



Tool-Box: Keramische Membranen für die Katalyse

Teilprojekt: Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus Erdgas

Öffentlicher Schlußbericht der Uhde GmbH

Bearbeitungszeitraum: 01.10.2003 bis 30.09.2006
Förderkennzeichen: 03C0343D
Projektleiter: H. Hederer (10/2003 bis 03/2004), S. Werth (ab 10/2004)

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Keramische Verbindungen mit einer Perowskit-Kristallstruktur zeigen bei erhöhten Temperaturen (700 bis 900°C) die Fähigkeit zur selektiven Leitung von Sauerstoff. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, mit Hilfe derartiger Materialien Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Gasen – beispielsweise Luft – ohne Einsatz einer Luftzerlegungsanlage abzutrennen. Im Rahmen des ConNeCat Leuchtturmprojektes KaMeRa (Keramische Membranen für die Katalyse) soll im Teilprojekt Synthesegas der Einsatz solcher Membransysteme untersucht werden. Ziel der Arbeiten war die Erarbeitung eines Verfahrenskonzeptes zur wirtschaftlichen Erzeugung von Synthesegas durch Membranreaktoren, sowie das Aufzeigen der grundsätzlichen Machbarkeit und möglicher technischer Herausforderungen.

Synthesegas wird neben dem *Steam Reforming* (Umsetzung von Methan mit Wasserdampf zu Gasen mit $H_2/CO \sim 3$) auch durch partielle Oxidation von Methan mit Sauerstoff erzeugt (*Autothermer Reformer, ATR*), wobei der Sauerstoff i. A. durch Luftzerlegung (Verflüssigung) gewonnen wird. Aufgrund des hohen Preises der klassischen Luftzerlegung sind alternative Verfahren von Interesse, die Sauerstoff günstiger erzeugen bzw. abtrennen können. Durch permselektiven Membranreaktoren kann der zur Partialoxidation benötigte Sauerstoff mit Hilfe von keramischen Membranen von einem Sauerstoffträger (meist Luft) bei höheren Temperaturen abgetrennt und zur Partialoxidation direkt verbraucht werden. Dabei werden der sonst einzusetzende ATR und die Luftzerlegungsanlage eingespart und durch einen Membranreaktor ersetzt.

Der Einsatz des Membranreaktors erfordert eine Reihe von Anpassungen am Verfahrenskonzept zur Syngasherstellung. Diese sollen gemeinsam mit den Projektpartnern geklärt werden, wobei neben den verfahrenstechnischen Problemen insbesondere die Membranherstellung sowie die grundsätzliche Machbarkeit derartiger Membransysteme von Interesse sind.

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Das Gebiet der Synthesegasdarstellung als Basis einer Vielzahl von Bulkchemikalien stellt seit Firmengründung einen Schwerpunkt der Uhde-Tätigkeiten dar. Uhde verfügt über eine Vielzahl technischer Referenzen insbesondere für die Düngemittelherstellung aus Synthesegas. Im Rahmen der Forschung und Entwicklung befasst sich Uhde seit mehreren Jahren mit allen technisch umsetzbaren Verfahren zur Synthesegasherstellung. Hierzu gehört auch die Untersuchung von Membranprozessen unter Berücksichtigung keramischer Systeme.



Als Ergebnis aus diesen Untersuchungen sowie aus dem Bau technischer Synthesegasanlagen stehen Know-how und Kenntnisse über die Einsatzmöglichkeiten, die konstruktiven Details sowie die Anforderungen verschiedener Synthesegasverfahren zur Verfügung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Vorfeld des Projektes wurde eine detaillierte Zeitplanung mit den Partnern erarbeitet, welche sowohl die zeitliche Verteilung der geplanten Arbeitspakete als auch der zu erfüllenden Meilensteine umfasste. Während des Projektverlaufes wurde durch Uhde das Controlling des Teilprojektes *Synthesegas* durchgeführt. Im Rahmen des Controllings erfolgte eine regelmäßige Bewertung des durch die Projektpartner erzielten Fortschrittes basierend auf Soll/Ist-Vergleichen.

1.4 Wissenschaftlich-Technischer Stand zu Vorhabensbeginn

Stand der Technik bei der Darstellung von Synthesegas ist die Reformierung von niederen Kohlenwasserstoffen sowie die partielle Oxidation (Vergasung) von höheren Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffderivaten.

Im Falle der Reformierung von Erdgas wird dieses in einem Primärreformer in extern befeuerten (allothermen) Rohrreaktoren (10 – 13 m Länge, 75 – 140 mm Durchmesser, Wandstärke 11 – 18 mm) bei Temperaturen von 800 – 900°C mit Wasser gemäß

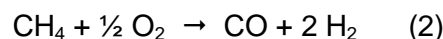


umgesetzt. Als Katalystoren finden geträgerte Ni-Kontakte Anwendung. Je nach Verwendungszweck des Synthesegases schließen sich weitere Prozessschritte wie CO-Konvertierung oder CO₂-Wäschen zur Einstellung des gewünschte H₂/CO-Verhältnisses an.

Bei einer Ammoniakanlage wird als zusätzlicher Prozessschritt eine sekundäre (autotherme) Reformierung mit Luft eingesetzt, um zum einen das in (1) dargestellte Gleichgewicht hinreichend weit zur Seite der Produkte zu verschieben, und zum anderen den für die spätere Ammoniaksynthese benötigten Stickstoff zuzugeben.

Die Umsetzung von Methan in einer allothermen Reformierung mit ggf. nachgeschalteter autothermer Reformierung ist eine seit vielen Jahren etablierte und optimierte Technologie, welche jedoch erheblicher Investitionskosten bedarf.

Eine insbesondere bei höheren Kohlenwasserstoff(derivat)en eingesetzte Alternative zur Reformierung ist die partielle Oxidation mit Sauerstoff. Hierbei wird die CH-haltige Verbindung (Z. B. Methan) mit reinem Sauerstoff bei sehr kurzen Verweilzeiten in einer homogenen Gasphasenreaktion bei Temperaturen bis 1300°C gemäß



umgesetzt. Je nach Verwendungszweck sind auch hierbei noch verschiedene Prozesstufen zur Einstellung eines gewünschten H₂/CO-Verhältnisses nachgeschaltet. Kostenträchtig ist hierbei insbesondere der Einsatz von reinem Sauerstoff, welcher im Allgemeinen durch eine vorgeschaltete Sauerstoffzerlegung erzeugt wird. Der Einsatz von Luft als Oxidationsmedium scheitert aufgrund des auftretenden Stickstoffballastes, welcher bei den meisten nachgeschalteten Prozessen unerwünscht ist und die erzielbare Maximaltemperatur stark herabsetzt (und damit das Gleichgewicht der Reaktion (1) nach links verschiebt).



Gemischtleitende keramische Membranen als kostengünstige Alternative zu den beschriebenen Systemen werden weltweit seit den frühen Arbeiten von Teraoka et al.¹ intensiv untersucht. Dabei steht besonders die Steigerung der erzielbaren Permeationsraten durch eine gezielte Variation der Membranzusammensetzung im Vordergrund². Für eine detailliertere Darstellung der wissenschaftlichen Aktivitäten der vergangenen 15 Jahre sei an dieser Stelle auf den Abschlußbericht der Uni Hannover/LIKAT verwiesen.

Parallel zu diesen wissenschaftlichen Aktivitäten erfolgten mit Hinblick auf das hohe kommerzielle Potential eine Vielzahl von Arbeiten in den FuE-Abteilungen verschiedener Firmen. Aufgrund des hohen Risikos wurden dabei teilweise erhebliche öffentliche Förderungen gewährt. Als bekannte Hauptakteure sind dabei insbesondere zwei Konsortien unter der Führung von Air Products (*ITM-group* zusammen mit ARCO, Argonne National Laboratory, McDermott Technology, Ceramtec, Chevron, Eltron Research, Norsk Hydro, Pennsylvania State University, Projekt seit 1997, 84 Mio. US-\$ Förderung durch das US-DOE) sowie Prax-Air (*OTM-group* zusammen mit BP Amoco, Sasol, Statoil und Phillips Petroleum; ebenfalls seit 1997) zu nennen.

Sowohl durch diese beiden Gruppen als auch durch eine Vielzahl weiterer Akteure wurden in den vergangenen 15 Jahren eine Reihe von Patenten eingereicht, so dass der patentrechtlich verfügbare Freiraum entsprechend gering ist. So spricht alleine die ITM-Gruppe von insgesamt 60 Patenten im eigenen Besitz.

Die ITM-Gruppe arbeitet mit geträgerten Flachmembranen in Taschenform, welche über ein zentrales Sammelrohr miteinander verbunden sind. Für die nötigen Hochtemperaturverbindungen kommen keramische Materialien zum Einsatz.³ Es war geplant, Ende 2005 eine Testanlage zur Gewinnung von 0,5 t/d Sauerstoff in Betrieb zu nehmen. Für 2009 ist der Bau einer ersten kommerziell nutzbaren Anlage zur Darstellung von Synthesegas mit nachgeschalteter Umsetzung zu Fischer-Tropsch-Produkten (800-1000 Barrel/Tag) geplant.

¹ Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe *Oxygen permeation through perovskite-type oxides* Chem. Let. (1985) 1743 – 1746.

Y. Teraoka, T. Nobunga, N. Yamazoe *Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides* Chem. Let. (1988) 503 – 506.

Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe *Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability* Solid State Ion. 48 (1991) 207 – 212.

² R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland *High temperature membranes in power generation with CO₂ capture* Chem. Eng. Proc. 43 (2004) 1129-1158.

M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo *Oxygen Permeation Through Dense Bi₂V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}* Ceramic Membranes J. Electrochem. Soc. 149 (2002) J93-J99.

A. Thursfield, I. S. Metcalfe *The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production* J. Mater. Chem. 14 (2004) 2475-2485.

Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, W. Yang *Ba effect in doped Sr(Co_{0,8}Fe_{0,2})O_{3-δ} on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes* Sep. Pur. Techn. 25 (2001) 419-429.

Z. Shao, Y. Cong, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang *Perovskite-type B-site Bi-doped ceramic membranes for oxygen separation* Chin. Sci. Bull. 45 (2000) 889-893.

X. Zhu, H. Wang, W. Yang *Novel cobalt-free oxygen permeable membrane* Chem. Comm. (2004) 1130-1131.

³ siehe z. B. US 2004/0185236, US 2004/0182306, US 2004/0186018 und US 2005/0031531



Die OTM-Gruppe unter Führung von Praxair arbeitet mit rohrförmigen Kompositmembranen bestehend aus einer Trägerschicht mit gradierter Porosität und einer darauf aufgebracht dichten Membran mit einer Dicke von etwa 100 µm. Die Eindichtung der keramischen Rohre in den Reaktor erfolgt dabei über Klemmringdichtungen.⁴

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit während der Projektbearbeitung erfolgte insbesondere mit den folgenden Projektpartnern:

Borsig GmbH: Apparatkonzepte für Membranreaktoren zur Synthesegasherstellung, Patentrecherche zu Membranreaktoren und membranbasierten Verfahren zur Synthesegasproduktion.

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg: Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in Membran- und Festbettreaktoren, Übernahme von Membrantransport- und Kinetikparametern, mathematische Beschreibung des Stofftransports in Gemischtleitern unter Anwendung der Wagnertheorie, Suche nach Schnittstellen zur Modellierung von gepackten Membranreaktoren mit porösen Inertmembranen.

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen/Physikalische Chemie: Synthese neuer Perowskitzusammensetzungen, Entwicklung von Schutzschichten, Ausprüfen von Flachmembranen in einem katalytischen Reaktor, Konzeption neuer Modulgeometrien (U-Form).

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik: Entwicklung spinnbarer perowskitischer Schlicker, Entwicklung eines Spinnprozesses für diese Schlicker, Test verschiedener Temperaturprogramme für die Sinterung solcher Fasern und Charakterisierung der hergestellten Fasern, Entwicklung von Hochtemperatur-Modulen.

Uni Hannover/Institut für Angewandte Chemie Berlin Adlershof: Testung der hergestellten Hohlfasern bei der Sauerstoffabtrennung aus Luft sowie der partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas, Ermittlung kinetischer Daten zum Steamreforming und zur partiellen Oxidation von Methan, Prüfung verschiedener Katalysatoreinbringungen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Direkte Darstellung von Synthesegas

Abb. 1 zeigt das Grundkonzept der Darstellung von Synthesegas aus Methan in einem reaktiven Membransystem. Auf einer Niederdruckseite wird Luft vorgelegt, während auf einer zweiten Hochdruckseite Methan bzw. eine Mischung aus Methan und Wasserdampf vorgelegt wird. Im Betrieb permeiert Sauerstoff von der Luftseite kommend durch die Membran und wird auf der Permeatseite mit Methan zu Synthesegas umgesetzt. Hierbei ist die Einbringung eines geeigneten Katalysators notwendig, um eine vollständige Oxidation des Methans zu CO₂ zu verhindern.

⁴ siehe z. B. EP 0 962 422, EP 0 984 500 und WO 01/73324

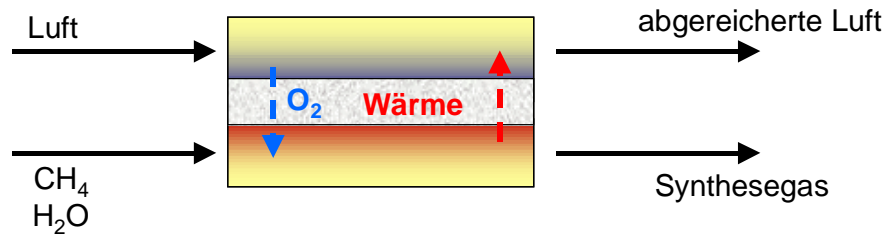


Abb. 1 Synthesegasdargestellung mittels perowskitischer Membranen (Katalysator nicht eingezeichnet)

In enger Zusammenarbeit mit Uhde wurden an der Uni Hannover sowie dem LIKAT Berlin (ehemals ACA) eine Vielzahl von Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt. Hierbei wurde deutlich, dass die exakte Abstimmung der Parameter

- permeierte Sauerstoffmenge,
- eingesetzte Katalysatormenge,
- Anordnung des Katalysators,
- Wasserdampf/Methan-Verhältnis und
- eingesetzte Methanmenge

entscheidend für die Erzielung guter Umsätze und Selektivitäten ist.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis eines entsprechenden Versuches, wobei deutlich wird, dass mit den am Fraunhofer IGB entwickelten Hohlfasern aus $\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZ) ein stabiler Betrieb über einen Zeitraum von etwa 300 h bei praktisch vollständigem Umsatz des eingesetzten Methans möglich ist.

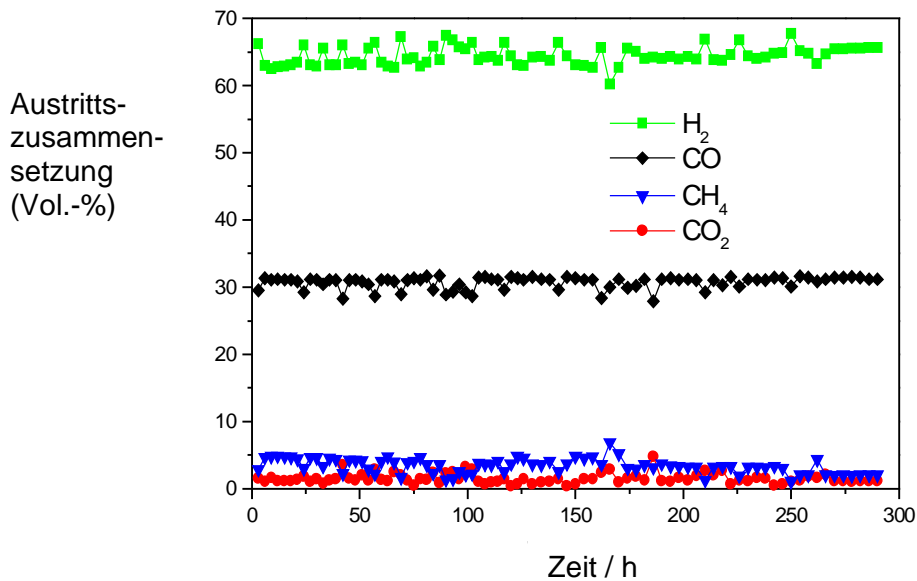
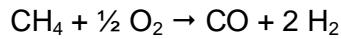


Abb. 2 Versuchsergebnisse zur räumlichen Trennung von Katalysatorschüttung und Faser

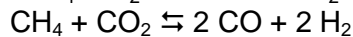
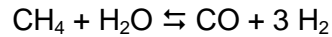
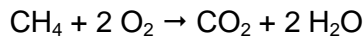


Ein offener Diskussionspunkt sind die ablaufenden Reaktionsschritte. So ist bisher nicht abschließend geklärt, ob die Synthesegasbildung

Variante a) über eine direkte partielle Oxidation des Methans gemäß



oder *Variante b)* über eine Totaloxidation des Methans mit anschließender Reformierung erfolgt:



Die Bedeutung der exakten Abstimmung zwischen permeierender Sauerstoffmenge und hinzugegebener Methanmenge verdeutlicht die folgende Abb. 3. Bei diesem Versuch wurde eine einzelne Faser mit Katalysator in einen Reaktor eingebaut und die zugegebene Methanmenge in insgesamt 5 Stufen variiert. Es zeigt sich, dass es mit abnehmender Menge an Methan zu einer Erhöhung des Methanumsatzes kommt, bis hin zu (in Abschnitt IV) einem praktisch vollständigen Methanumsatz.

Es zeigt sich jedoch ebenso, dass es während der untersuchten Betriebszeit von etwa 630 h offenbar noch zu einer kontinuierlichen Veränderung der Faser kommt. So ist in Stufe V beim Zurückschalten des Methanvolumenstroms nach 360 h auf den Ausgangswert von 30 ml/min ein gegenüber dem Anfangswert deutlich erhöhter Methanumsatz festzustellen. Es ist daher davon auszugehen, dass es im Falle der direkten Synthesegasdarstellung zu einem Einfahrverhalten der Fasern kommt.

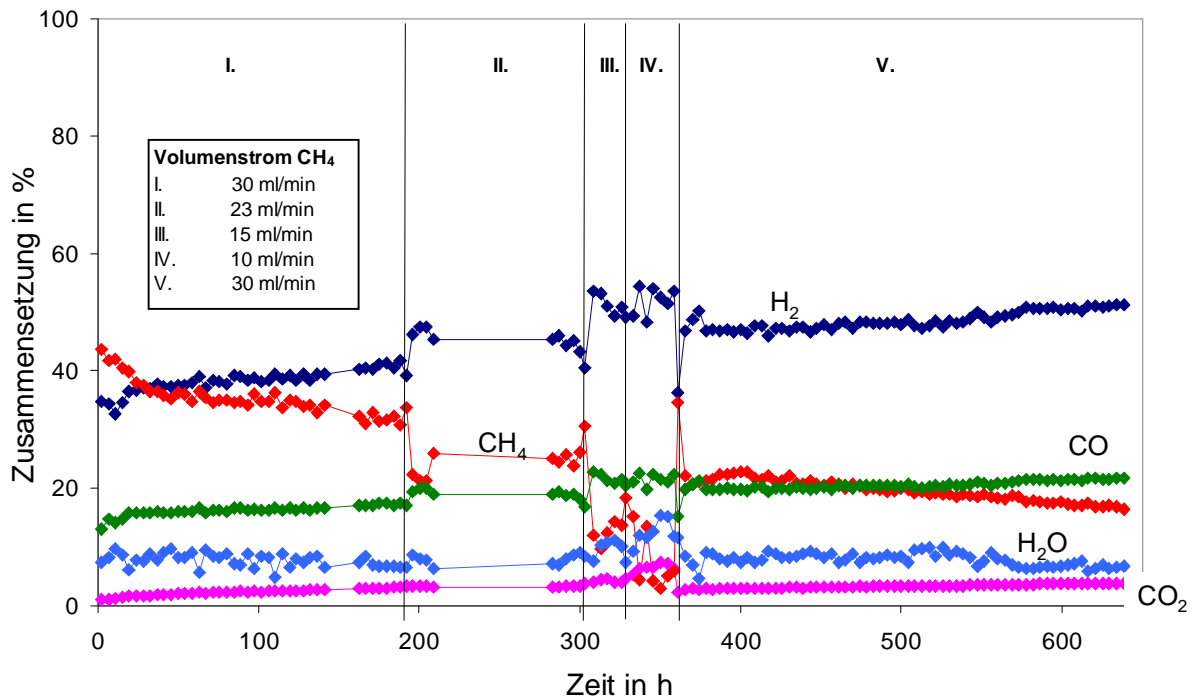


Abb. 3 Direkte Darstellung von Synthesegas - Variation der Methanmenge



Ein interessanter Aspekt der Versuche zur Synthesegasherstellung ist die Anordnung des Katalysators. So konnte gezeigt werden, dass die Fasern bei hohen Wasserstoffpartialdrücken reduziert werden, wodurch es zu einer Zerstörung der Membran kommt. Als möglicher Ausweg bietet sich die gezielte Einstellung eines Stofftransportwiderstandes zwischen Membran und Katalysator an. Dieser führt dazu, dass an der Membranoberfläche durch die ständige Nachlieferung von Sauerstoff ein lokal erhöhter Sauerstoffpartialdruck aufgebaut wird, welcher die Faser wirksam vor einer Reduktion schützt.

2.1.2 Sauerstoffanreicherung von Luft

Der Grundgedanke der Sauerstoffanreicherung von Luft ist in Abb. 4 am Beispiel der Darstellung von stickstoffhaltigen Synthesegas für die spätere Ammoniakherstellung gezeigt.

Hierbei wird in einem Membransystem Luft bei zwei unterschiedlichen Absolutdrücken vorgelegt. Im Betrieb permeiert Sauerstoff von der Seite höheren Druckes kommend zur Seite des niedrigeren Druckes, wo auf diese Weise eine bezüglich Sauerstoff angereicherte Luft erhalten wird. Im Gegensatz zu Polymermembranen können dabei über eine Variation der Betriebsparameter (Druckunterschied, Verweilzeit, Temperatur, Membranfläche) auch sehr hohe Anreicherungsgrade an Sauerstoff erzielt werden.⁵

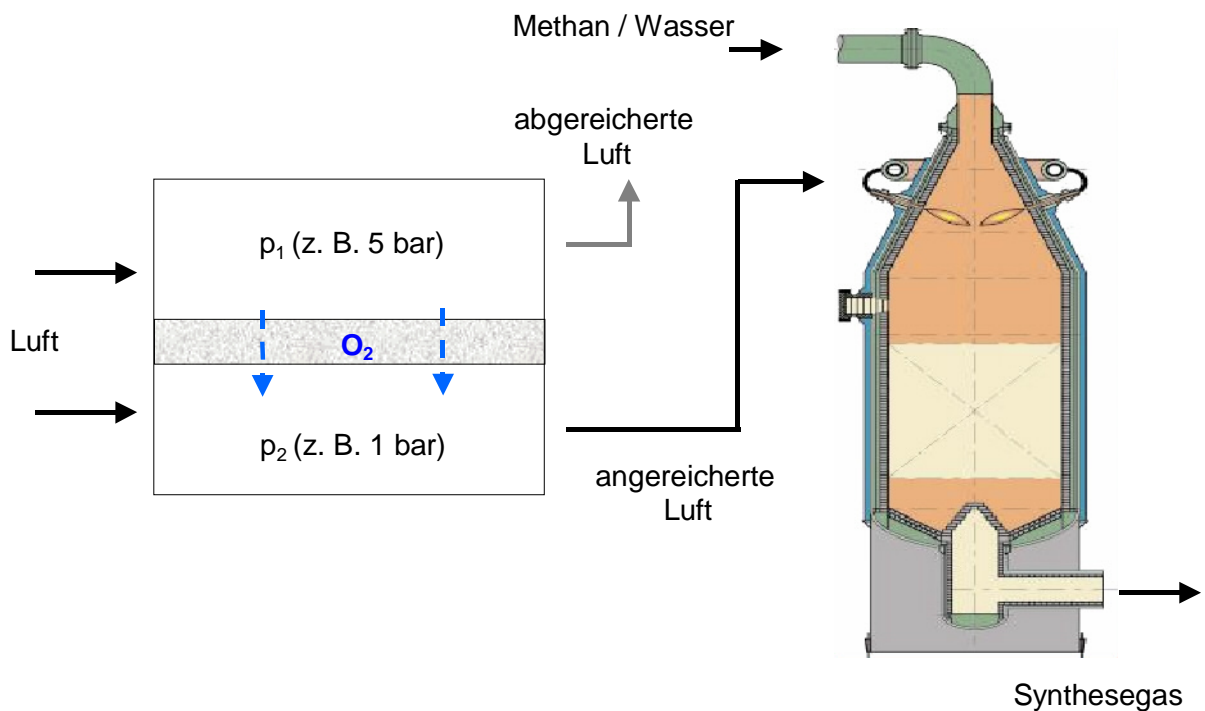


Abb. 4 Kopplung eines keramischen Membransystems mit einem Autothermen Reformier zur Darstellung von Ammoniak-Synthesegas

Beim Einsatz eines solchen Membransystems zur Darstellung stickstoffhaltigen Synthesegases wird die auf einen Sauerstoffgehalt zwischen 35 und 45 % angereicherte Luft gemeinsam mit Methan und Wasserdampf in einen nachgeschalteten ATR eingespeist, wo die Umset-

⁵ zum Stand der Technik bei der Sauerstoffanreicherung von Luft mittels Membransystemen siehe z. B. S. L. Matson, M. J. Ward, S. G. Kimura, W. R. Browall *Membrane oxygen enrichment* J. Mem. Sci. 29 (1986) 79-96 sowie R. W. Baker *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology* Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1393-1411.



zung des Methans zu Synthesegas erfolgt. Aufgrund der erhöhten Sauerstoffkonzentration kann dabei der ATR mit einer hinreichend hohen Austrittstemperatur betrieben werden, so daß sich nur ein geringfügiger Methanschluß ergibt. Als Resultat erhält man ein stickstoffreiches Synthesegas, welches bei geeigneter Prozessauslegung das für die nachfolgende Produktion von Ammoniak nötige H_2/N_2 -Verhältnis besitzt.

In Zusammenarbeit zwischen Uhde und Uni Hannover wurde dieses Verfahrenskonzept zur Sauerstoffanreicherung mit den entwickelten BCFZ-Hohlfasern näher untersucht. Es zeigte sich überraschenderweise, dass mit den üblichen Betriebsbedingungen vergleichsweise hohe Sauerstoffpermeationsraten erzielbar sind. Gleichzeitig wird die Membran bei dieser Betriebsweise auf beiden Seiten oxidierenden Atmosphären ausgesetzt, so dass keine Materialschädigung zu erwarten ist. Die folgende Abb. 5 zeigt das Resultat eines Versuches, bei dem für einen Zeitraum von 800 h eine auf etwa 42 % Sauerstoffgehalt angereicherte Luft erzeugt wurde.

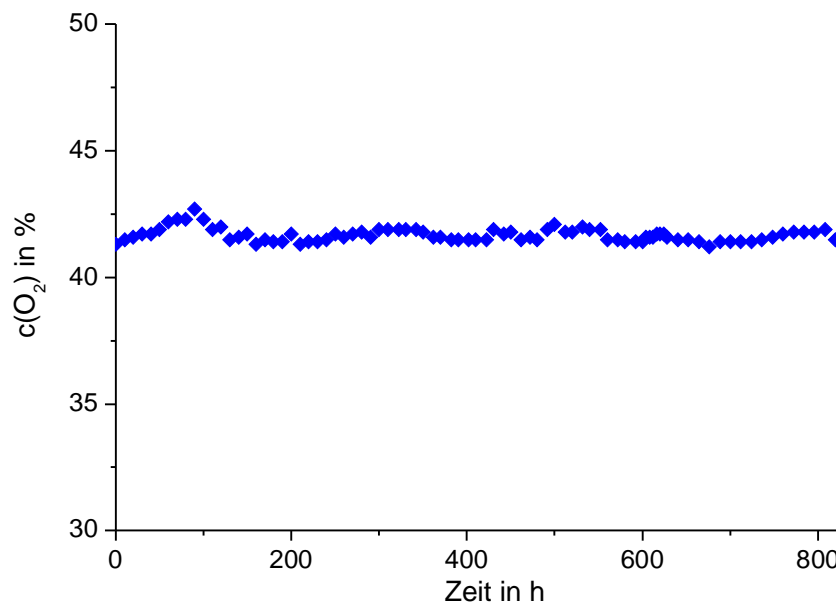


Abb. 5 Langzeitversuch zur Sauerstoffanreicherung in Luft

Im Rahmen einer energetischen Bilanzierung wurde das vorliegende System mit dem Stand der Technik verglichen. Zu diesem Zweck wurden entsprechende Aspen-Simulationen des neuen Verfahrenskonzeptes inklusive Massen- und Energiebilanzierungen erstellt und mit einem existierenden Referenzsystem zur Darstellung von Ammoniaksynthesegas auf Basis Steamreforming verglichen. Der Vergleich des Energiebedarfs wurde dabei gewählt, da im Bereich der Herstellung von Bulkchemikalien wie Ammoniak die anfallenden Kosten zu einem außerordentlich großen Anteil von den Energiekosten bestimmt werden. Aus diesem Grunde erfolgte in den vergangenen Jahrzehnten eine erhebliche Optimierung der etablierten Technologien im Hinblick auf eine bessere Energieintegration. Unabhängig von den exakten Investitionskosten ist es daher entscheidend, dass ein neues Konzept mindestens den gleichen Energiebedarf aufweist.

Um dieses Ziel einer vergleichbaren Energiebilanz zu erreichen, wurden ein optimiertes Verfahrenskonzept erstellt und anschließend der Einfluß der verschiedenen Betriebsparameter untersucht. Basierend auf den optimierten Simulationen ergibt sich ein Energiebedarf des



neuen Konzeptes auf Basis keramischer Membranen in etwa gleicher Höhe wie beim Stand der Technik.

Aufgrund der derzeit nicht zu beziffernden Preise für den Membranreaktor ist ein zusätzlicher Vergleich der Investitionskosten bisher nicht möglich.

Eine weitere technisch interessante Anwendung sauerstoffangereicherter Luft ergibt sich durch die Möglichkeit zur Brennstoffeinsparung bei Industrieöfen, wodurch gleichzeitig eine Reduktion klimaschädlicher CO₂-Emissionen ermöglicht wird.⁶

2.1.3 Pottungsentwicklung

Während der Projektentwicklung wurde deutlich, dass insbesondere die für den Übergang zu größeren Membranflächen nötigen Hochtemperaturdichtungen zwischen keramischen Hohlfasern und dem metallischen Reaktormantel ein herausforderndes materialwissenschaftliches Problem darstellen. Für ein geeignetes Dichtungsmaterial ergeben sich dabei insbesondere die folgenden Anforderungen:

- Der thermische Ausdehnungskoeffizient muß an das Dehnungsverhalten der Keramik bzw. des Reaktormaterials angepasst sein.
- Der Schmelzpunkt des Dichtungsmaterials muß hinreichend hoch liegen, so dass es auch bei Anliegen eines Absolutdruckunterschiedes unter Betriebstemperatur nicht zu einem signifikanten viskosen Fließen kommt.
- Das Dichtungsmaterial muß eine hinreichende chemische Inertheit gegenüber der Perowskitkeramik aufweisen.

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden eine Vielzahl von möglichen Dichtungsmaterialien untersucht und auf ihre Einsatzmöglichkeit hin charakterisiert. Ein vollständig zufriedenstellendes Dichtungsmaterial konnte bisher jedoch nicht identifiziert werden. Die weitere Untersuchung dieser Problematik ist ein Hauptaspekt des Folgeprojektes SynMem.

2.1.4 Modulentwicklung

Durch die Projektpartner Uhde und Borsig wurden verschiedene Konzepte für Labormodule mit einer größeren Zahl an Fasern entwickelt. Grundgedanke dabei ist die Einbringung eines beidseitig geklebten Faserbündels in einen metallischen Reaktormantel, welcher anschließend bei höheren Temperaturen und Drücken betrieben werden kann. Entscheidend für ein solches Modul ist dabei insbesondere die Abstimmung des thermischen Dehnungsverhalten der beteiligten Materialien, sowie der Einsatz eines unter den zu erwartenden Betriebsbedingungen beständigen Modulmantels.

Durch Uhde und Borsig wurde ein entsprechendes Material ausgewählt und als Basis für den Bau der Module durch Borsig verwendet. Anschließend wurden durch das IGB Faserbündel hergestellt und in das Modul eingebracht. Hierbei konnten jedoch aufgrund der bereits beschriebenen Probleme bei der Pottungsentwicklung noch keine langzeitstabilen, dichten Einklebungen der Fasern erreicht werden.

⁶ R. Jeschar, E. Specht, H.-G. Bittner *Brennstoff- und Kosteneinsparung durch Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft in Industrieöfen* Stahl u. Eisen 108 (1988) 835-840.



Abb. 6 Labormodul

2.1.5 Weitere Anwendungen

Gemeinsam mit der Uni Hannover wurden eine Reihe weiterer Anwendungen untersucht. Dies betrifft neben den bereits beschriebenen Verfahrenskonzepten

- Direkte Darstellung von Synthesegas durch partielle Oxidation von Methan und
- Erzeugung sauerstoffangereicherter Luft

insbesondere die folgenden Anwendungen:

- Erzeugung reinen Sauerstoffes durch Nutzung von Wasser als Spülgas und
- Oxidative Dehydrierung niederer Kohlenwasserstoffe.

Die dabei erzielten Resultate sind – sofern veröffentlichbar – in den Publikationen des Projektpartners Uni Hannover dargelegt.

2.2 Voraussichtliche Nutzung der Ergebnisse

Die ursprüngliche vorgesehene Verwertungsplanung bleibt bestehen. Uhde ist weiterhin an der Erarbeitung von grundlegendem Know-how für die Entwicklung von Prozessen mit dem Teilschritt „Membrangestützte katalytische Synthesegasproduktion“ interessiert.

Im Rahmen des Projektes konnten die gewünschten Resultate weitgehend erzielt bzw. die erwarteten Effekte bestätigt werden. Insbesondere ist es gelungen, die vom Partner IGB erfolgreich hergestellten keramischen Hohlfasern für die direkte Darstellung von Synthesegas sowie für die Sauerstoffabtrennung aus Luft unter Nutzung inerter Spülgase einzusetzen. Im Falle der Synthesegasdarstellung konnten dabei hervorragende Umsätze und Selektivitäten erzielt werden.

Als eines der wichtigsten Hindernisse für eine kommerzielle Nutzung der Membrantechnologie ist derzeit die nur teilweise gelöste Frage der Dichtung Keramik/Metall zu sehen. Diese Fragestellung wird im Folgeprojekt SynMem bearbeitet, dessen Ergebnisse bei einer erfolgreichen Bearbeitung des Problems dann gemeinsam mit den Ergebnissen des abgeschlossenen Projektes KaMeRa für den Bau und Vertrieb von technischen Anlagen unter Verwendung keramischer Membransysteme genutzt werden sollen.



Während der Projektbearbeitung wurden durch Uhde und Borsig insgesamt drei Patente angemeldet:

- DE 10 2005 005 464 „Verbunde keramischer Hohlfasern, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung“
- DE 10 2005 006 571 „Verfahren zur Sauerstoffanreicherung in Gasen, dafür geeignete Anlagen sowie deren Verwendung“
- DE 10 2005 060 171 „Oxidationsreaktor und Oxidationsverfahren“

Vor Projektbeginn wurde durch Uhde bereits eine weitere thematisch verwandte Anmeldung getätigt.

2.3 Fortschritte Dritter, die während der Durchführung des Vorhabens bekannt wurden

Während der Bearbeitung des Vorhabens wurden keine Fortschritte Dritter bekannt, die das Erreichen der Projektziele grundsätzlich in Frage stellen. Es wurde jedoch ein zunehmendes Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft an der Herstellung keramischer Hohlfasern deutlich. Dies zeigt sich insbesondere an mehreren Veröffentlichungen von Liu et al. und Tan et al.⁷. Die beschriebenen Herstellungsverfahren sind jedoch aufwendiger als die vom Projektkonsortium eingesetzten Verfahren.

Insbesondere im Rahmen der wissenschaftlichen Literatur wurden ferner Leistungsdaten und Standzeiten weiterer keramischer Materialien bekannt, welche jedoch durchweg im Bereich dessen liegen, was auch mit den durch das Konsortium untersuchten BCFZ-Fasern erreichbar ist.

2.4 Veröffentlichung der Ergebnisse

Folgende Publikationen sind bisher erschienen:

J. Caro, G. Grubert, S. Schirrmeister, K.-J. Caspary, *Membranreaktoren in der Stoffwandlung – Stand und Perspektiven*, Chemie Ingenieur Technik, 76 (2004) 1270.

S. Peter, J. Caro, H. Wang, T. Schiestel, *Herstellung von Synthesegas unter Verwendung perowskitischer Membranen*, Chemie Ingenieur Technik, 77 (2005) 1001.

Durch die Hochschulpartner erfolgten weitere Publikationen in referierten Zeitschriften und in Form von Postern. Eine Aufstellung aller Veröffentlichungen ist im Abschlußbericht der Uni Hannover enthalten.

⁷ X. Tan, Y. Liu, K. Li *Preparation of LSCF Ceramic Hollow-Fiber Membranes for oxygen Production by a Phase-Inversion/Sintering Technique* Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 61-66.

X. Tan, Y. Liu, K. Li *Mixed Conduction Ceramic Hollow-Fiber Membranes for Air Separation* AIChE Journal 51 (2005) 1991-1999.

S. Liu, G. R. Gavalas *Preparation of Oxygen Ion Conducting Ceramic Hollow-Fiber Membranes* Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 7633-7637.