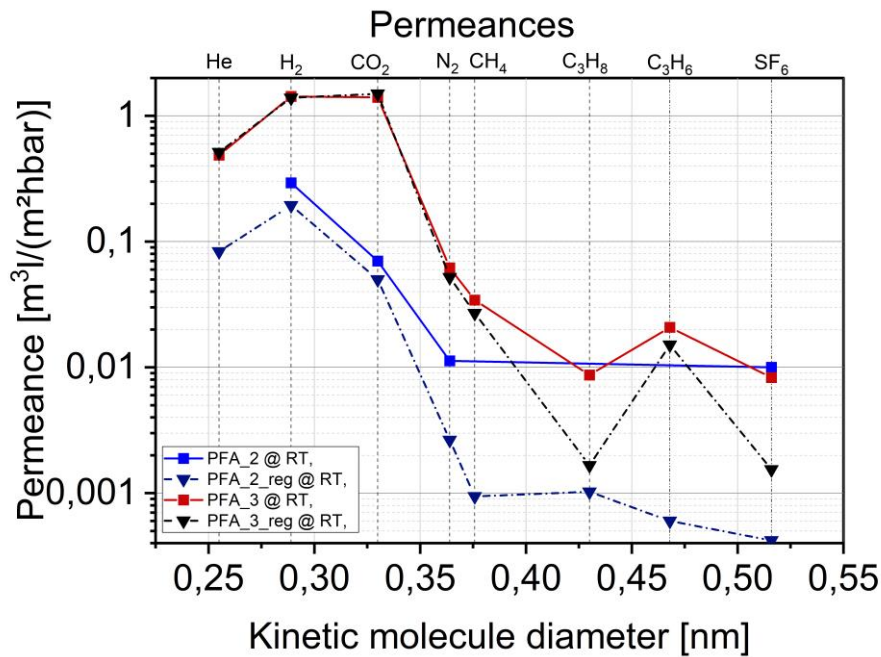


Abbildung 26: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_2 und PFA_3 nach regenerierender Nachbehandlung bei Raumtemperatur.

Die Kohlenstoffmembran PFA_2 zeigt durch die regenerierende Nachbehandlung eine Permeanzabnahme bei kleineren Moleküldurchmessern (ab N₂). Dies ist bei PFA_3 nicht so deutlich, wobei Propan- und SF₆-Permeanz verringert vorliegt. Diese wurden ebenfalls bei 150 °C der Einzelgaspermeanz unterzogen (siehe Abbildung 27), für PFA_3 liegen leider keine Ergebnisse bezüglich der 150 °C vor.

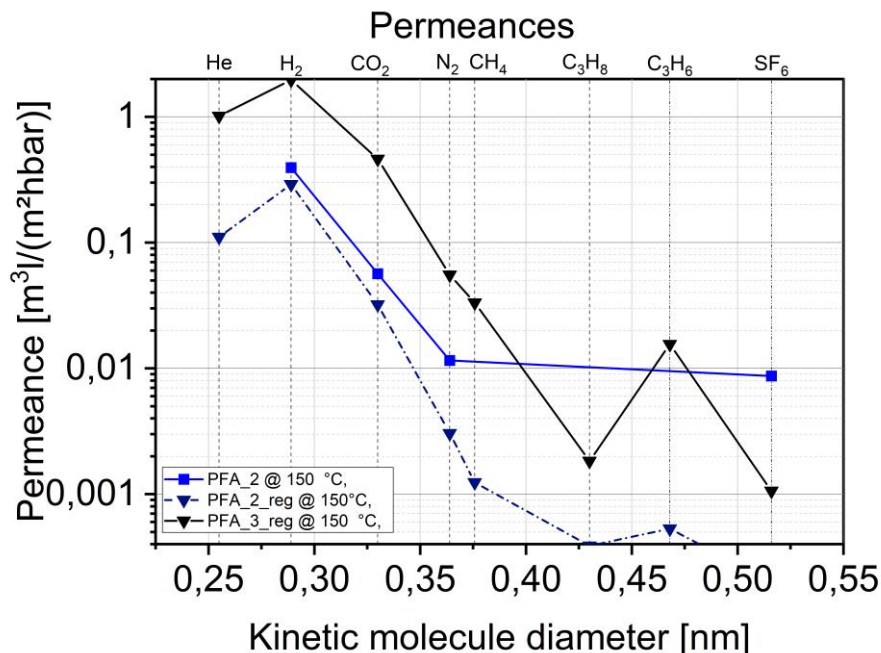


Abbildung 27: Einzelgaspermeanzen der CBM PFA_2 und PFA_3 nach regenerierender Nachbehandlung bei 150 °C.

Die Kohlenstoffmembran **PFA_2_reg** zeigt mit Abstand die **geringste CH₄- und SF₆-Permeanz**, sowohl bei Raumtemperatur (Abbildung 26) als auch bei 150 °C. Hieraus lassen sich auch verbesserte Selektivitäten berechnen, z. B. ideale Permselectivität von H₂/SF₆ steigt von 45,4 auf 1461,2 durch die regenerierende Nachbehandlung an.

Einen deutlichen Unterschied der CO₂-Permeanz zeigt die Kohlenstoffmembran PFA_3_reg bei 150 °C gegenüber der Messung bei Raumtemperatur. Hier sind die abnehmenden Adsorptionseffekte durch veränderte Wechselwirkungen bei zunehmender Messtemperatur deutlich ersichtlich. Die **PFA_3_reg** zeigt mit Abstand die **höchste Wasserstoffpermeanz** bei 150 °C von ~2 m³/m²hbar.

Es wurden drei Kohlenstoffmembranen identisch präpariert und eine „Original“-Membran ohne Nachbehandlung (PFA), eine Membran nach 2. Oxidationsstufe (PFA_2.ox) und eine Membran nach regenerierender Nachbehandlung (PFA_reg) zur Charakterisierung der Schichtdicke genutzt (Abbildung 28).

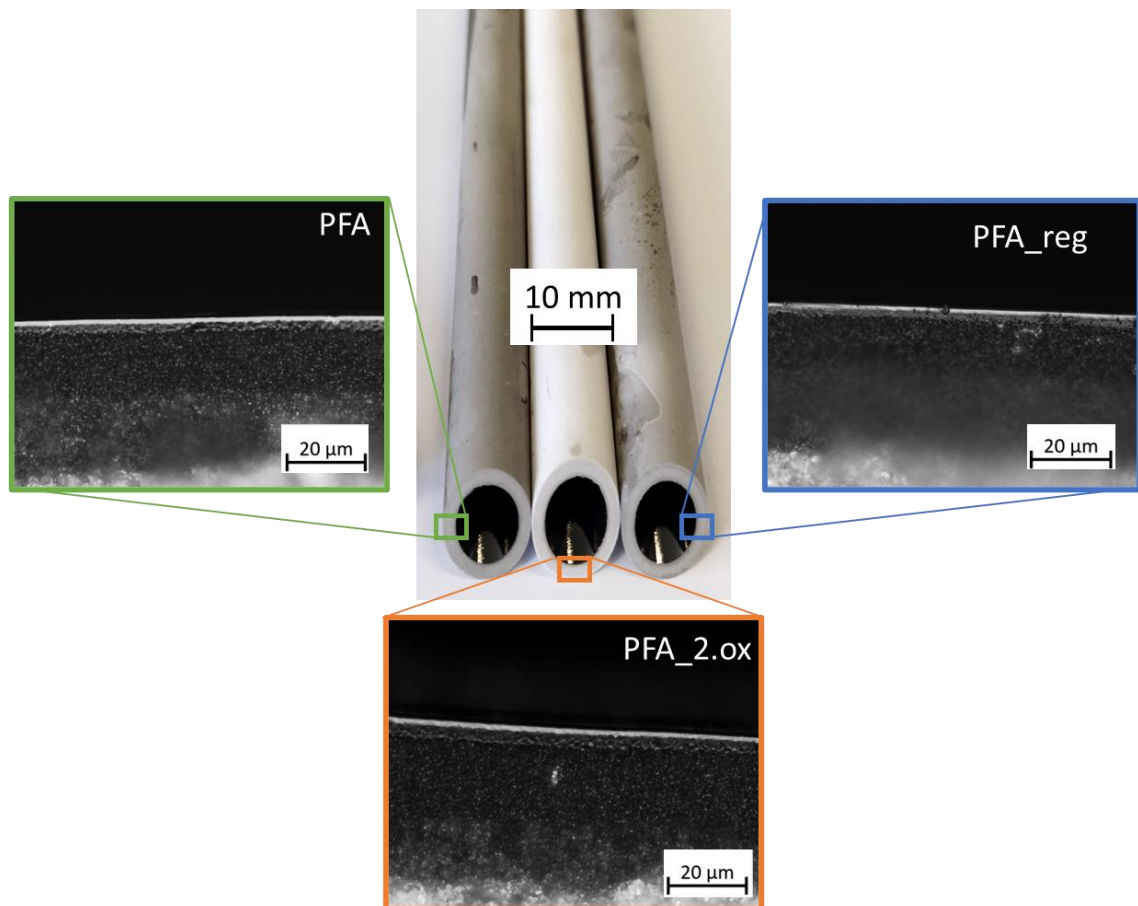


Abbildung 28: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Schichtdickencharakterisierung der Kohlenstoffmembranen.

Je Membran wurden drei Werte für die Schichtdicke gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Übersicht der Messwerte zur Schichtdickencharakterisierung der Kohlenstoffmembranen

Membranbezeichnung	PFA	PFA_2.ox	PFA_reg
Messwert 1 [µm]	1,08	0,87	1,04
Messwert 2 [µm]	1,1	0,88	0,99
Messwert 3 [µm]	1,09	0,87	1,04
Mittelwert [µm]	1,090	0,873	1,023
Stabw. [µm]	0,008	0,005	0,024

Die Kohlenstoffmembran ohne Nachbehandlung und nach regenerierender Nachbehandlung weisen dabei identische Schichtdicken auf. Die Membran nach 2. Oxidationsstufe weist, wie erwartet, eine geringere Schichtdicke auf.

Bei den Zeolithmembranen wurde sich für den CHA Typ entschieden, da die Synthese von DD3R innerhalb von Projektphase 1 zu keinen selektiven Membranschichten führte und der CHA im Vergleich zum SAPO-34 in der Wasserabtrennung selektiver war. Basierend auf den Ergebnissen und experimentellen Erkenntnissen aus AP2.1: Membransynthese im Labormaßstab wurden für die Skalierung der CHA Membranen auf 250 mm lange Einkanalrohre unterschiedliche Zusammensetzungen und Prozessbedingungen untersucht. Die folgende Zusammensetzung hat sich hierbei als vielversprechend erwiesen: 42 SiO₂: 1 Al₂O₃: 4 Na₂O: 3.7 OSDA: 3500 H₂O. Die hydrothermale Synthese erfolgte bei 160 °C für mehrere Stunden. Nach der Synthese wurden die Membranen getrocknet, thermisch behandelt und anschließend charakterisiert.

In Abbildung 29 sind stellvertretend zwei Membranen mittels Einzelgaspermeationsmessungen bei 30 °C und 150 °C charakterisiert wurden. Beide Membranen zeigen bei einer Messtemperatur von 30 °C einen vergleichbaren Verlauf mit einer beachtlichen CO₂-Permeanz von ca. 9 m³/(m²hbar). Mit zunehmender Messtemperatur nimmt diese Permeanz ab, was auf ein adsorptionsselektives Verhalten schließen lässt.

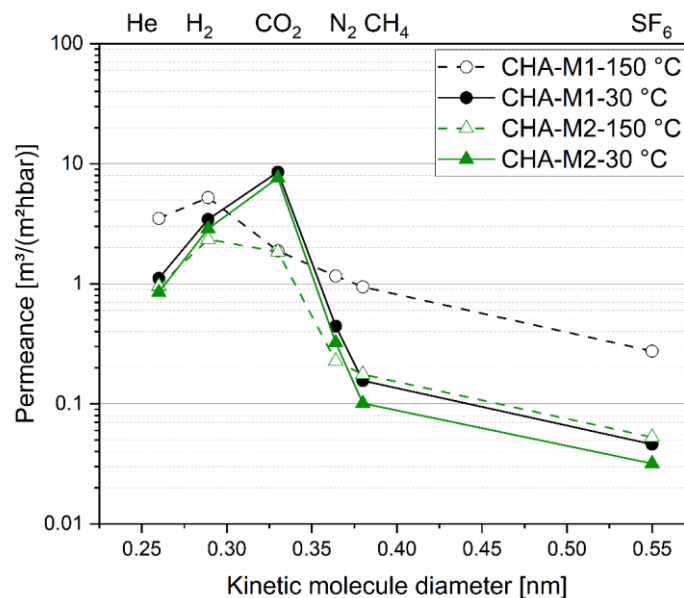


Abbildung 29: Ausgewählte Einzelgaspermeationsmessungen an 250 mm langen CHA-Membranen bei 30 °C (durchgezogene Linie) und 150 °C (gestrichelte Linie).

Die kristallographische Struktur der Zeolith-Kristallite, die beim Seeding verwendet wurden, wurde mittels XRD-Analyse bewertet. Das in Abbildung 30 gezeigte Diffraktogramm weist auf die erfolgreiche Bildung der CHA-Phase für die synthetisierten Seeds hin und zeigt eine hohe Kristallinität, die mit der Datenbank der International Zeolite Association (IZA) übereinstimmt. Die Unterschiede in Reflexbreite, Hintergrund und Reflexintensität der Röntgendiffraktogramme sind auf einige Parameter wie molare Zusammensetzung (Si/Al-Verhältnis oder Si/OH-), Spannung und Kristallitgröße (als Funktion von Kristallisationszeit und -temperatur), Menge an amorpher Phase oder nicht umgesetztem Gel und Quellen der Produkte zurückzuführen.

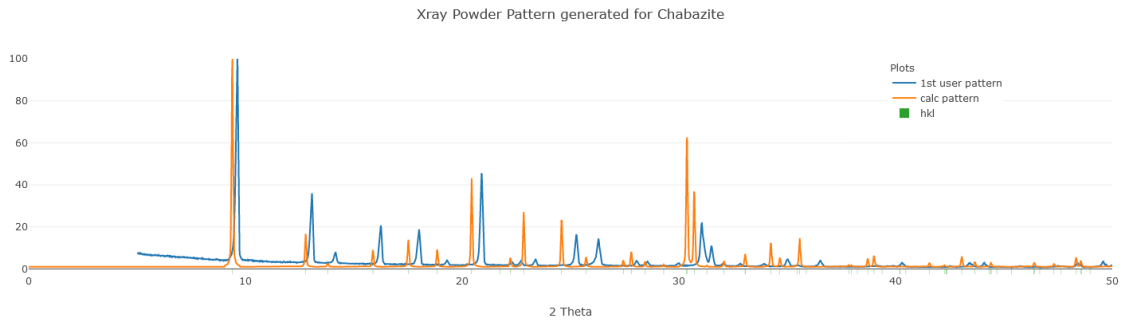


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramm von Chabasitkristallen.

In Abbildung 31 sind REM-Aufnahmen einer Chabasitmembran dargestellt. Anhand der Oberflächenaufnahme sind miteinander verwachsene, zu einer „dichten“ Schicht formierte Kristallite zu sehen. In Ergänzung dazu zeigt die Aufnahme des Querschnitts eine Schichtdicke von ca. 2 μm .

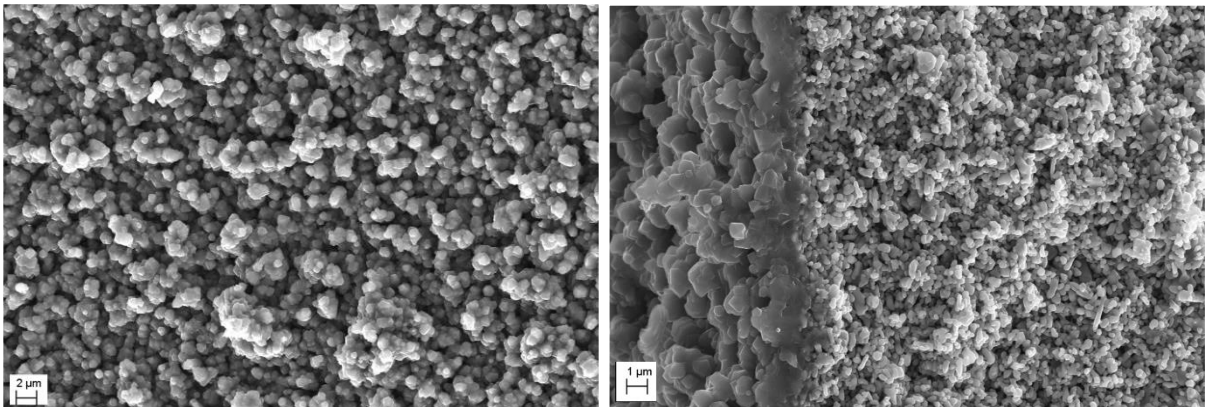


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der CHA-Membran: Oberfläche (links) und im Querschnitt (rechts).

Die im AP3 am IKTS hochskalierten Membranen wurden am DBI funktional untersucht. Dabei wurden Kohlenstoff-Einkanalmembranen auf die Länge 500 mm und Chabasit-Einkanalmembranen auf die Länge 250 mm hochskaliert. Die Ergebnisse seitens DBI werden im Folgenden dargestellt.

Es wurden zwei 250-mm-Chabasitmembranen vom IKTS bereitgestellt und analog der Membranen mit 105 mm Länge untersucht. Die Sättigung bei 50 und 120 $^{\circ}\text{C}$ entsprach den vorangegangenen Experimenten (90 bzw. 50%) jedoch lag der Sweepfluss bei allen Versuchen bei 0,5 l/min. Im Fall der Wasserstofftrocknung war bei der Membran CHA-12-83-1 kein Druckaufbau bei 120 $^{\circ}\text{C}$ möglich, sodass hierzu keine Versuche durchgeführt werden konnten. Sonst zeigten beide Membranen zwar gute H_2 -Permeanzen jedoch lagen die Selektivität bei maximal 7 und waren damit nicht besser als die entsprechenden 105-mm-Membranen. Daher wurde auch für die vergrößerten Chabasitmembranen die Zielselektivität nicht erreicht. Für die Methantrocknung wurden Selektivitäten bis maximal 40 beobachtet, was auch hier unterhalb des gesteckten Ziels lag. Zudem verhielten sich die beiden Chabasitmembranen nur in wenigen Parametern, wie z.B. der Wasserpermeanz, reproduzierbar.

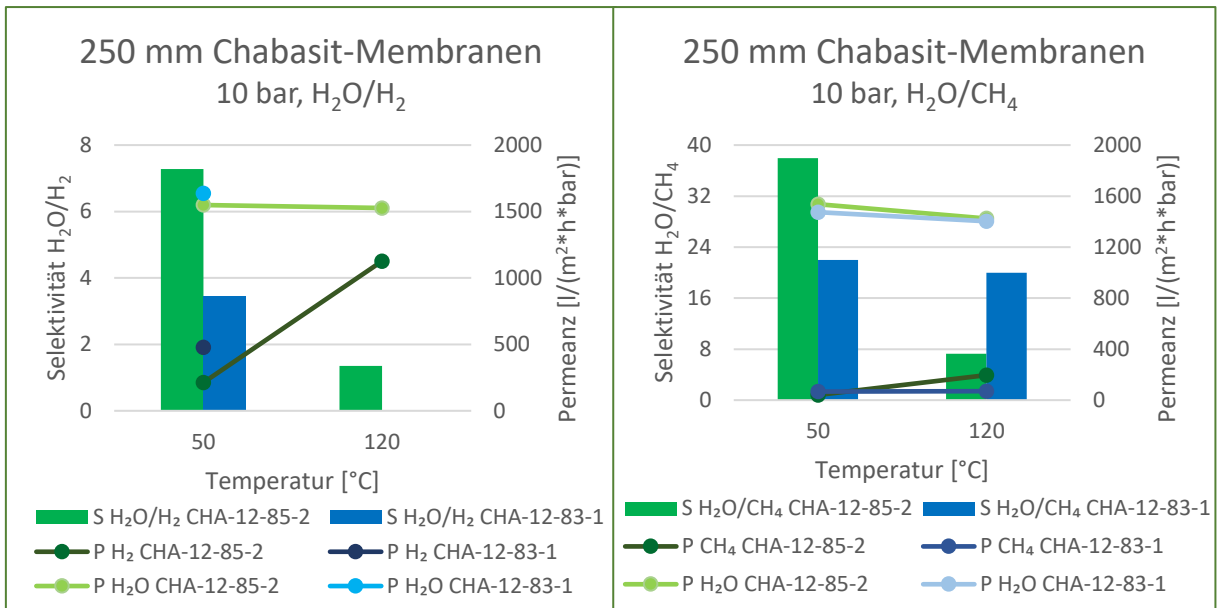


Abbildung 32: Ergebnisse der Gastrocknung von Wasserstoff (links) und Methan (rechts) mittels hochskalierten Chabasitmembranen (250 mm).

Von den hochskalierten Kohlenstoffmembranen wurden vom IKTS drei Stück bereitgestellt. Diese wurden, analog zu den vorherigen Versuchen, bei 50 °C (mit 90% H₂O-Sättigung) und 120 °C (mit 50% Sättigung), untersucht. Für die Trennaufgabe H₂O/H₂ wurden für die drei Membranen reproduzierbare Wasserpermeanzen beobachtet, die mit steigender Temperatur leicht sanken. Jedoch war der H₂-Schlupf der drei Membranen unterschiedlich, sodass verschiedenen Selektivitäten beobachtet wurden. Auch hier sank die Selektivität teils erheblich mit der Temperatur. Bei 50 °C erreichten die verlängerten Kohlenstoffmembranen PFA_1_2.ox und PFA_2reg Selektivitäten von 204 bzw. 114 und damit über dem gesteckten Ziel von 75.

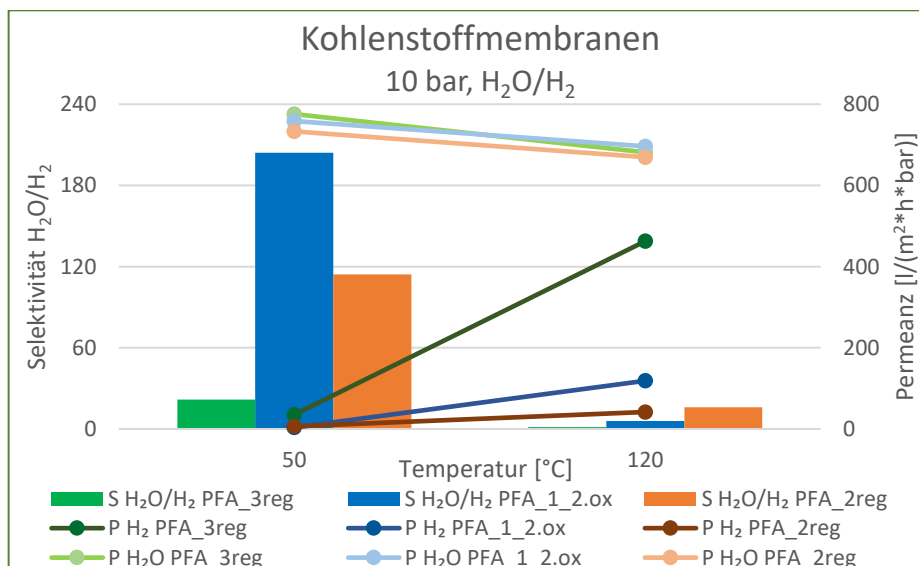


Abbildung 33: Ergebnisse und Vergleich der verlängerten Kohlenstoffmembranen PFA_3reg, PFA_1_2.ox und PFA_2reg für die Trennaufgabe H₂O/H₂.

Für die Trennaufgabe H₂O/CH₄ wurden erfreulicherweise bei allen drei 500-mm-Kohlenstoffmembranen nur sehr geringe CH₄-Permeanzen beobachtet. Die H₂O-Permeanzen waren für die drei Membranen sehr gut reproduzierbar. Aus den beiden zuvor genannten Faktoren ergaben sich sehr gute Selektivitäten von ca. 1.000. Für die Membran PFA_2reg ergab sich diese enorme Selektivität sogar bei 120 °C. Bei 50 °C überschritten alle Membranen deutlich die gewünschte Selektivität von 75 für diese Trennaufgabe.

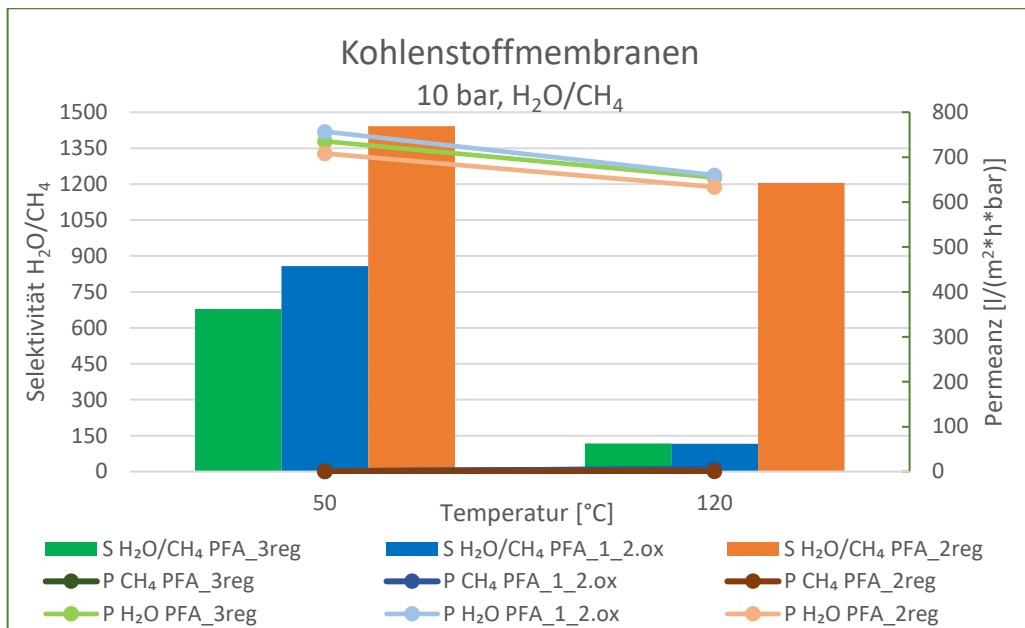


Abbildung 34: Ergebnisse und Vergleich der verlängerten Kohlenstoffmembranen PFA_3reg, PFA_1_2.ox und PFA_2reg für die Trennaufgabe H₂O/CH₄.

Vergleichend mit den 105-mm-Membranen kann man bei der Trennaufgabe H₂O/H₂ für die 500-mm-Membranen sagen, dass deren Selektivität ähnlich der der kleineren Membranen ist. Allerdings ging mit dem Upscaling der spezifische Permeatfluss von Wasser zurück.

Die beste Performance zeigten die Kohlenstoffmembranen für die Trennaufgabe H₂O/CH₄. Mit Membranen beider Größen wurden sehr hohe Selektivitäten im dreistelligen Bereich erreicht, da kein oder nur wenig Methan permeierte. Diese Selektivitäten waren jedoch nicht immer sehr reproduzierbar.

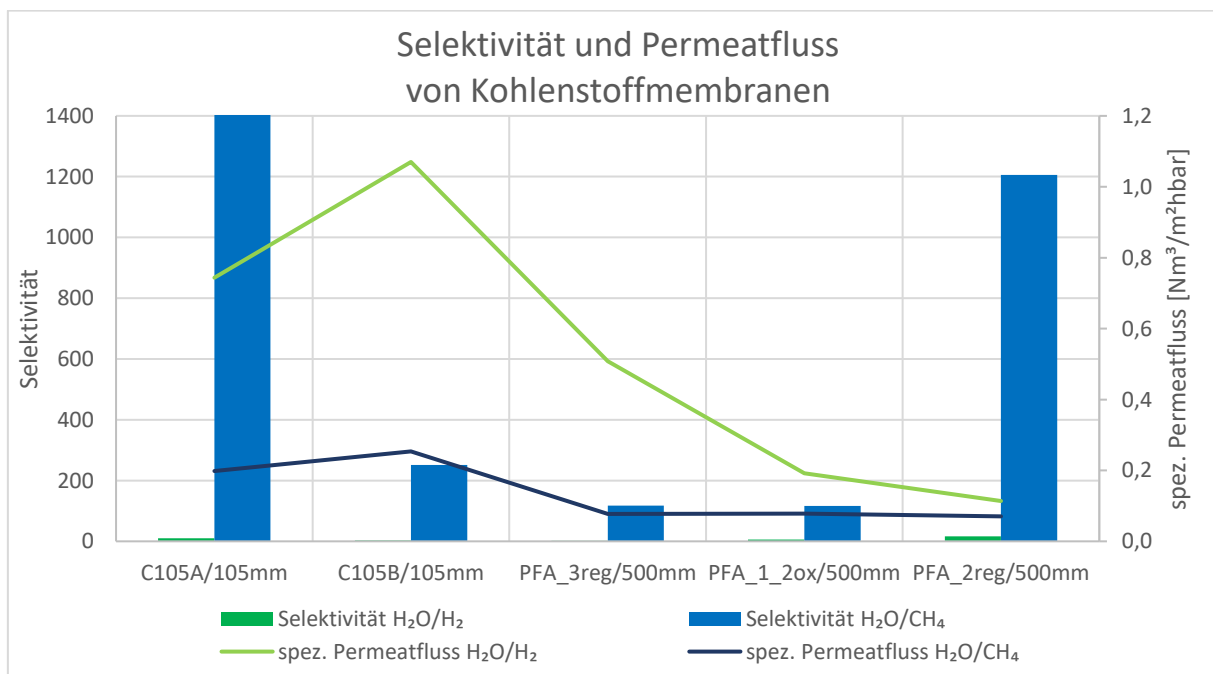


Abbildung 35: Vergleich der Selektivitäten und Permeatflüsse von 105- und 500-mm-Kohlenstoffmembranen bei der Trennaufgabe H₂O/H₂ (grün) und H₂O/CH₄ (blau).

2.4 Gas- und Wasserabtrennung im technischen Maßstab

2.4.1 Aufbau und Anpassung einer Laboranlage

Für die Membranversuche am DBI wurde eine vorhandene Anlage umgebaut. Es musste eine Wasserdosierung und die Option zur Nutzung von Sweepgas integriert werden. Da die Anlage zuvor für außenbeschichtete Membranen genutzt wurde, waren einige Veränderungen nötig, um sie mit innenbeschichteten Membranen zu nutzen. Zudem wurde ein Ofen angeschafft, der die Handhabbarkeit verbesserte und die vorherigen Heizmanschetten ablöste. Zudem wurden Molsiebfallen im Permeat zur Auswertung der Wasserabtrennung hinzugefügt.

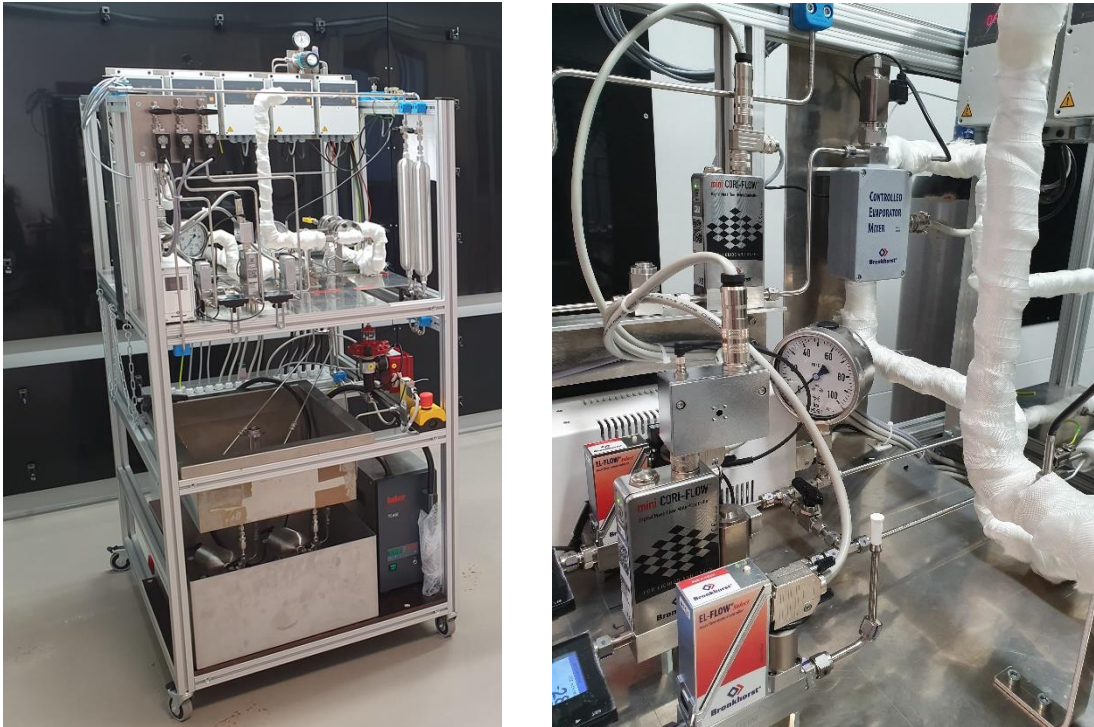


Abbildung 36: Versuchsstand DBI, rechts MFC und der Verdampfer für das Wasser (im Hintergrund) erkennbar.

Die Versuche begannen mit Stickstoff, um grundlegende Aussagen zum Membranverhalten treffen zu können. Stickstoff hat eine mit Methan vergleichbare Molekülgröße, ist aber nicht brennbar oder explosiv. Die Membranen wurden in einem Ofen temperiert.

In den ersten Monaten wurden Membranen mit geringer Selektivität geliefert, die Ergebnisse werden hier nicht dargestellt. Mit fortlaufender Projektlaufzeit änderte sich das, die Selektivität und der Wasserfluss über die Membranen stiegen deutlich an. Folgende Parameter spielen eine Rolle bei Ermittlung der Selektivität und Permeabilität:

- Temperatur
- Druck
- Wassergehalt (% Sättigung)
- Gasart (N_2 , H_2 , CH_4)

Das Membranprinzip ist in Abbildung 37 dargestellt.

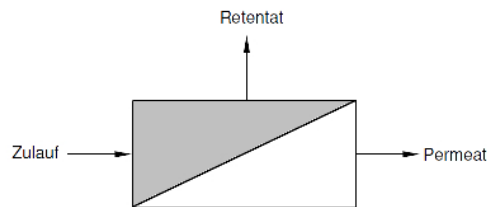


Abbildung 37: Membranprinzip, Zulauf = Feed.

Daneben konnte der Gasfluss über die Membran selbst, d.h. der Zulauf (Feed) variiert werden.



Abbildung 38: Behälter mit Molsieb zum Auffangen des durch die Membran getretenen Wassers.

Technisch besteht die Möglichkeit, ein „Sweepgas“ zu nutzen. Dies bedeutet, dass auf der Rückseite der Membran (der Permeatseite) ständig ein kleiner Gasfluss anliegt, der die durch die Membran tretende Komponente (hier Wasser) abtransportiert. Damit wird erreicht, dass die Triebkraft zwischen beiden Membranseiten stabil vorhanden ist, da sich das Wasser nicht auf der Rückseite der Membran ablagert (kondensiert). Außerdem erleichtert es die Bilanzierung des Wassers, da das Permeat (Wasser) vollständig zu einer Kondensatfalle oder einem Adsorbens transportiert wird.

Die Messung des Wassergehalts im Permeat erfolgte, indem ein getrocknetes Adsorbens (hier Molsieb, Abbildung 38) vor und nach dem Versuch gewogen wurde.

Die Messung des Gasflusses durch die Membranen (H_2 bzw. CH_4) erfolgt mittels gasartenunabhängiger Volumenmessgeräte.

2.4.2 Untersuchungen zur H_2O -Abtrennung

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der 500-mm-Kohlenstoffmembran PFA_2reg, wurde für diese einige Parameter genauer untersucht.

Zunächst wurde der Druck bei 120 °C, 1 l/min Feedgasstrom und 1,12 l/h Wasserzugabe zwischen 5 und 20 bar variiert. Es sei angemerkt, dass sich die Sättigung mit dem Druck ändert. Im Fall der Wasserstofftrocknung war der Druckaufbau nur bis 15 bar möglich. Bei der H_2 - und CH_4 -Trocknung waren die gleichen Trends zu beobachten: die H_2O -Permeanz sank mit steigendem Druck und damit auch die Selektivität. Die CH_4 -Permeanz stieg jedoch aufgrund der größeren Triebkraft mit dem Druck. Die H_2 -Permeanz zeigte keinen eindeutigen Trend.

Es ist ersichtlich, dass Selektivität und Wasserpermeanz mit steigendem Druck sinken. Dieses zunächst überraschende Verhalten kann auf den Effekt der Porenverblockung zurückgeführt werden. Bei niedrigerem Druck kann mehr Wasser im Gas aufgenommen werden. Dieses verblockt den Weg durch die Membran für das Gas. Für künftige Untersuchungen empfiehlt es sich daher bei niedrigem Druck (wie z.B. 5 bar) zu arbeiten, bzw. in diesem Bereich ein exakteres Optimum zu finden.

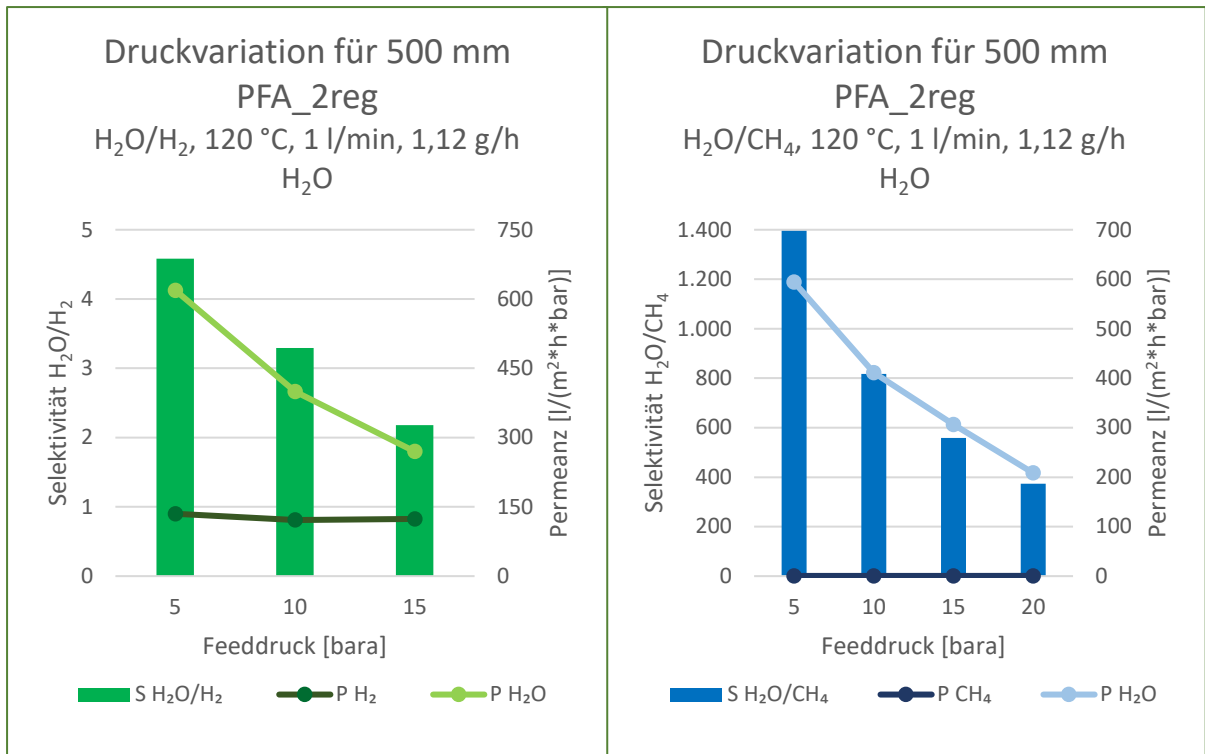


Abbildung 39: Die Druckoptimierung zeigt maximale Wasserpermeanzen und damit auch maximale Selektivitäten bei 5 bar. Methan- und Wasserstoffschlupf sind weitgehend druckunabhängig.

Weiterhin wurde die Sättigung optimiert. Dabei wurden 10 bar Druck, 2 l/min Feedgas und 1,12 g/h als konstante Parameter eingestellt. Auch hier ist zu beachten, dass sich die Sättigung mit der Temperatur ändert.

Obwohl sich die Permeanzen bei den beiden Versuchstemperaturen nicht deutlich unterscheiden, sinkt die Selektivität mit der Temperatur. Dieser Zusammenhang kommt einem wirtschaftlichen Betrieb der Anlage entgegen.

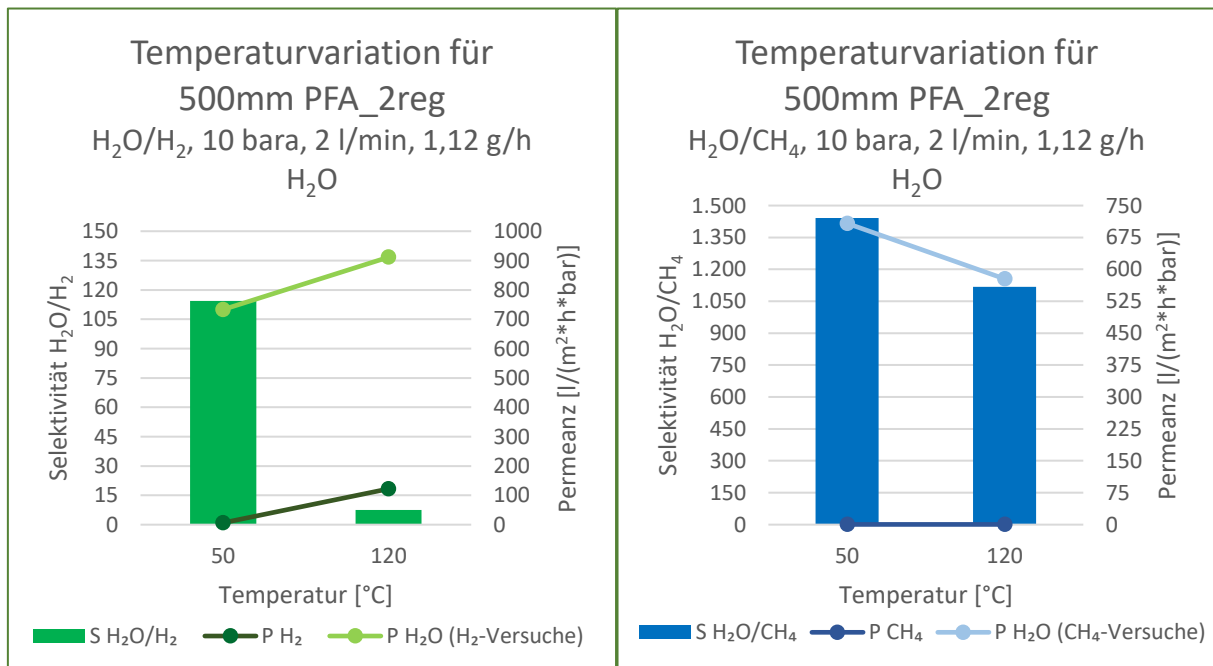


Abbildung 40: Temperaturoptimierung für die Trennaufgaben H₂O/H₂ (grün, links) und H₂O/CH₄ (blau, rechts). Es ergibt sich in beiden Fällen eine günstigere Selektivität bei 50 °C.

Weiterhin wurden die Selektivitäten der Gastrocknung bei verschiedenen Sättigungen untersucht. Dies ist relevant, da das Biogas auf bis zu 200 mg/m³ Wasser zum Einspeisen getrocknet werden muss. Die Membranen dürfen daher nicht nur bei hohen Sättigungen funktionieren, sondern müssen auch relativ trockenes Gas weiter trocknen können. Die Messungen wurden bei 120 °C, 10 bar und 1 l/min Feedgas durchgeführt.

Es zeigte sich, dass H₂- und CH₄-Permeanz von der Sättigung weitgehend unabhängig unverändert klein blieben. Auch die Wasserpermeanz zeigte keinen eindeutigen Trend. Damit blieb im Fall der Trennaufgabe H₂O/CH₄ auch die Selektivität von der Sättigung weitgehend unverändert. Nur für die Trennaufgabe H₂O/H₂ wurde die höchste Selektivität bei der größten Sättigung beobachtet. Ob die hohen Selektivitäten auch für geringste Wassergehalte noch stabil bleiben, konnte im Rahmen dieses Projektes leider nicht untersucht werden.

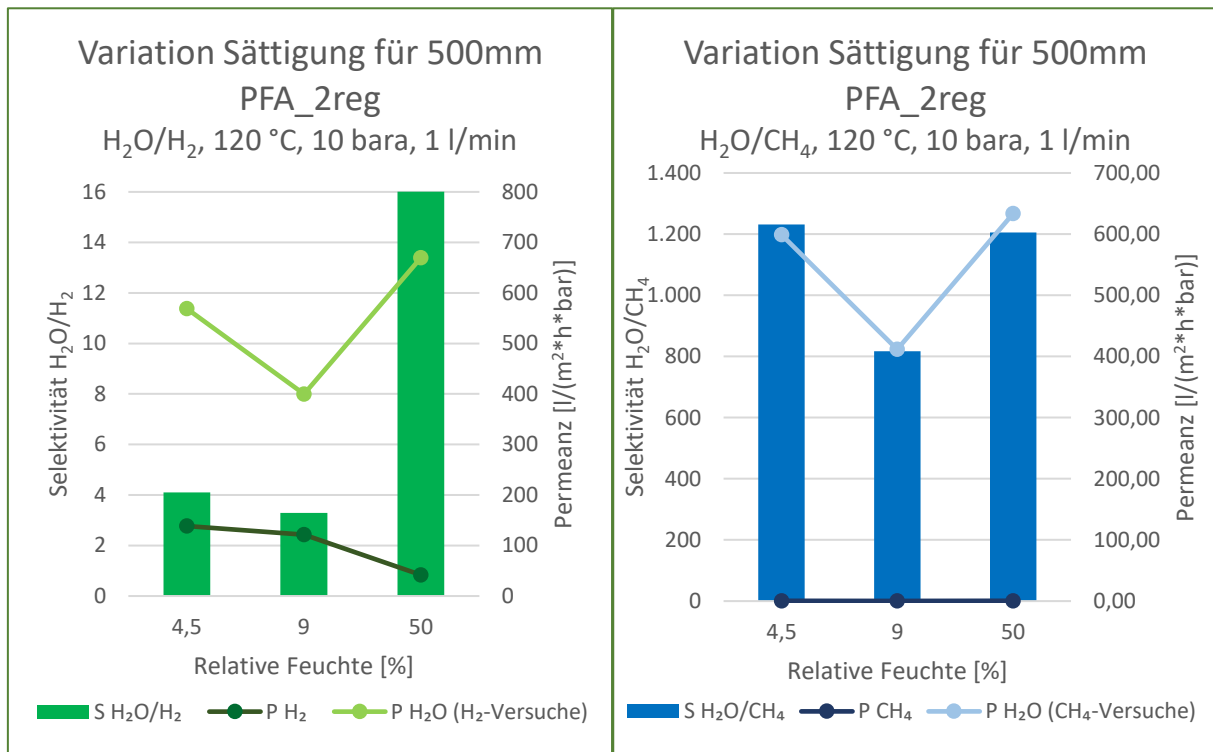


Abbildung 41: Variation der Sättigung für die beiden Trennaufgaben H₂O/H₂ (grün, links) und H₂O/CH₄ (blau, rechts). Für die Trocknung von Methan konnte keine Abnahme der Selektivität bei geringer Sättigung gefunden werden.

2.4.3 Wirtschaftliche und Wettbewerbliche Betrachtung

Zur Bewertung der wirtschaftlichen und technischen Betrachtung der H₂O-Abtrennung entstand ein zweiteiliges Berechnungstool. Dieses generiert im ersten Schritt die Equipmentkosten einer H₂O-Abtrennanlage anhand der nachfolgenden Leistungsparameter innerhalb einer Membranstufe. Da diese Betrachtungen vom DBI durchgeführt wurden, kommen bei der Analyse die Ergebnisse der am DBI durchgeführten Versuche zum Tragen.

- H₂O/CH₄-Selektivität
- Permeanzen von H₂O und CH₄
- Membranfläche je eingesetzte Membran
- Membrankosten pro m² Membranfläche
- Betriebszeit der Anlage

Im zweiten Schritt werden anhand von Literaturwerten die CAPEX- und OPEX-Kosten auf Basis der zuvor ermittelten Equipmentkosten überschlägig ermittelt. Diese Vorgehensweise lässt erste Kostenabschätzungen für ein zukünftiges Upscaling zu. Anhand der kumulierten CAPEX- und OPEX-Kosten lassen sich letztendlich die spezifischen Trocknungskosten bestimmen, wodurch Vergleiche mit anderen Gastrocknungstechnologien gezogen werden können. Weiterführend wird detailliert auf die Kalkulation der CAPEX- und OPEX-Kosten eingegangen. Für diese Kostenabschätzung wurden Studien zur Verteilung der CAPEX- und OPEX-Kosten bei Membranverfahren von [6] Ound [7] herangezogen. Dabei stellen die errechneten und dargestellten Werte eine erste Abschätzung dar. Die Erkenntnisse aus den zuvor genannten Studien werden für die Berechnung der CAPEX-Kosten herangezogen.

Equipment:

- Membrankosten mit 55,4 %
- Membranmodulkosten mit 16,9 %
- Kompressionskosten mit 27,7 %

Installation

- Rohrleitung
- Instrumentierung
- Freianlagen/Gebäude
- Anschlussleitungen
- Engineering
- Unvorhersehbares/Puffer
- Größenfaktor

Auf Grundlage real geplanter und gebauter Anlagen erfolgte im nächsten Schritt eine Bandbreitenbetrachtung der oben genannten Positionen in Abhängigkeit der Equipmentkosten durch das Einbeziehen von Minimal- und Maximalwerten. Für eine Gastrocknungsanlage lagen die Kosten zum Zeitpunkt der Berichtserstellung mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zwischen den ermittelten Abschätzungen. Für die weiteren Betrachtungen wurden die minimalen und maximalen Werte mit angegeben. Nachstehende Tabelle 8 gibt einen Überblick über die angewandten Faktoren zur Kostenbestimmung.

Tabelle 8: Übersicht der Faktoren für die Berechnung der minimalen (min) und maximalen (max) Kosten der aufgeführten CAPEX-Berechnungsfaktoren.

	Min	Max	Durchschnitt
Installation	0,15	0,15	0,15
Instrumentierung	0,30	0,40	0,35
Rohrleitungen	0,05	0,10	0,08
Freianlage/Gebäude	0,20	0,40	0,30
Versorgungs- und Servicebetrieb	0,05	0,20	0,13
Länge Anschlussleitungen	0,00	0,05	0,03
Summe	0,75	1,3	1,04
Engineering	0,20	0,35	0,28
Puffer	0,10	0,20	0,15
Größenfaktor	0,02	0,05	0,04
Summe	0,32	0,60	0,47

Für die Kalkulation der jährlich anfallenden CAPEX-Kosten wurde der Annuitäten- bzw. Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KWF) berechnet und auf die vorangegangene Kostenabschätzung angewendet. Für den KWF wurden folgende Annahmen getroffen:

- Abschreibungszeitraum n über 20 Jahre
- Zinsen i von 4 % mit einem daraus resultierenden Zinsfaktor von 1,04

Nach Anwendung der vorher definierten Annahmen von Abschreibungszeitraum und Zinsen ergab sich ein KWF für den betrachteten Fall von ca. 0,075. KWF größer 0 gelten als lohnende Investition.

Zur Darstellung des zukünftigen Potentials der Membrantechnologie wurden mögliche Weiterentwicklungen in der Membranherstellung abgeschätzt. Dies umfasst einen angepassten Technologiegrad inkl. besserer Membranperformance und Upscaling der Membranen auf andere Trägergeometrien und somit einer größeren verfügbaren Fläche.

Dabei erfolgt die Betrachtung in vier unterschiedlichen zeitlichen Einordnungen:

Labor (aktuell möglich)

Kurzfristig (bis 3 Jahre)

Mittelfristig (bis 6 Jahre)

Langfristig (bis 10 Jahre)

Unter Laborbedingungen konnte der Wasseranteil über eine Kohlenstoffmembran von 11 Vol.% auf ca. 2,7 Vol.% reduziert werden. Unter der Annahme, dass die abgetrennte Wassermenge linear im Verhältnis zur Membranfläche steht und dass bei einer Biogasanlage ca. 10% Wasser im Rohbiogas vorliegen, konnte über ein Berechnungstool für eine verhältnismäßig kleine Anlage mit 200 m³/h Rohbiogas eine Membranfläche von 37 m² ermittelt werden. Dabei soll ein Wassergehalt von max. 200 mg/m³ erzielt werden.

Einige Parameter sowie die Ergebnisse der Kostenschätzung sind nachfolgend in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Übersicht der benötigten Membrananzahl und deren Kosten für die definierten Technologiegrade der Membranen.

	Labor	kurzfristig	mittelfristig	langfristig
Fläche pro Membran in m ²	0,01	0,01	0,1	0,25
Preis pro m ² Membran in €	2.000	2.000	1.500	1.000
Anzahl Membranen / Stück	3.700	3.700	278	84
Membrankosten in €	74.000	74.000	41.625	20.813

Tabelle 9 veranschaulicht die Notwendigkeit eines Up-Scalings der eingesetzten Membranen, da allein der Einbau dieser Membranmengen eine logistische Herausforderung darstellen kann.

Tabelle 10 gibt einen Überblick der für die Bestimmung der CAPEX-Kosten verantwortlichen Positionen unter Berücksichtigung der durchschnittlichen für die einzelnen Leistungsszenarien für die Membranen.

Tabelle 10: Übersicht der ermittelten CAPEX-Kosten für eine Membrantrocknung von 1.000m³/h Rohbiogas.

	Labor	kurzfristig	mittelfristig	langfristig
Equipmentkosten	133.574	133.574	75.135	37.568
Installation	20.036	20.036	11.270	5.635
Rohrleitungen	46.751	46.751	26.297	13.149
Instrumentierung	10.686	10.686	6.011	3.005
Freianlage/Gebäude	40.072	40.072	22.541	11.270
Versorgungs- /Servicebetrieb	17.365	17.365	9.768	4.884
Anschlussleitungen	4.007	4.007	2.254	1.127
Enginierung und Bau	37.401	37.401	21.038	10.519
Unvorhergesehenes	20.036	20.036	11.270	5.635
Größenfaktor	5.343	5.343	3.005	1.503
CAPEX total in €	335.271	335.271	188.590	94.295
CAPEX in €/a	24.670	24.670	13.877	6.938

Die OPEX-Kosten beinhalten in der nachfolgenden Ausführung folgende Punkte:

- Elektrischer Strom
- Membranwechsel bzw. -standzeit
- Personal
- Wartung

Der Hauptteil an den Stromkosten ist auf die betriebenen Verdichter zurückzuführen. Dabei wird von 0,12 kWh/m³ verdichtetes Gas und einem Strompreis von 0,21 €/kWh ausgegangen. Da Langzeituntersuchungen fehlen, die Laborversuche jedoch vielversprechend waren, wird für die Kalkulation der OPEX-Kosten von einer durchschnittlichen Standzeit von 10 Jahren ausgegangen. Die jährlichen Kosten für Personal durch tägliche Kontrollaufgaben werden mit 2.000 € veranschlagt. Während sich die anfallenden Wartungskosten im Bereich von ca. 2 % der Equipmentkosten bewegen.

Auf Grundlage der ermittelten CAPEX- und OPEX-Kosten und der mittels Membranen abgetrennten H₂O-Menge können die spezifischen Biogastrocknungskosten in ct/m³ Rohbiogas kalkuliert werden. Die Betriebszeit der Anlage ist mit 8.000 h/a definiert.

Tabelle 11: Übersicht der ermittelten OPEX- und spezifischen Trocknungskosten.

	Labor	kurzfristig	mittelfristig	langfristig
Stromkosten in €/a	60.480	60.480	60.480	60.480
Membranstandzeitkosten in €/a	7.400	7.400	4.163	2.081
Personal in €/a	2.000	2.000	2.000	2.000
Wartung in €/a	3.339	3.339	1.878	939
OPEX in €/a	73.219	73.219	68.521	65.500
CAPEX und OPEX in €/a	97.889	97.889	82.398	72.439
spez. Trocknungskosten in ct/m ³	6,1181	6,1181	5,1499	4,5274
spez. Trocknungskosten in ct/kg	4,1297	4,1297	3,4762	3,0560

Aufgrund der vorliegenden TRL von ca. 3-4 sind die genannten Zahlen verhältnismäßig vage, jedoch nötig, um die Technologie in absehbarer Zeit und im Vergleich zu anderen Trocknungstechniken wirtschaftlich einordnen zu können. Als Alternative zu

Membranverfahren sind die Glykoltrocknung, Adsorptive Trocknung (Kieselgele, Molekularsieb, Aluminiumoxid) und eine Kondensationstrocknung zu erwähnen. Die Glykoltrocknung mittels TEG dürfte jedoch, aufgrund der vergleichsweise geringen Volumenströme an den meisten Biogasanlagen, nicht in Betracht kommen. Leider sind Angaben zur Wirtschaftlichkeit der genannten Methoden rar. In Quelle [8] können für den Fall einer Biogasanlage mit 500 m³/h Preise für eine Vortrocknung mittels Kondensation (0,081 Cent/(kWh Biogas)) und eine anschließende adsorptive Nachrocknung (0,009 Cent/(kWh Biogas)) gefunden werden, sodass sich insgesamt Trocknungskosten von 0,09 Cent/(kWh Biogas) ergeben. Daraus ergeben sich ca. 0,55 Cent/(m³ Biogas) für die Trocknung von Biogas. Im Vergleich dazu werden für die Membrananlage bei einem langfristig kalkulierten Prozess 3,06 Cent/m³ veranschlagt. Die zuvor gezeigten Daten zeigen, dass die Hauptkostentreiber des Prozesses zunächst die Kompressionskosten sowie an zweiter Stelle die Membrankosten sind. Im Rahmen dieses Projektes konnten am DBI mittels Kohlenstoffmembranen sehr hohe Selektivitäten von über 1.000 und moderate H₂O-Permeanzen von ca. 700 l/(m²*h*bar) für die Trocknung von Methan beobachtet werden. Eine Erhöhung der H₂O-Permeanz kann zu weiteren Einsparungen führen. Da für eine Einspeisung ins Erdgasnetz in jedem Fall eine Kompression des noch aufzureinigenden Biomethans nötig ist, können sich die Kompressionskosten für die Membrantrocknung mit Kompressionskosten für die Einspeisung positiv verrechnen, was den Membrantrocknungsprozess mit ca. 2,5 ct/m³ weniger Kosten wirtschaftlicher gestalten sollte. Es sei angemerkt, dass die Referenz für die Kosten der Molsieb-trocknung aus dem Jahr 2008 stammt, und dass es seitdem Preiskorrekturen gegeben haben dürfte. Letztlich können perspektivisch die Trocknungskosten mittels Membran möglicherweise mit der adsorptiven Trocknung konkurrieren. Durch das Potenzial zu weiterer Optimierung der Permeanz wäre es langfristig denkbar, dass die Membrantrocknung anderen Verfahren ökologisch und ökonomisch vorgezogen wird.

3 Fazit und Zusammenfassung

Aus den Messungen kann entnommen werden, dass die in M1 definierten Zielgrößen (H₂O/H₂ > 50 und H₂O/CH₄ > 75) für einen Typ Molsiebmembranen (NaA) erreicht wurden. Auch für Kohlenstoffmembranen kann dies das DBI für die Trennaufgabe Wasser/Methan sicher darlegen.

Die Trennwirkung der einzelnen Membranen hängt sehr stark von den gewählten Parametern ab. Über Laborversuche unter Variation von Druck, Temperatur, Sweepgaseinsatz und Gasfeuchte konnte der Prozess der hochselektiven Kohlenstoffmembran weiter optimiert werden. Es zeigte sich, dass die vom IKTS bereitgestellten C-Membranen hoher Selektivität gutes Potenzial für die Trocknung von Biogas haben. Dies betrifft die 105-mm-Membranen, aber auch insbesondere die hochskalierten 500-mm-Membranen. Weitere Optimierungen zu höheren Wasserpermeanzen könnten den Prozess langfristig zu einer Alternative bestehender Trocknungsprozesse machen.

Für die Trocknung von Wasserstoff haben sich in diesem Projekt NaA-Membranen als aussichtsreiche Kandidaten herausgestellt, wobei für eine praktikable Anwendung weiterer Entwicklungsbedarf bei der Selektivität besteht. Auch die hochskalierten 500-mm-C-Membranen zeigten bei 50 °C sehr gute Selektivitäten und moderate bis gute H₂O-Permeanzen.

Die Messergebnisse konnten für einige Membranen teils sehr gut reproduziert werden. Für andere Membranen wurde dieses Ziel nur partiell erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Hochskalierung möglich und sinnvoll ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on climate change, 1997.
- [2] <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/energiewende/co2-kohlenstoffdioxid-oder-kohlendioxid-emission-614692>
- [3] Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990 (Stand 01/2019).
- [4] P. Adler, Leitfaden Biogasaufbereitung und –einspeisung, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 5. Auflage, 2014.
- [5] Simon, A. et al., „Carbon nanotubes and carbon nanofibers fabricated on tubular porous Al₂O₃ substrates., Carbon (90), 2015, 25-33.
- [6] Lubenau, Udo; Kussin, Peter (2020): Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen der Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff-Erdgas-Gemischen. In: Energie Wasser-Praxis 71 (1), S. 60–66.
- [7] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, D. Stolten, Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses, *Journal of Membrane Science* **2010**, 359, 160–172.
- [8] W. Köppel und U. Karch, "Verfahrenstechnische Betrachtung der Reinigung von Biogas: Abschlussbericht," Karlsruhe, Rep. G 1/04/07, Dez. 2008.