

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben: Entwicklung und Optimierung eines neuen Verfahrens zur Aufarbeitung von Biogas auf Erdgasqualität mittels Membranverfahren; Teilvorhaben 2

Zuwendungsempfänger:

Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig

Förderkennzeichen:

12EKF017 bzw. 22401712

Laufzeit:

01.04.2012 bis 31.03.2014

Datum der Veröffentlichung:

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



Dr. Jörg Hofmann

Institutsleitung
Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
an der Universität Leipzig



Dr. Jens Möllmer

Projektleiter
Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
an der Universität Leipzig

Inhaltsverzeichnis

I. Ziele.....	1
1. Aufgabenstellung	1
1.1 Ziel des Vorhabens	1
1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
2. Stand der Technik.....	7
2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	7
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
II. Ergebnisse.....	9
1. Erzielte Ergebnisse	9
1.1 Konzeption des Prüfstandes für Membranmodule (AP1 und AP2)	9
1.1.1 Planung und Bau des Prüfstandes.....	9
1.1.2 Validierung und Optimierung des Prüfstandes	11
1.2 Festlegung der Prüfstandards	13
1.3 Durchführung der Messungen	14
1.3.1 Durchführung der Permeatflussmessungen	14
1.3.2 Durchführung der kontinuierlichen Versuche	15
1.3.3 Durchführung der Tracer-Experimente im Sweep-Betrieb	15
1.4 Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen zur Charakterisierung	17
1.4.1 Permeabilitätsmessungen	17
1.4.2 Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und Selektivität	20
1.4.4 Fazit	22
1.5 Simulation von äußeren Einflüssen auf die Membraneigenschaften	22
1.5.2 Simulierte Lagerung bei Temperaturen < 0 °C	26
1.5.3 Fazit	28
1.6 Simulation von äußeren Einflüssen auf die Membraneigenschaften	29
1.6.1 Zyklus mit der Gaszusammensetzung CO ₂ -N ₂ -H ₂ S	29
1.6.2 Zyklus mit der Gaszusammensetzung CO ₂ -N ₂ -H ₂ S-O ₂	31
1.6.3 Fazit	34
1.7 Betrachtungen zum Sweep-Verhalten der Membranmodule.....	35
1.7.1 Tracerexperimente mit reinen Gasen.....	36
1.7.1 Tracerexperimente mit Gasgemischen	37
1.7.3 Fazit	39
2. Verwertung.....	40
2.1 Voraussichtliche Nutzen	40
2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten.....	40

2.3	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	41
3.	Erkenntnisse von Dritten	41
4.	Veröffentlichungen	41
4.1	Wissenschaftliche Beiträge in Form von Vorträgen auf Tagungen, Kolloquien und Seminaren.....	41
4.2	Wissenschaftliche Beiträge in Form von Poster auf Tagungen, Kolloquien und Seminaren	41
4.3	Wissenschaftliche Publikationen.....	42
5.	Literatur	42

I. Ziele

1. Aufgabenstellung

1.1 Ziel des Vorhabens

Das Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung, die Konstruktion und der Bau einer Pilotanlage zur Herstellung von Biomethan durch Membrantrennung. Die Kapazität der Pilotanlage soll zwischen 50 und 100 Nm³ h⁻¹ Rohbiogas liegen. Die Anlage soll die derzeit am Markt befindlichen Membrananlagen hinsichtlich Produktgasqualität deutlich übertreffen und den Methanschluß signifikant reduzieren. Neben Effizienzkriterien soll die Anlage im Dauerbetrieb Zuverlässigkeit und Langlebigkeit unter Beweis stellen.

Die Membranaufbereitungsanlage kann die Leistungsfähigkeit nur im Umfeld einer bereits bestehenden Biogasaufbereitungsanlage ohne erhebliche finanzielle Risiken unter Beweis stellen. Gründe dafür sind:

- Es ist eine Einspeiseanlage notwendig, um die Einspeisefähigkeit des Produkts Biomethan nach den Regeln des DVGW nachzuweisen. Eine Investition in entsprechende Messtechnik würde erhebliche Investitionen nach sich ziehen.
- Die gesamte Peripherie – Biogasvorreinigung, Biogastrocknung und Kühlung, wie auch eine leistungsfähige Prozesssteuerung ist an einem Standort mit Biogasaufbereitung bereits vorhanden und senkt die Projektkosten erheblich.
- Das dauerhaft anstehende Biogas kann bei Ausfall, Umbau oder anfänglich unzureichender Leistung der Membrananlage durch die bereits bestehende Aufbereitungsanlage verarbeitet werden und muss nicht thermisch entsorgt werden.

Durch die Installation der Pilotanlage parallel zu einer bereits bestehenden Anlage auf der Basis der Aminwäsche besteht die Möglichkeit, in Abhängigkeit vom Trennerfolg der Membrananlage das methanangereicherte Biogas entweder direkt in das Netz oder in den bereits bestehenden Aufbereitungsprozess (Aminwäsche) einzuspeisen. Daraus ergibt sich ein hohes Maß an Anlagensicherheit und der Austrag von Methan als explosives (und klimagefährdendes) Gas ist ausgeschlossen.

Deshalb ergibt sich am Standort kein Mehrwert durch die Membranaufbereitung! Jedoch erzwingt eine Anlage mit Pilotcharakter eine alternative Verwertung des Gases, da die Kosten für abgenommenes, aber entsorgtes Gas ein großes finanzielles Risiko darstellen. Daher bietet sich als Standort für diese Anlage die Biogasanlage und Biogasaufbereitungsanlage der MT-Biogas GmbH bzw. Einspeiseanlage der Stadtwerke Zeven an. Die Integration der Membrananlage in die vorhandene Anlagentechnik stellt dabei kein Problem dar. Stromversorgung, Warmwasser-, Kaltwasser- und Kühlwasserbedarf sowie Gasanalysen nach Qualität und Menge sind bereits vorhanden und werden auch für die Membrananlage genutzt.



Abb.1: Foto der Biogasanlage und Aufbereitung nach dem Prinzip der drucklosen Aminwäsche.

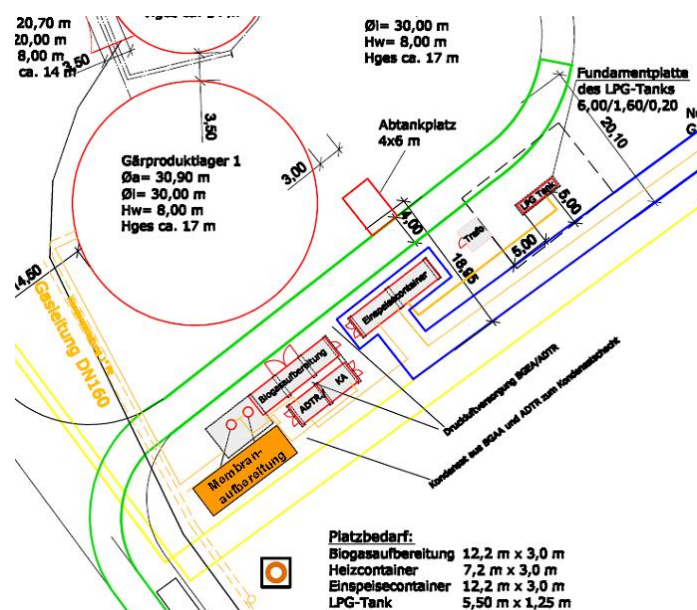


Abb.2: Lageplan der BGA, BGAA und BGEA am Standort der MT-Biogas GmbH Zeven.

Die Aufgaben des Instituts für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig im Teilvorhaben 2 bestehen aus:

- Der Planung und des Aufbaus eines Prüfstandes zur Charakterisierung von neuen und gebrauchten Membranmodulen
- Der Definierung von Güte-Parametern, die der Charakterisierung der Membranmodule dienen
- Der Variation von Prozessparametern, um eventuelle Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit der Membranmodule hervorzurufen und diese zu charakterisieren (z.B. Schädigung durch Schadgaseinfluss oder Temperaturwechsel)
- Nachstellen des Prozesses im Labor mit begleitender Gasanalytik und Prozessüberwachung zur Ermittlung von Zyklenstabilität und Lebensdauer
- Unterstützung der Partner bei der Installation, der Kalibrierung und der Validierung der online-Analysentechnik

Der innovative Charakter des Projektes fußt auf den von der EVONIK Fibres GmbH gefertigten Membranmodulen, die gegenüber verfügbaren Membranen deutlich verbesserte Trenneigenschaften aufweisen. Die zurzeit beim Hersteller im Feldtest befindlichen Membranmodule sollen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht werden. Die Pilotanlage ist so zu gestalten, dass die Aufgaben der CO₂-Abtrennung, der Trocknung und der H₂-Abscheidung optimal aufeinander abgestimmt werden.

Ein zweites Gebiet der Forschung ist die Untersuchung der Membranen hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Spurengase im Biogas. Das betrifft typische Gasbegleitstoffe wie Schwefelwasserstoff oder Verdichteröle. Eine Abschätzung der Lebensdauer der Module ist wegen des starken Einflusses auf die Betriebs- und Wartungskosten unverzichtbar.

Die Kapazität der benannten Membrananlage im Feldtest beträgt 10 m³ h⁻¹ Rohbiogas und wird bereits in dem von EVONIK Fibres GmbH entwickelten Verfahren betrieben. Prozessparameter und Schaltbild werden zur Verfügung gestellt, für das die EVONIK Fibres GmbH die Patentrechte hält. Auf dieser Grundlage gilt es, die Anlage um Faktor 25 auf 250 m³ h⁻¹ auszulegen. Die Entwicklungsarbeit zielt im Anlagenbau auf die konstruktive und sicherheitstechnische Gestaltung und auf die Gasverdichtung bzw. notwendige Vorreinigung, unter Berücksichtigung der im Labor festgestellten Trenn- und Betriebseigenschaften, ab. Die Anlage muss voll automatisiert wer-

den, Datenspeicher und Datenreports sind zu generieren, um einen stabilen 24-Stunden-Betrieb nachweisen zu können.

Um diese Ziele zu erreichen, ist es zwingend erforderlich die Membranmodule auf die genannten Aufgaben hin zu untersuchen und den Anlagenbetrieb außerhalb eines Kundenauftrages zu optimieren. Die Investition in eine Aufbereitungstechnologie wird dem Landwirt nur möglich sein, wenn etablierte Technik mit nachgewiesener Leistungsfähigkeit dem Finanzierungskonzept zu Grunde liegt.

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Ablauf des Teilvorhabens 2 des Institutes für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig ist in sechs Arbeitsetappen unterteilt. Diese sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die jeweiligen Arbeitsschwerpunkte sind dabei in Absprache mit den Projektpartnern durchgeführt wurden.

In der ersten Projektphase 2012 wurde der Aufbau des Prüfstandes zur Bestimmung der Reingaspermeabilitäten geplant und realisiert. Die aufgebaute Apparatur kann so im Temperaturbereich von -20 °C bis 80 °C und im Druckbereich bis maximal 10 bar betrieben werden. Zudem wurden vom Projektpartner MT-BioMethan GmbH (MTB) zwei neue Membranmodule zur Verfügung gestellt, ein drittes wurde selbst beschafft. Anschließend konnte mit den ersten Grundlagenuntersuchungen begonnen werden, die wesentlicher Bestandteil des Arbeitspaketes 1 waren (AP 1). Nach Planung der Erweiterung des Prüfstandes erfolgte die Bestellung der Geräte und notwendigen Bauteile (Membran-Kompressor, Druckbehälter 50 l, Druckbehälter 10 l, Massenflusszähler, Druckregler, Heizung, Wärmetauscher). Nach Erhalt aller relevanten Bauteile und dem Bau des Prüfstandes wurde das AP 1 erfolgreich abgeschlossen.

Arbeitspaket 2 konnte nach Erhalt und Sichtung der ermittelten Daten zu den neu angeschafften Membranmodulen ebenfalls erfolgreich abgeschlossen werden. Anschließend wurde mit den ersten Stressungsversuchen an ausgewählten Membranmodulen begonnen. Dabei wurde nach Rücksprache mit den beteiligten Projektpartnern zunächst der Einfluss von Temperaturänderungen aufgrund von Tag-Nacht-Wechseln wie sie im Sommer und im Winter auftreten simuliert. Zudem wurde in Langzeitversuchen die Auswirkung von H_2S bzw. $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ -Gemischen auf die Trenneigenschaften der Membranmodule am Prüfstand untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeiten in Arbeitspaket 3 umfasst einen Zeitraum von ca. einem Jahr.

Parallel dazu wurden in enger Zusammenarbeit mit der Firma MT-BioMethan GmbH die Arbeitspakete 4 und 5 geplant und umgesetzt. Das Vorhaben schließt mit dem Arbeitspaket 6, der Erstellung eines Abschlussberichtes ab.

Tab. 1: Arbeitspakete des Teilvorhabens 2 des Institutes für Nichtklassische Chemie e.V. (INC).

Nr.	Arbeitsetappe	INC
I	Grundlagen Trennverhalten der Membranen im Labor Standortentwicklung	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Konzeption eines Prüfstandes und Festlegen der Prüfstandards ➤ Prüfen der fabrikneuen Membranen hinsichtlich des Trennverhaltens
II	Detail- Engineering	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Auswertung der Analysen und Darstellung der Ergebnisse neuer Membranen der EVONIK Fibres GmbH
III	Errichtung und Inbetriebnahme	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Untersuchung des Einflusses und des Verhaltens von Nebenbestandteilen und Spurenkomponenten (z.B.: H₂S, NH₃, Staub) auf die Trennleistung ➤ Gezielte Alterung der Membranen durch Exposition mit Problemkomponenten und deren Gemischen und Untersuchung zu deren Einfluss auf die Trennleistung
IV	Optimierung des Gesamtprozesses	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nachstellen des optimierten Gesamtprozesses im Labormaßstab inkl. Gasanalytik ➤ Austestung der Trennmöglichkeiten mit weiteren Biogasgemischen ➤ Validierung der online-Messergebnisse
V	Betriebsphase	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Test von Membranmodulen aus der Anlage bzgl. Leistungsfähigkeit und Lebensdauer ➤ Gasanalytische Überwachung der Permeat- und Retentatströme
VI	Konzepte, Abschlussbericht	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Basierend auf den Ergebnissen des AP III bis V wird eine Auswertung zum Trennverhalten und Lebensdauer der Membranen erstellt, mit Bezug auf unterschiedliche Rohgasqualitäten und Gasbegleitstoffe ➤ Auswertung der online-Betriebsdaten und Ausarbeitung eines Abschlussberichts in Bezug auf die gesteckten Ziele

2. Stand der Technik

2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Es gibt bisher nur wenige Membrananlagen zur Gasaufbereitung, die sich im kontinuierlichen Betrieb befinden. War der Methanschluß vor einigen Jahren noch so hoch, dass das Abgas durch Beimischung zum Biogas in einem BHKW genutzt wurde, sind heutige Anlagen durchaus in der Lage ein CO₂-Abgas mit 1 bis 3 % Methan zu erzeugen. Die Produktgasqualität erreicht ca. 95 % Methan, was in H-Gas-Netzen nicht ausreichend ist. Bei Erhöhung der Methankonzentration auf über 98 % steigt der Anteil an Methan laut Bebra Biogas GmbH im Abgas auf ca. 8 %, was bei NaWaRo-Gas ca. 15 % der Wertstoffe sind. In Tabelle 2 ist ein Überblick von typischen Anlagenkenndaten unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren aufgeführt.

Tab. 2: Anlagenkenndaten von Aufbereitungsverfahren von Biogas zu Biomethan.^[1]

Kriterien	PSA	DWW	Membranverfahren Stand der technik L	Membranverfahren Stand der technik H	Membranverfahren Projektziel
Arbeitsdruck	4 - 7 bar	4 - 7 bar	7 bar	7 bar	16 bar
Methanverlust	< 3 %	< 2 %	< 3 %	< 8 %	< 0,5 %
Methananteil	ca. 96 %	ca. 97 %	ca. 95 %	ca. 98 %	ca. 98 %
Wärmebedarf	nein	nein	nein	nein	nein
Stromverbrauch in kWh/m³	0,25	0,25	0,24 bis 0,30	0,24 bis 0,30	0,24 bis 0,30

Es ist erkennbar, dass alle physikalischen Verfahren mit hohem Methanverlust im Abgas zu kämpfen haben und chemische Verfahren auf Wärme zur Regeneration angewiesen sind. Das Membranverfahren als technisch einfache Variante hat zum Ziel, nur mit Strom betrieben die Produktqualität der chemischen Wäschen zu erreichen. Aufgrund der hervorragenden Trenneigenschaften und dem speziellen Betrieb der Modulsätze ist es möglich, die Rückführung von Permeat in den Prozess auf geringere Werte zu halten, als zurzeit üblich. Deshalb ist es das Ziel, weniger als

0,30 kWh m⁻³ Stromverbrauch zu erreichen. Damit würde das Trennverfahren nach dem EVONIK-System den jetzigen Verfahren bei gleichen Betriebskosten bei der Produktausbeute und Produktqualität überlegen sein.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wird in enger Kooperation zwischen den drei Partnern, der MT-BioMethan GmbH, der MT-Biogas GmbH jeweils mit Sitz in Zeven und dem Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig (INC) durchgeführt.

Eine wesentliche Zusammenarbeit wurde von allen Partnern mit der EVONIK Fibres GmbH gepflegt. Im Rahmen von gemeinsamen Treffen und Telefonkonferenzen wurden Ergebnisse sowie das Voranschreiten des Projektes diskutiert. Hier ist vor allem Herrn Dr. Jörg Balster, Frau Dr. Ingrid Velthoen sowie Herrn Norbert Krutzler für ihr entgegengebrachtes Engagement zu danken.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1 Konzeption des Prüfstandes für Membranmodule (AP1 und AP2)

1.1.1 Planung und Bau des Prüfstandes

In der ersten Projektphase des Teilvorhabens 2 des Institutes für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig wurde ein Prüfstand zur Charakterisierung der Membranmodule konzipiert und aufgebaut (Arbeitspaket 1).

Der Prüfstand zur Ermittlung der Reingaspermeabilitäten wurde so konzipiert, dass eine Messung des Permeatflusses in Abhängigkeit des Differenzdruckes möglich war. Diese Messung wird auch als statisches Messprinzip bezeichnet.^[2] Dazu wurde eine Anlage nach dem in Abbildung 3 wiedergegebenen Schema aufgebaut. Der Fluss wurde permeatseitig bei geschlossenem Ventil 2 (Spülgas) mit Hilfe eines Massenflusszählers direkt gemessen. Der Massenflusszähler ist dabei auf das jeweilige verwendete Gas einstellbar und gibt die Flüsse direkt in ml min^{-1} an.

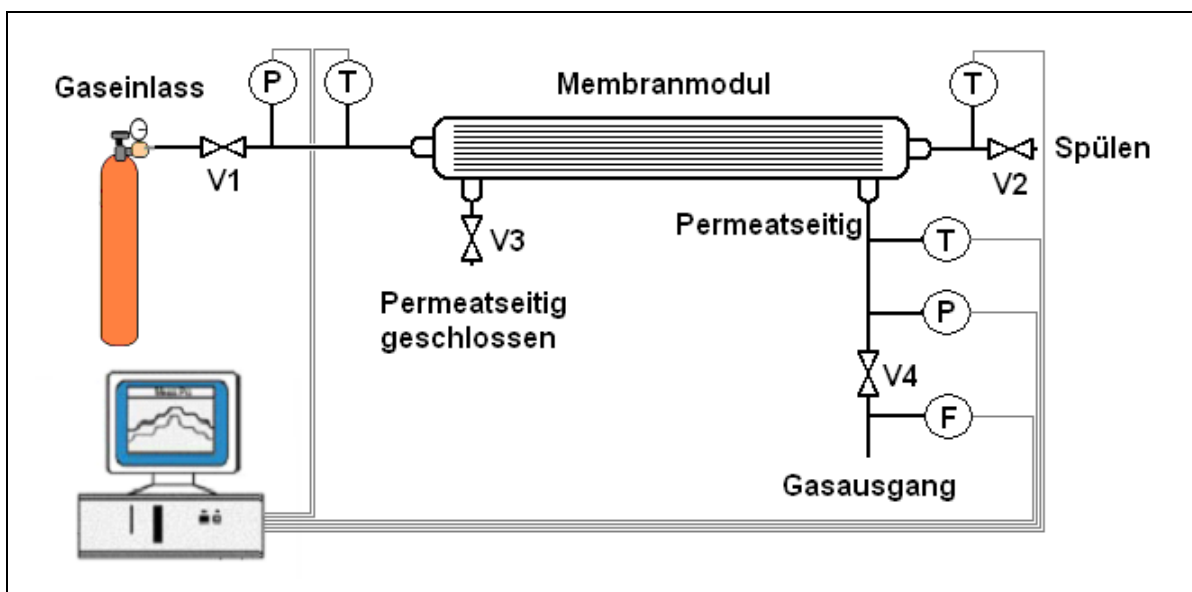


Abb. 3: Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Reingaspermeabilitäten von Reingasen.

Für die Messungen wurde eingangsseitig und ausgangsseitig (permeatseitig) der Druck gemessen. Die Differenz bildet den Differenzdruck. Nach Anlegen des Messgases wurde eingangsseitig der Druck erhöht, kurze Zeit gewartet und nach sich einstellenden konstanten permeatseitigen Druck der Durchfluss bestimmt. Durch zusätzlich angebrachte Temperatursensoren wurde die Temperatur sowohl vor der Memb-

ran als auch retentat- und permeatseitig bestimmt. Die Membran selbst wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf die jeweiligen Messtemperaturen temperiert. Der eintretende Gasstrom hatte in allen Fällen eine konstante Temperatur von 25 °C.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen beim Bau des Teststandes wurde dieser modulartig erweitert. Der resultierende Prüfstand kann somit für die Bestimmung der Reingaspermeabilitäten als auch für die Untersuchung mit korrosiven Gasen wie H₂S im kontinuierlichen Betrieb dienen. Schematisch ist der Aufbau des Prüfstandes in Abbildung 4 zu sehen. Es wurden zunächst die Anlagenvolumina erweitert. Anschließend ein Kompressor (Membran-Pumpe), ein Wärmetauscher und ein Massenflussregler membraneingangsseitig integriert. Membran ausgangssseitig wurden Druckregler eingesetzt und ein zusätzliches Ausgleichsvolumen dient zum Druckausgleich. An drei Stellen der Apparatur (Membran eingangsseitig, retentatseitig und permeatseitig) wurden Probenentnahmestellen eingefügt, die es erlauben, Gasproben zu nehmen. Diese Gasproben können dann per Gaschromatographie analysiert werden. Mit dieser Anordnung ist es somit möglich den technischen Prozess nachzustellen und gleichzeitig in einer statischen Messanordnung die Reingaspermeabilitäten zu bestimmen. Die genauen Spezifikationen des Prüfstandes sind in Tabelle 3 angegeben.

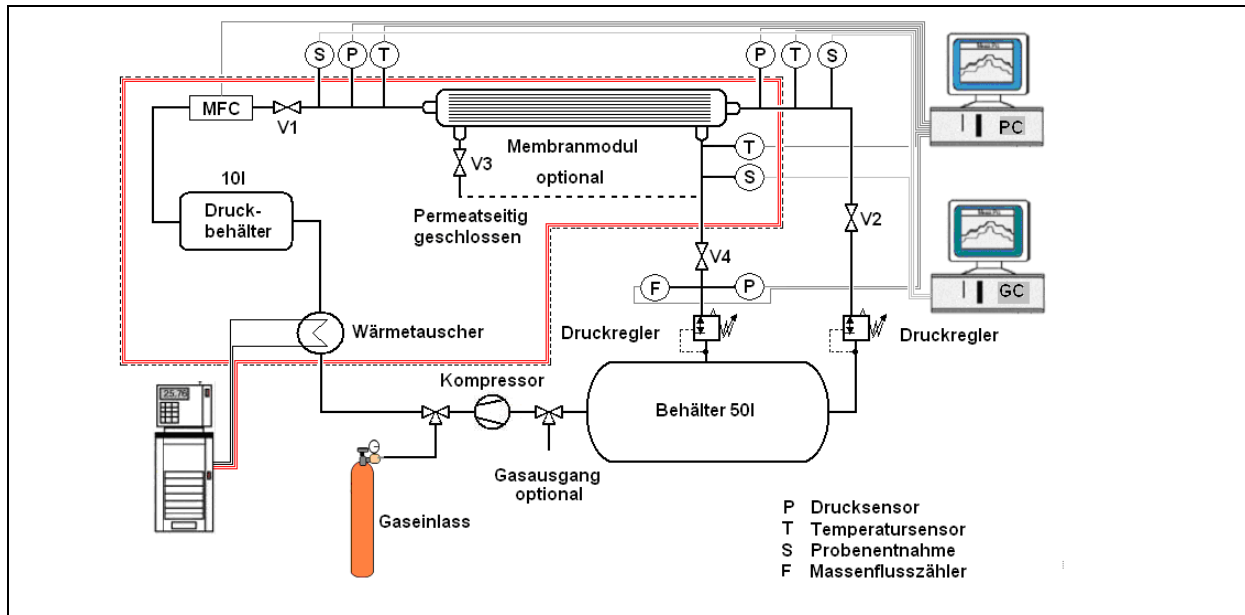


Abb. 4: Schematische Darstellung des Prüfstandes zur Bestimmung von Reingaspermeabilitäten sowie zur Simulation des kontinuierlichen Betriebes.

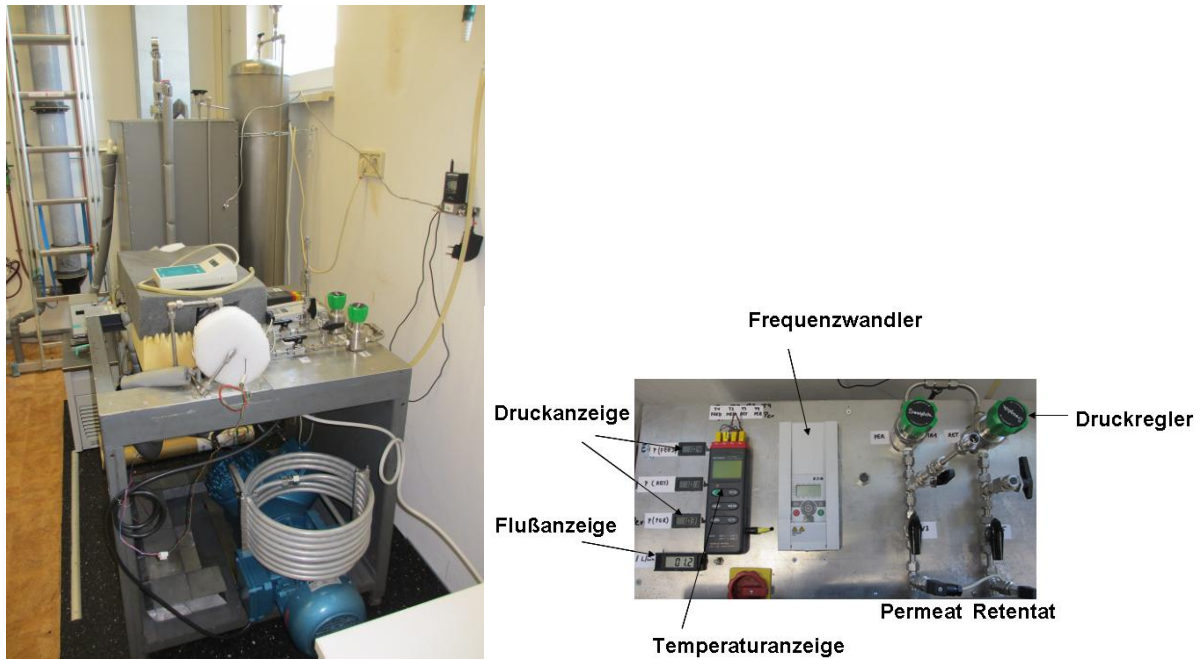


Abb. 5: Prüfstand (links) sowie dessen Steuerungs- und Anzeigeneinheit (rechts).

Tab. 3: Spezifikation des Prüfstandes

Spezifikation	Einheit	Wert
Temperaturbereich (Wärmetauscher)	T / °C	-20 bis 80
Druckbereich (Membran eingangsseitig)	P / bar	1 bis 10
max. Fluss	F / L min ⁻¹ F / Nm ³ h ⁻¹	100 6
Gesamtanlagenvolumina	V / L	ca. 70

1.1.2 Validierung und Optimierung des Prüfstandes

Der neu aufgebaute Prüfstand wurde auf Vergleich der mit unterschiedlichen Flussmessern erhaltenen Messergebnisse geprüft. In Abbildung 6 sind Messdaten für die Permeation von CO₂ an einem Membranmodul gezeigt. Die Messungen wurden mit drei unterschiedlichen Messgeräten durchgeführt. Zu den verwendeten Geräten gehörten die in Tabelle 4 aufgeführten.

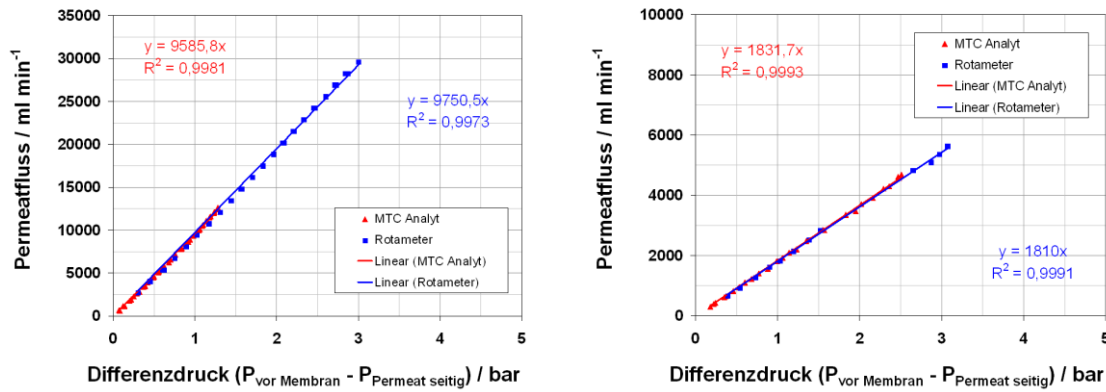


Abb. 6: Permeatfluss in Abhängigkeit des Differenzdruckes für CO₂ (links) und O₂ (rechts) an einem Membranmodul bei 25 °C, gemessen mit MTC Analyt und Rotameter (bereits korrigierte Werte angegeben).

Tab. 4: Spezifikationen der verwendeten Flussmessgeräte.

Bezeichnung	Spezifikation	Genauigkeit	Besonderheit
MTC Analyt	0 - 12,8 l min ⁻¹	>1 l min ⁻¹ = 0,8 - 1 % <1 l min ⁻¹ = >3 %	digitaler Volumen- oder Massenflussmesser; gasartunabhängig (Messwerte werden bereits in korrigierter Form ausgegeben)
Rotameter	unterschiedliche Ausführungen 0 - 2200 l h ⁻¹ 0 - 220 l h ⁻¹ 0 - 60 l h ⁻¹	?	Schwebekörper-Durchflussmesser; gasartabhängig (Messwerte werden über Korrekturformel umgerechnet)
ADM 2000 Agilent	0,5 - 1000 ml min ⁻¹	± 3 %	Volumenfluss-Messung; gasartunabhängig (Messwerte werden bereits in korrigierter Form ausgegeben)

Folgende Erkenntnisse konnten nach Prüfung der Flussmessungen erhalten werden und wurden im weiteren Verlauf des Projektes beachtet:

- a) CO₂- und O₂-Permeabilitäts-Messungen werden mit dem MTC Analyt durchgeführt, da mit diesem Messgerät der optimale Messbereich bis ca. 13 l min⁻¹ realisiert wird.
- b) CO₂- und O₂-Permeabilitäts-Messungen können ebenso mit Rotameter durchgeführt werden, welches die gleichen Ergebnisse wie der MTC Analyt liefert. Jedoch kann ein höherer Differenzdruck erreicht werden, der allerdings keine signifikante Änderung der Permeatflussabhängigkeit bewirkt.

- c) Die Permeatflussmessungen für N₂ und CH₄ sind mit Rotameter oder Agilent Flussmesser durchzuführen. Die Angabe des MTC Analyt ist unterhalb von 1 l min⁻¹ (häufigster Messbereich für CH₄ und für N₂) zu ungenau.

Durch den Einbau eines Wärmetauschers konnte die Temperierung des Gaseingangsstromes während der Permeatfluss-Messungen gewährleistet werden. Dadurch wird sich vor allem während der Permeation von CO₂ und O₂ ein deutlicher Effekt zeigen. Diese Gase verfügen über einen sehr hohen Gasfluss durch die Hohlfasern der Membranmodule. Der dadurch vorhandene Kontakt des Gases mit den Hohlfasern sollte sich dann in einer besseren Wärmeübertragung auswirken. Die Permeabilitäten von CO₂ und O₂ sollten somit stärker beeinflusst werden als die für N₂ und CH₄. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der Validierungsversuche zu sehen. Es ist offensichtlich, dass am aufgebauten Prüfstand am INC ähnliche Ergebnisse für die Permeabilitäten der reinen Gase CO₂, CH₄, N₂ und O₂ erhalten werden wie vom Hersteller angegeben.

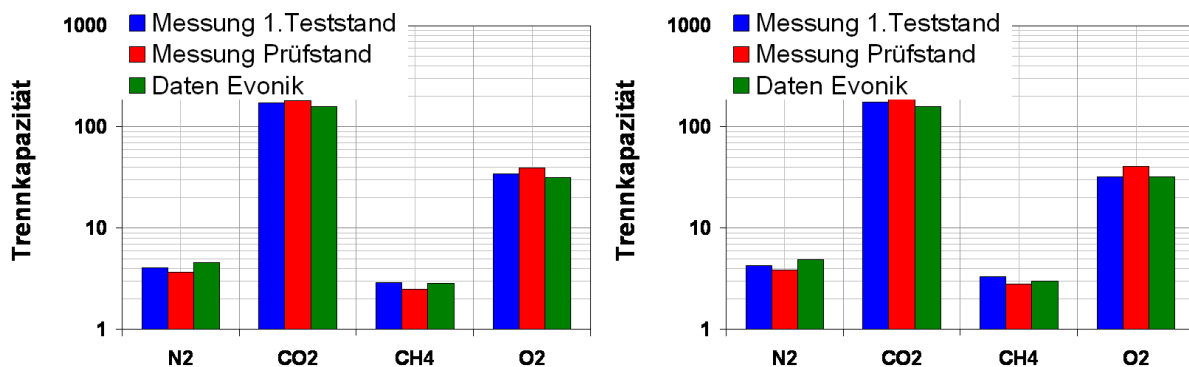


Abb. 7: Trennkapazität für N₂, CO₂, CH₄ und O₂ an einem Membranmodul B255 (links) und an einem Membranmodul B361 (rechts) bei 25 °C.

1.2 Festlegung der Prüfstandards

Um die Ergebnisse der Charakterisierung der Membranmodule zu bewerten, müssen im Vorfeld geeignete Prüfstandards festgelegt werden. Diese Prüfstandards sind:

- die Reingaspermeabilität oder Trennkapazität von CO₂, CH₄, N₂ und O₂ bei 25 °C
- die ideale Selektivität bezüglich einer Komponente im Gasgemisch berechnet auf Grundlage der Reingaspermeabilitäten bzw. Trennkapazitäten bei 25 °C

Die Reingaspermeabilität P_i wird direkt aus dem Anstieg der Abhängigkeit des Permeatflusses vom Differenzdruck ΔP erhalten. Der Differenzdruck setzt sich aus dem Unterschied zwischen angelegtem Druck Membran eingangsseitig zu dem Druck permeatseitig zusammen. In Gleichung (1) ist dieser Zusammenhang dargestellt

$$L = \frac{D_i \cdot S_i}{\delta} = \frac{P_i}{\delta} = \frac{J}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

mit L der Permeanz, P_i der Permeabilität, A der Austauschfläche der Membran, J dem Permeatfluss und δ der Schichtdicke der Membran. Die zum Austausch zur Verfügung stehende Fläche A ist unbekannt, daher kann im Folgenden nur die sogenannte Trennkapazität in Form von $P_i \cdot A$ angegeben werden.

Aus den erhaltenen Trennkapazitäten lassen sich mit Hilfe von Gleichung (2) ideale Selektivitäten für Gasgemische anhand der Reingaspermeabilitäten bzw. der Trennkapazitäten ermitteln.^[3]

$$\lim_{P \rightarrow 0} \alpha = \frac{(P_1 \cdot A)}{(P_2 \cdot A)} \quad (2)$$

Mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes erhält man die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

$$P = P_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3)$$

Der Parameter E beschreibt die Aktivierungsenergie für die Permeation eines Gases durch die Membran. Sie setzt sich aus einem Anteil für die Diffusion und einem Anteil für die Gaslöslichkeit zusammen. Nach Linearisieren von Gleichung (3) erhält man durch die Auftragung von $\ln(P)$ gegen T^{-1} aus dem Anstieg die Aktivierungsenergie E .

1.3 Durchführung der Messungen

1.3.1 Durchführung der Permeatflussmessungen

Nach Erhalt der Membranmodule wurden diese auf ihre Permeationseigenschaften untersucht. Dazu wurde der bestehende Prüfstand nach dem in Abbildung 4 wiedergegebenen Schema verwendet. Der Fluss wurde permeatseitig bei geschlossenem Ventil 2 (retentatseitig) mit Hilfe eines Volumen- und Massenflusszählers (Typ MTC Analyt), eines Rotameters und eines Flowmeters der Firma Agilent direkt gemessen. Für die Messungen wurde eingangsseitig und ausgangsseitig (permeatseitig) der Druck gemessen. Die Differenz bildet den Differenzdruck. Nach Anlegen des Mess-

gases wurde eingangsseitig der Druck erhöht, auf konstanten permeatseitigen Druck gewartet und schließlich der Durchfluss bestimmt. Dies wurde für jedes Gas bis zu einem eingangseitigen Druck von ca. 6 - 7 bar mehrmals wiederholt. Aus diesen Messungen wurden durch Mittelwertbildung aller Messdaten die Permeanzen der einzelnen Gase ermittelt. Durch zusätzlich angebrachte Temperatursensoren wurde die Temperatur sowohl vor der Membran als auch retentat- und permeatseitig bestimmt. Die Membran selbst wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf die jeweiligen Messtemperaturen temperiert. Der Eingangsstrom wurde durch einen zuvor geschalteten Wärmetauscher ebenfalls auf Membrantemperatur gebracht.

1.3.2 Durchführung der kontinuierlichen Versuche

Vor der Befüllung des Prüfstandes (vgl. Abb. 4) wurde die gesamte Anlage mit CO₂ gespült. Anschließend wurden nacheinander definierte Mengen an N₂, H₂S sowie O₂ zudosiert. Die Druckregler waren bei Befüllung zunächst geschlossen. Nach der Befüllung wurden diese geöffnet, die Umwälzpumpe eingeschaltet und auf einen konstanten Fluss von ca. 70 l min⁻¹ eingeregelt. Der membranseitige Druck lag dabei bei 6 bis 7 bar. In diesem Zustand wurde die Membran für jeden Zyklus über mindestens sieben Tage betrieben. Während dieser Zeit wurden Gasproben entnommen und mit Hilfe von GC-WLD (Gaschromatographie-Wärmeleitfähigkeitsdetektor) und GC-FPD (Gaschromatographie-Flammenphotometrischer Detektor) auf die entsprechenden Gasgehalte untersucht. Nach Beenden eines Zyklus wurde die Anlage entspannt und die komplette Anlage mit CO₂ gespült. Danach wurden die Reingaspermeabilitäten von N₂, CH₄, O₂ und CO₂ (in dieser Reihenfolge) der jeweiligen Membran bei 25 °C bestimmt. Anschließend wurde der Prüfstand ein weiteres Mal mit definierter Gaszusammensetzung befüllt und der nächste Zyklus gestartet.

1.3.3 Durchführung der Tracer-Experimente im Sweep-Betrieb

Das Verweilzeitverhalten von Membranmodulen sollte permeatseitig ermittelt werden. Hierzu wurden Tracerexperimente durchgeführt, wobei das ausgangseitige Antwortsignal nach Aufgeben einer Pulsfunktion am Permeateingang des Membranmoduls gemessen (Injektion von geringen Mengen eines Gases, z.B. CO₂ oder CH₄) wird. Die Membranmodule wurden dazu eingangs- und retentatseitig verschlossen. Am Permeateingang ist zusätzlich eine Injiziereinrichtung für die Dosierung von Gas angebracht. Zudem ist eingangsseitig ein Massenflussregler (MFC)

angeschlossen, um einen konstanten Volumenstrom an Stickstoff als Trägergas einzustellen. Am Ausgang der Permeatseite wird ein IR-Detektor angeschlossen, der die zu injizierenden Komponenten zeitaufgelöst detektieren kann. Der Aufbau kann Abbildung 8 entnommen werden.

Messbedingungen:

- Volumenstrom N₂: variabel; 1 l min⁻¹, 0,5 l min⁻¹ und 0,25 l min⁻¹
- Temperatur: Raumtemperatur (ca. 22 °C)
- Injiziervolumen: für Reingasuntersuchungen ca. 20 ml an CO₂ oder CH₄
für Prüfgas ca. 60 ml N₂ mit jeweils 10 Vol-% CO, CO₂ und CH₄
- Injektion: per Spritze (Volumen 20 ml oder 60 ml)
- Detektor: IR-Detektor für CO, CO₂ und CH₄
Zeitauflösung 5 s

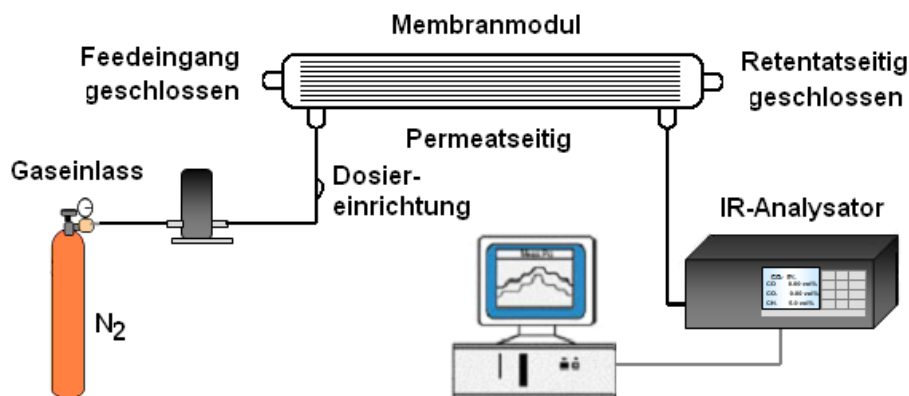


Abb. 8: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.

Die Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)^{[5]}$ (vgl. Glg. 4) wurden nach eingangseitiger Aufgabe von Pulsfunktionen für die Gase CO₂, CH₄ und CO im Stickstoff-Trägergasstrom mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie gemessen.

$$E(t) = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_{inj}} \quad \text{und} \quad n_{inj} = \int_0^{\infty} \dot{V} \cdot c(t) dt \quad (4)$$

Die Volumenströme von Stickstoff wurden zu jeweils 1 l min⁻¹, 0,5 l min⁻¹ und 0,25 l min⁻¹ gewählt. Die Messungen wurden auf Reproduzierbarkeit geprüft.

1.4 Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen zur Charakterisierung

Es wurden vor Projektbeginn drei Membranmodule zur Verfügung gestellt. Diese sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In der gesamten Projektphase wurden diese drei Membranmodule für die jeweiligen Untersuchungen verwendet.

Tab. 5: Übersicht der Parameter der verwendeten Membranmodule.^[6]

Chargennummer	max. Druck	Temperatur-Bereich	Kapazität/ Volumen
B255-91202003	25 bar	20 - 50 °C	0,79 l
B352-91202008	25 bar	0 - 50 °C	0,79 l
B361-91202010	25 bar	0 - 50 °C	0,79 l

1.4.1 Permeabilitätsmessungen

Die Permeabilitätsmessungen wurden an allen drei Membranmodulen (vgl. Tab. 5) in einem Temperaturintervall von 5 °C bis 55 °C durchgeführt. Exemplarisch sind die Verläufe der Permeatflüsse in Abhängigkeit des Differenzdruckes für zwei unterschiedliche Temperaturen in Abbildung 9 für das Membranmodul B352 dargestellt. Die somit erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 bis 8 für die drei Membranmodule aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass mit einer Zunahme der Temperatur ein größerer Fluss durch die Membran realisiert werden kann.

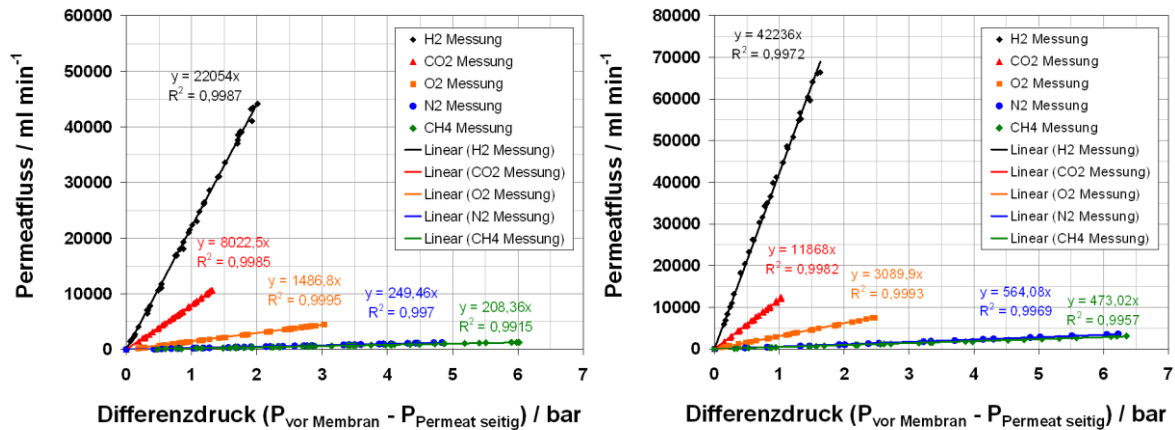


Abb.9: Abhängigkeit des Permeatflusses vom anliegenden Differenzdruck bei 25 °C (links) und 55 °C (rechts) für H₂, CO₂, O₂, N₂ und CH₄ am Membranmodul B352.

Tab. 6: Ermittelte Trennkapazitäten am Membranmodul B255.

T / °C	5	12	18	25	33	45	53
Gasart	Trennkapazität (berechnet aus Permeanz [m³/ (h bar)⁻¹] * 370)						
CO ₂	168	175	176	182	189	207	216
O ₂	32,6	34,4	32,9	39,4	43,8	51,2	58,5
N ₂	3,20	3,37	3,78	4,50	4,75	6,40	7,22
CH ₄	2,00	2,42	2,51	3,06	3,33	4,70	5,33

Tab. 7: Ermittelte Trennkapazitäten am Membranmodul B352.

T / °C	9	25	40	55
Gasart	Trennkapazität (berechnet aus Permeanz [m³/ (h bar)⁻¹] * 370)			
H ₂	439	490	726	938
CO ₂	174	178	211	264
O ₂	26,0	33,0	51,4	68,6
N ₂	4,1	5,6	7,9	12,5
CH ₄	4,0	4,6	6,0	10,5

Tab. 8: Ermittelte Trennkapazitäten am Membranmodul B361

T / °C	5	12	25	38	51
Gasart	Trennkapazität (berechnet aus Permeanz [$\text{m}^3 / (\text{h bar})^{-1}$] * 370)				
CO ₂	211	214	228	241	270
O ₂	29,3	33,9	42,8	50,8	62,8
N ₂	4,26	5,09	5,91	6,49	9,39
CH ₄	2,65	2,86	4,35	4,55	7,10

Trägt man die erhaltenen Trennkapazitäten der Membranmodule gegen die kritischen Moleküldurchmesser der untersuchten Gase auf, so ergibt sich die erwartete Abhängigkeit von steigender Permeabilität mit abnehmendem kritischem Moleküldurchmesser der Gase. Diese Auftragung ist in Abbildung 10 zu sehen. Dieser Trend ist für alle drei Membranmodule gleich, die deutlichen Unterschiede zwischen CO₂ sowie N₂ und CH₄ lassen bereits signifikante hohe Selektivitäten bezüglich CO₂ erwarten. Die auftretende Tendenz, dass alle drei Membranen ähnliche Verläufe in den Unterschieden der Trennkapazitäten zeigen, deutet auf eine homogene Bereitstellung des Leistungsvermögens solcher Membranen seitens der EVONIK Fibres GmbH hin.

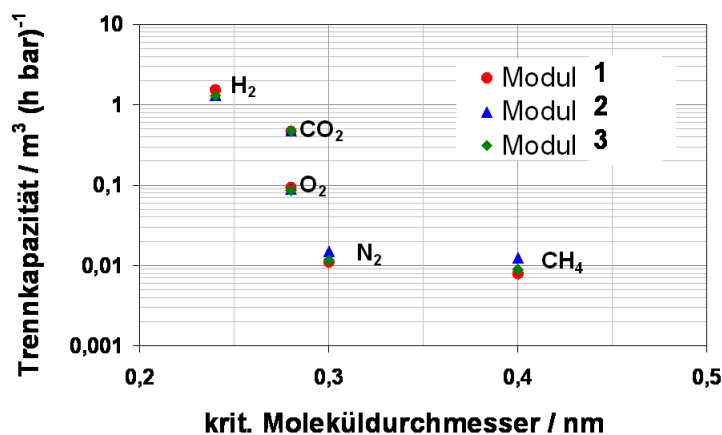


Abb.10: Änderung der Permeabilitäten in Abhängigkeit des kritischen Moleküldurchmessers (entnommen aus [7]) der untersuchten Gase H₂, CO₂, O₂, N₂ und CH₄ an den Membranmodulen B255, B352 und B361 bei 25 °C.

1.4.2 Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und Selektivität

Um die Gewährleistung eines optimalen Betriebes der Membranmodule auch bei schwankenden Außentemperaturen zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen der Reingaspermeabilität durchgeführt. Mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes (vgl. Gleichung 3) kann anhand der temperaturabhängigen Messungen der Permeatflussänderungen die Aktivierungsenergie für die Permeation eines Gases durch die Membran ermittelt werden. Beispielhaft ist dies in Abbildung 11 für das Membranmodul B352 gezeigt. Die so erhaltenen Aktivierungsenergien für alle drei Membranmodule sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die erhaltenen Aktivierungsenergien sind für CO₂ am niedrigsten und für O₂, N₂ und CH₄ am höchsten. Diese größeren Moleküle verfügen demnach über eine größere Barriere (Aktivierungsenergie) für die Permeation durch die Membran. Die erhaltenen Werte an den Membranmodulen stehen in guter Übereinstimmung zu den Referenzwerten der Firma Evonik Fibres GmbH.

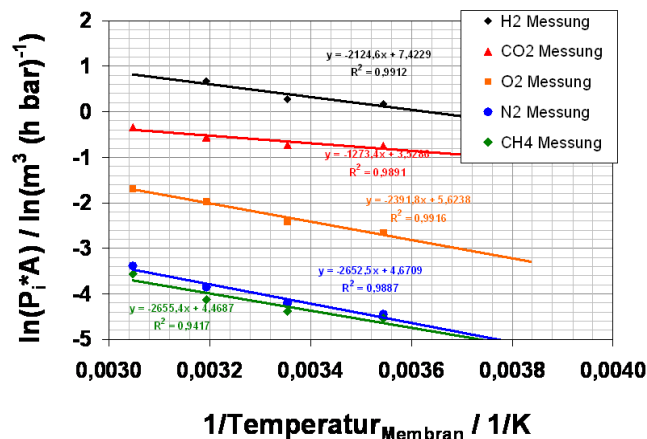


Abb.11: Auftragung von $\ln(P_i \cdot A)$ vs. $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für während der Permeation von H₂, CO₂, O₂, N₂ und CH₄ am Membranmodul B352.

Tab. 9: Ermittelte Aktivierungsenergien der Membranmodule B255, B352 und B361.

	Modul B255¹	Modul B352²	Modul B361³
Gasart	Aktivierungsenergie E / kJ mol⁻¹		
H ₂	nicht bestimmt	13,3	nicht bestimmt
CO ₂	4,2	6,9	4,9
O ₂	11,1	16,7	12,3
N ₂	14,6	17,6	15,3
CH ₄	15,9	15,7	15,7

¹ bestimmt im Temperaturbereich 12,5 °C - 53,0 °C

² bestimmt im Temperaturbereich 9,0 °C - 55,0 °C

³ bestimmt im Temperaturbereich 5,0 °C - 51,0 °C

Anhand der in Tabelle 6 bis 8 aufgeführten Trennkapazitäten zeigt sich eine Abhängigkeit des Gesamtflusses von der Temperatur. So ist für alle aufgeführten Gase der generelle Trend einer Zunahme des Permeatflusses mit steigender Temperatur nachvollziehbar. Vergleicht man die mit Hilfe von Gleichung (2) berechnete ideale Selektivität bezüglich der CO₂-haltigen Gasgemische CO₂/CH₄ und CO₂/N₂ so nimmt die Selektivität bezüglich CO₂ mit steigender Temperatur ab. Dies liegt im konkreten Fall an einem stärkeren Einfluss der Temperatur auf die Permeation von N₂ und CH₄ als auf die Permeation von CO₂.

Eine für N₂ (17 - 22 kJ mol⁻¹) und CH₄ (17 - 22 kJ mol⁻¹) bestimmte höhere Aktivierungsenergie als für CO₂ (7 - 11 kJ mol⁻¹) bedeutet demnach eine stärkere Temperaturabhängigkeit mit der Folge eines prozentual größeren Permeatflussanstieges im Vergleich zu CO₂. Dadurch verringern sich die Selektivitäten bezüglich CO₂ mit steigender Temperatur drastisch.

Aus den zuvor berechneten Permeabilitäten (vgl. Tabelle 6 bis 8) wurden ideale Selektivitäten für die Gasgemische CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ berechnet. Zudem wurden aus den erhaltenen Temperaturabhängigkeiten der Permeabilität über den untersuchten Temperaturbereich die theoretischen Verläufe der Temperaturabhängigkeit der idealen Selektivitäten quantifiziert. Die Verläufe sind in der Abbildung 12 für das Membranmodul B255 und B361 gezeigt.

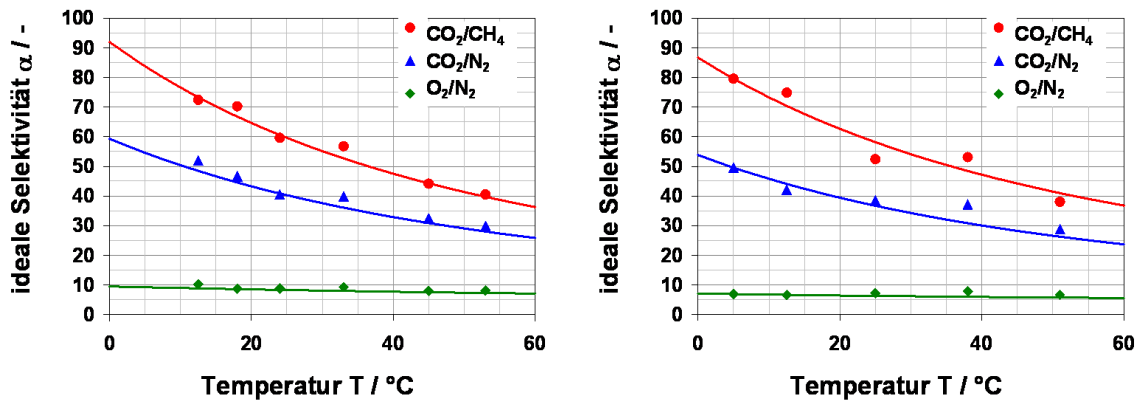


Abb.12: Ermittelte ideale Selektivität von CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ am Membranmodul B255 (links) und B361 (rechts).

1.4.4 Fazit

Die zu untersuchenden Membranmodule konnten im Rahmen von Arbeitspaket 1 und Arbeitspaket 2 mit Hilfe des zuvor aufgebauten Prüfstandes charakterisiert werden. Dabei wurden neben den Reingaspermeabilitäten der Gase CO₂, O₂, CH₄ und N₂ ebenso H₂ an einem Membranmodul untersucht. Die erhaltenen Werte liegen mit den Herstellerangaben in guter Übereinstimmung. Dies trifft ebenso für die Angaben der idealen Selektivitäten zu.

Aus temperaturabhängigen Messungen wurden Aktivierungsenergien ermittelt. Diese dienen zur Berechnung temperaturabhängiger Selektivitäten und bilden damit einen Parameter der Auslegung bzw. der Bilanzierung der zu bauenden Biogas-Aufbereitungsanlage der Projektpartner.

1.5 Simulation von äußeren Einflüssen auf die Membraneigenschaften

In diesem Arbeitsabschnitt (Arbeitspaket 3 und Arbeitspaket 4) wurden äußere Einflüsse wie starke Temperaturschwankungen wie sie während der Lagerung oder des Transports von Membranmodulen auftreten können simuliert. Als Prüfstandard wurde auf die Reingaspermeabilitäten und idealen Selektivitäten bei 25 °C zurückgegriffen.

1.5.1 Simulierter Betrieb bei Temperaturen < 0 °C

Um den Ausfall mehrerer Heizeinrichtungen innerhalb des laufenden Winterbetriebes zu simulieren, wurden Permeabilitätsmessungen unterhalb von 0 °C realisiert. In den Abbildungen 13 und 14 sind die ermittelten Abhängigkeiten des Permeatflusses vom Differenzdruck für die Gase CH₄, N₂, O₂ und CO₂ bei -12,5 °C, 0 °C sowie bei 25 °C

vor und nach der Temperaturniedrigung dargestellt. Es zeigt sich, dass für die Gase O_2 , N_2 und CH_4 mit abnehmender Temperatur der Permeatfluss stark ansteigt. Die ermittelten Reingaspermeabilitäten liegen deutlich über den Permeabilitäten bei 25 °C vor der Temperaturniedrigung der Membran. Für CO_2 und H_2 konnte dieser Trend nur partiell festgestellt werden. Die Permeatflüsse liegen bei beiden Gasen etwa im Bereich der 25 °C Messungen. Veränderungen hinsichtlich der Selektivität bezüglich CO_2 aus CH_4 - oder N_2 -haltigen Gasgemischen sind demnach nur auf drastische Veränderungen der Permeabilitäten von CH_4 und N_2 zurückführbar. Zudem ist für CH_4 , N_2 deutlich und O_2 in abgeschwächter Form der ermittelte Permeatfluss nicht mehr direkt proportional zum Differenzdruck. Eine daraus ermittelte Permeabilität ist demnach Differenzdruckabhängig und somit über den angegebenen Druckbereich veränderlich.

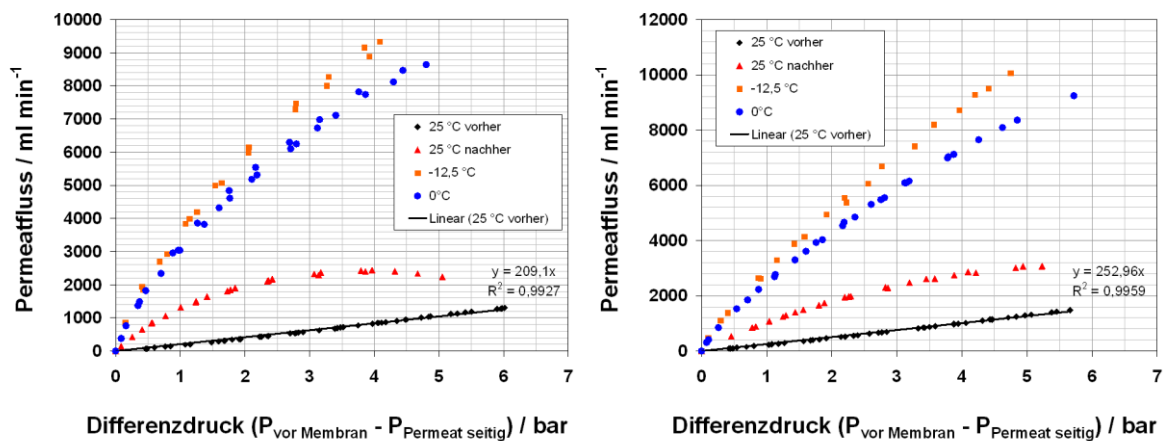


Abb.13: Permeatflussänderung in Abhängigkeit des Differenzdruckes für CH_4 (links) und N_2 (rechts) am Membranmodul B352 bei ca. -12,5 °C, 0 °C sowie bei 25 °C (Temperatur Membran) vor und nach den Niedertemperaturmessungen.

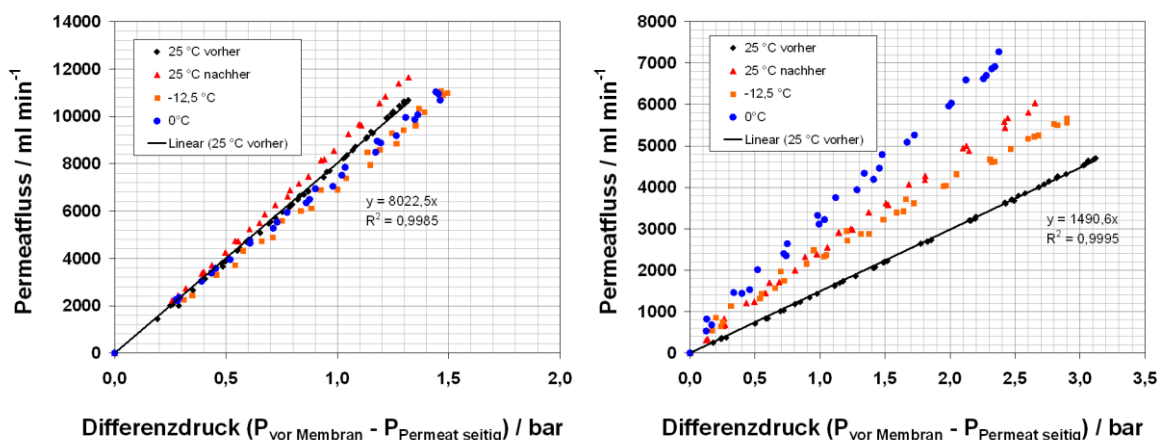


Abb.14: Permeatflussänderung in Abhängigkeit des Differenzdruckes für CO_2 (links) und O_2 (rechts) am Membranmodul B352 bei ca. -12,5 °C, 0 °C sowie bei 25 °C (Temperatur Membran) vor und nach den Niedertemperaturmessungen.

Es ist zu erkennen, dass sich der Permeatfluss und damit die Permeabilität während der Niedertemperaturmessungen verändert haben. So wird für CH_4 eine maximale Änderung der Permeabilität um den Faktor 7,5 für N_2 von 4,7 und für O_2 von 1,8 beobachtet. Für diese Gase ist die Permeabilität nach den Tieftemperaturmessungen irreversibel um die angegebenen Faktoren verändert wurden. Zusätzlich kann bei den Messungen bei 25 °C eine nun druckabhängige Permeabilität beobachtet werden. Mit steigendem Differenzdruck nimmt diese ab, liegt aber dennoch über den Messungen bei 25 °C vor den Niedertemperaturmessungen. Der Permeatfluss ist wie in den Abbildungen 13 und 14 für diese Gase ebenfalls höher. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Membran bzw. bestimmte Bereiche der Polyimid-Hohlfasern durch das Zusammenwirken verschiedener Einflussfaktoren, wie geringe Temperatur (< 0 °C), angelegtem Druck (Vor Membran bzw. retentatseitig ca. bis zu 6-7 bar) oder Anwesenheit von Reaktivgasen O_2 , beschädigt wurden.

Da zuerst die Permeabilität bei -12,5 °C bestimmt wurde und erst anschließend bei 0 °C kann bezüglich des Moduls B352 keine verlässliche Aussage getroffen werden, ob das Membranmodul die beobachtete irreversible Schädigung bereits bei 0 °C zeigt.

In der Abbildung 15 sind die Auswirkungen der Schädigung der Membran am Beispiel der ermittelten Selektivitäten gezeigt. Im Temperaturbereich 9 °C bis 55 °C konnte bereits die erwartete Tendenz von steigenden Selektivitäten bezüglich CO_2 in einem CO_2/CH_4 bzw. in einem CO_2/N_2 -haltigen Gasgemisch bei gleichzeitiger Temperaturerniedrigung gezeigt werden. Bei Temperaturen unterhalb von 0 °C ergeben sich Selektivitäten von < 5 . Zudem liegen die Selektivitäten bei 25 °C nach der Schädigung bei < 7 .

Für O_2/N_2 Gemische ergeben sich im Temperaturbereich 9 °C bis 55 °C Selektivitäten von ca. 5 – 7. Bei Temperaturen unterhalb von 0 °C sinken diese ab bis auf Werte um 1. Nach erneuter Messung bei 25 °C werden Selektivitäten von 1 bis 2 erhalten.

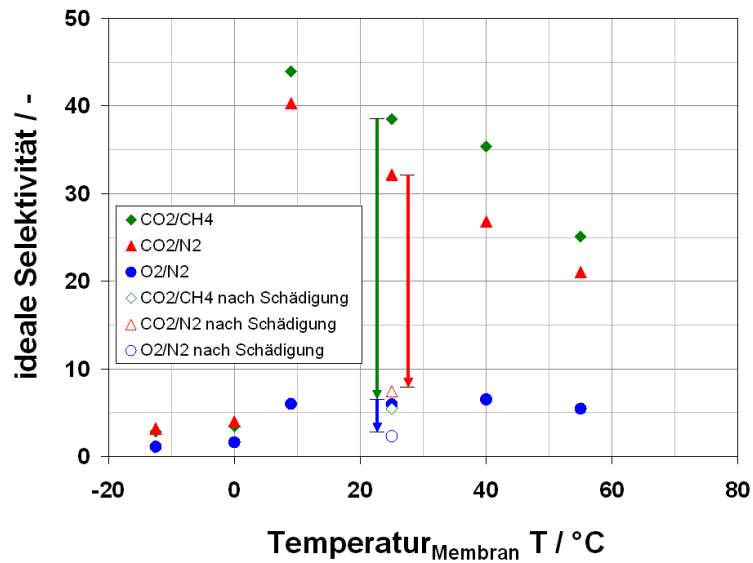


Abb.15: Temperaturabhängigkeit der Selektivität für CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ am Membranmodul B352.

Das Membranmodul wurde anschließend zur EVONIK Fibres GmbH gesendet mit der Bitte um Reparatur. Nach Rücksendung wurde es erneut am INC getestet. Die Ergebnisse sind für CH₄ und N₂ in Abbildung 16 zu sehen. Es zeigt sich, dass die ursprüngliche Kapazität nahezu wieder erreicht wird. Eine minimale Nichtlinearität ist zumindest für CH₄ noch zu erkennen. Die genaue Art der Schädigung des Membranmoduls wurde von Seite der EVONIK Fibres GmbH nicht mitgeteilt. Diese Art der Schädigung kann allerdings seitens der EVONIK Fibres GmbH erkannt und nahezu vollständig behoben werden.

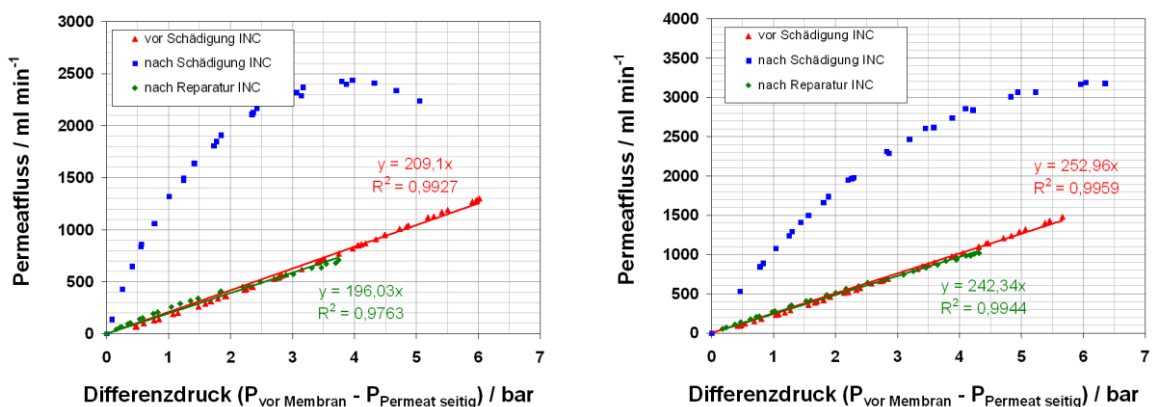


Abb.16: Permeatfluss in Abhängigkeit des Differenzdruckes für CH₄ (links) und N₂ (rechts) am Membranmodul B352 bei 25 °C vor und nach der Schädigung sowie nach der Reparatur von der EVONIK Fibres GmbH.

Ein ähnliches Verhalten zeigte das Membranmodul B255. So konnte bereits bei Permeabilitätsmessungen von 5 °C ein ähnlich drastisches Verhalten bestimmt werden.

Durch den Einfluss von niedriger Temperatur ($T = 5\text{ °C}$) wurde die Membran irreversibel geschädigt mit dem Resultat, dass die Permeatflüsse von CH_4 und N_2 nicht linear abhängig vom Differenzdruck sind. Die ideale Selektivität bei 25 °C bezüglich CO_2 aus CO_2/CH_4 sank danach auf einen Wert von ca. 41. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert der EVONIK Fibres GmbH (ca. 55). Die Absenkung der Selektivität wird dabei nicht durch eine verringerte Permeabilität bezüglich CO_2 bewirkt, sondern durch eine nun vorliegende größere Permeabilität bezüglich der größeren Moleküle CH_4 und N_2 . Eine einfache Modellierung der Strömungsverhältnisse einer kaputten Hohlfaser mit der Annahme eines Risses und gleichzeitig auftretender stärkeren Permeation liefert eine mögliche Erklärung des Sachverhalts. In Abbildung 17 ist dies dargestellt. Der Differenzdruckbereich bis 1 bar kann mit laminarer Strömung erklärt werden.^[8] Jedoch kommt es für CH_4 bei größerem Druck zu einer deutlichen Abweichung des linearen Verlaufes. Durch die Annahme einer turbulenten Strömung lässt sich der Verlauf beschreiben. Ob in diesem Fall ein Riss der Hohlfasern vorlag wurde nach Einsendung des Moduls zur EVONIK Fibres GmbH nicht mitgeteilt.

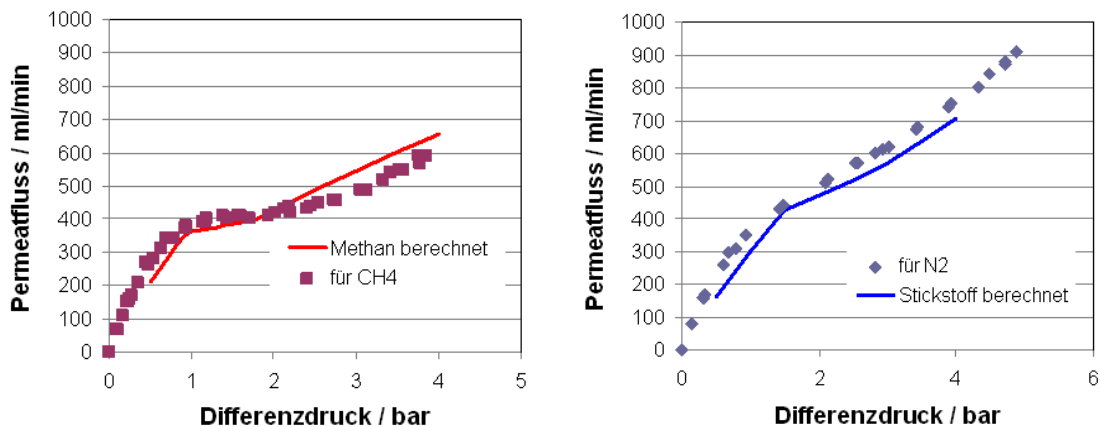


Abb.17: Permeatflussabhängigkeit für CH_4 (links) und N_2 (rechts) am Membranmodul B255 bei 25 °C .

1.5.2 Simulierte Lagerung bei Temperaturen $< 0\text{ °C}$

Es sollte der Einfluss von niedrigen Temperaturen ($T < 0\text{ °C}$) auf die Permeabilitätseigenschaften der Membranmodule untersucht werden. Dadurch sollte die Lagerung bei Frost vor Installation der Module in die technische Anlage simuliert werden. Die Membranmodule wurden in unterschiedlichen Zeitabständen in einem Gefrierschrank gelagert, anschließend „aufgetaut“ und hinsichtlich der Permeatflussabhängigkeit der Reingase CO_2 , CH_4 , N_2 und O_2 bei 25 °C untersucht.

Die Lagerung des Membranmoduls erfolgte im Gefrierschrank bei einer Temperatur von $T = -20\text{ °C}$. Das Membranmodul wurde vorher mit N_2 gespült und aus dem Prüfstand ausgebaut. Der genaue Ablauf umfasste folgende Teilschritte:

1. Entnahme des Membranmoduls aus dem Prüfstand
2. Überführung in den Gefrierschrank ($T = -20\text{ °C}$; $p \sim 1\text{ bar}$ (absolut))
3. Lagerung für 24 h bei diesen Bedingungen
4. Entnahme des Membranmoduls aus dem Gefrierschrank; Temperierung auf RT innerhalb von 12 h bei $p \sim 1\text{ bar}$ (absolut)
5. Einbau des Membranmoduls in den Prüfstand und Temperierung auf Messtemperatur ($T = 25\text{ °C}$) bei $p \sim 1\text{ bar}$ (absolut)

In der Abbildung 18 sind die aus den Permeatflussabhängigkeiten errechneten Trennkapazitäten der Reingase CO_2 , CH_4 , O_2 und N_2 am Membranmodul B361 der jeweiligen Versuchsreihen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Trennkapazitäten von CO_2 , O_2 und N_2 durch die unterschiedlich lange Lagerung des Membranmoduls bei einer Temperatur von $T = -20\text{ °C}$ nicht signifikant beeinflusst werden. Für CH_4 kann jedoch eine leichte Abnahme während der „Kaltlagerungs“-Versuche beobachtet werden. Ein signifikant negativer Einfluss der Lagerung bei niedrigen Temperaturen und Umgebungsdruck auf die Permeationseigenschaften des Membranmoduls konnte nicht beobachtet werden.

Daraus lassen sich die idealen Selektivitäten für die Gasgemische CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 und O_2/N_2 berechnen. Die Verläufe der Selektivitäten der angegebenen Gasgemische sind ebenfalls in der Abbildung 18 in Abhängigkeit der Lagerungszeit dargestellt. Es zeigte sich keine signifikante Auswirkung der Lagerung auf die Selektivitäten bezüglich CO_2 in CO_2/N_2 -Gasgemischen sowie bezüglich der Selektivität von O_2 in O_2/N_2 -Gasgemischen. Für die ideale Selektivität bezüglich CO_2 in CO_2/CH_4 -Gasgemischen ergeben sich leicht höhere Werte bis in den Bereich von 60. Dies ist auf eine leicht sinkende Permeabilität von CH_4 nach längerer Lagerung zurückzuführen, während die Permeabilität für CO_2 im vergleichbaren Zeitraum konstant blieb.

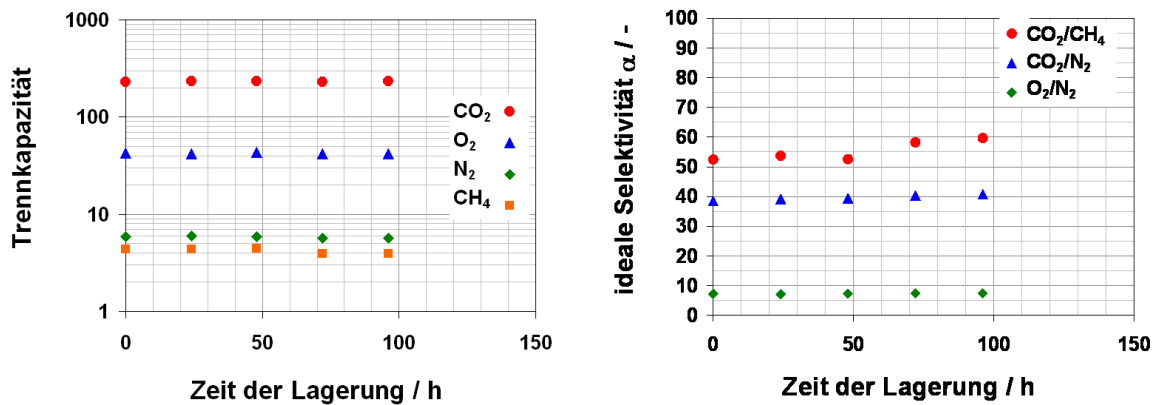


Abb.18: Bestimmte Trennkapazitäten von CO₂, O₂, N₂ und CH₄ (links) und daraus ermittelte ideale Selektivitäten für die Gasgemische von CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ (rechts) am Membranmodul B361 bei 25 °C in Abhängigkeit der Lagerungszeit.

1.5.3 Fazit

Es wurden im Rahmen der Arbeitspakete 3 bis 5 in Absprache mit den beteiligten Projektpartnern Versuche zum Einfluss einer unterschiedlich langen Lagerung der Membranmodule beim Transport bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes simuliert. Die Permeabilitäten bezüglich der Gase CO₂, O₂ und N₂ wurden durch die „Kaltlagerung“ nicht beeinflusst. Für CH₄ sanken die bestimmten Permeabilitäten durch die „Kaltlagerung“ leicht ab. Die daraus berechneten idealen Selektivitäten bei 25 °C sind bezüglich CO₂ aus CO₂/CH₄- sowie bezüglich O₂ aus O₂/N₂-Gasgemischen unabhängig von dieser Lagerung. Für die berechneten idealen Selektivitäten bei 25 °C bezüglich CO₂ aus CO₂/CH₄-Gasgemischen ergab sich ein leichter Anstieg in Abhängigkeit der Lagerungszeit. Ein negativer Einfluss der Lagerung unterhalb des Gefrierpunktes auf die Permeabilitätseigenschaften des Membranmoduls tritt nicht auf.

Im Gegensatz dazu ist bei gleichzeitigem Betrieb der Membranmodule bei Temperaturen unter 5 °C mit teilweise irreversiblen Schädigungen der Hohlfasermembranen zu rechnen. Hier kommt es vermutlich durch das Einwirken eines mechanischen Stresses durch den anliegenden Gasfluss bzw. Gasdruck zu Rissbildung der Hohlfasern. Daraus ergeben sich ein größerer Gasdurchlass für größere Moleküle und somit eine vergleichsweise schlechte Selektivität. Die so geschädigten Hohlfasern können jedoch detektiert und teilweise repariert werden. Eine genaue Ursache wurde nach der Reparatur von Seiten der EVONIK Fibres GmbH nicht genannt.

1.6 Untersuchungen zur Langzeitstabilität

1.6.1 Zyklen mit der Gaszusammensetzung CO₂-N₂-H₂S

In Abbildung 19 ist der Verlauf der kontinuierlichen Untersuchung am Beispiel des Membranmoduls B361 dargestellt. Der Feed-Druck lag während der Messungen bei ca. 5 bis 7 bar. Die Schwankungen im Feed-Druck sind auf die Einstellung der Druckregler sowie auf die Einstellung des Kompressors zurückzuführen. Die Betriebstemperatur lag bei ca. 30 °C. Die Zusammensetzung des Gasgemisches innerhalb der kontinuierlichen Betriebsweise lag bei ca. 50 % CO₂ und 50 % N₂ sowie bis zu 1500 ppm H₂S im Feed.

Zudem wurden in ausgewählten Zeitabständen gaschromatographische Analysen im Feed, im Permeat und im Retentat durchgeführt. Daraus lassen sich die Selektivitäten im kontinuierlichen Prozess bestimmen. Diese sind in Abbildung 20 dargestellt. Die ermittelte Selektivität lag für das Gasgemisch CO₂/N₂ zwischen 15 und 20 und somit um den Faktor 2 niedriger als die idealen Selektivitäten ermittelt aus den Reingaspermeabilitäten. Es ließ sich zusätzlich die Selektivität von H₂S/N₂ ermitteln. Diese war in der Regel um 20 bis 30 % niedriger als die reale Selektivität eines CO₂/N₂-Gasgemisches.

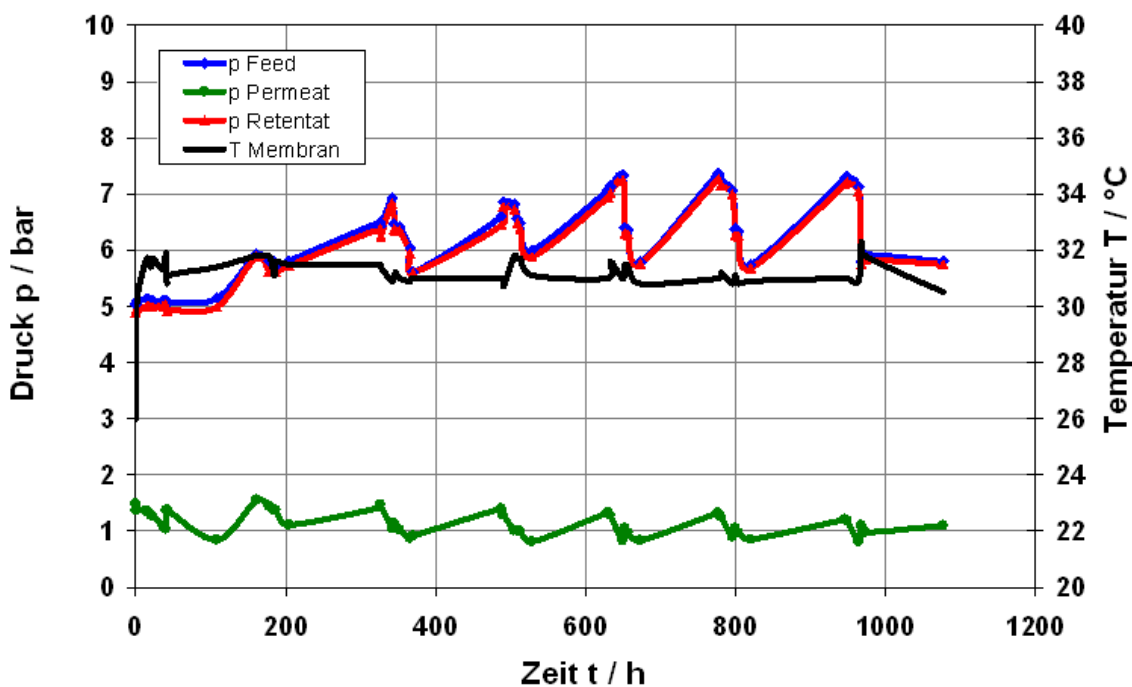


Abb.19: Druckverlauf am Feed, Permeat und Retentat während des kontinuierlichen Prozesses (Fluss von 65 L min⁻¹).

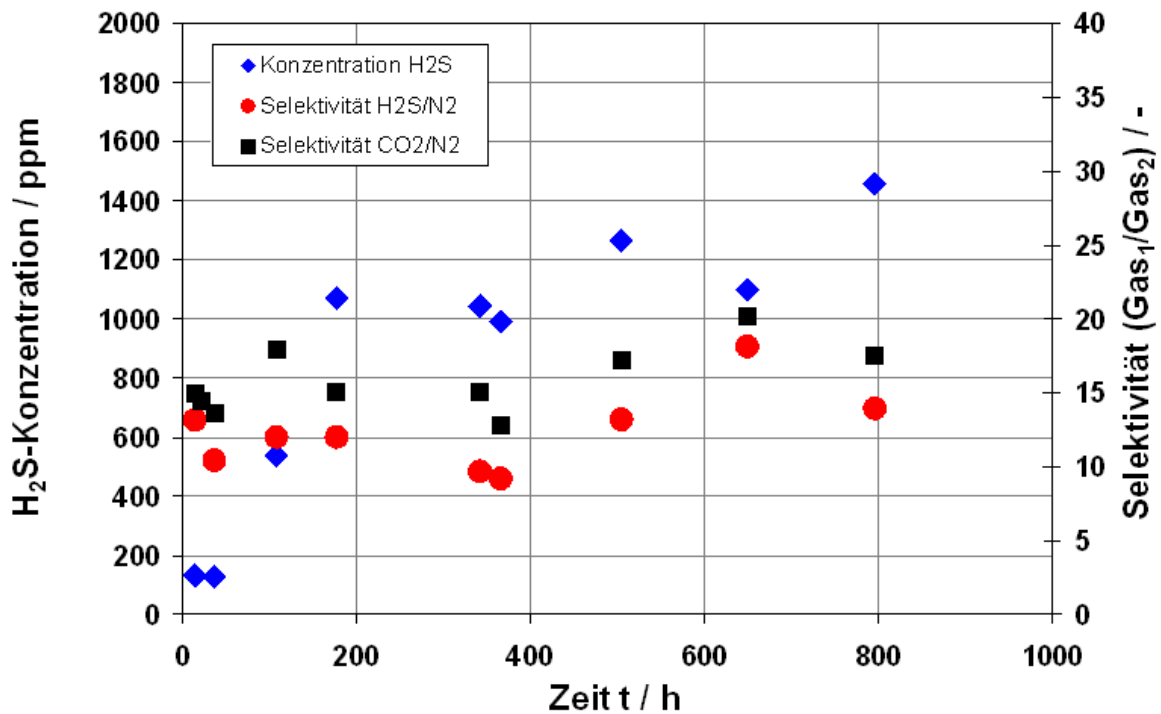


Abb.20: Konzentrationsverlauf von H₂S im Feed sowie ermittelte Selektivitäten während des kontinuierlichen Prozesses.

In Tabelle 10 sind die ermittelten Reingaspermeabilitäten für CO₂, O₂, CH₄ und N₂ am Membranmodul B361 bei 25 °C dargestellt. Die Messungen wurden nach den angegebenen Zeiten durch Unterbrechung der kontinuierlichen Betriebsweise und anschließendem Spülen der Anlage durchgeführt. Es ist ersichtlich, dass sich die Gaspermeabilitäten durch die kontinuierliche Betriebsweise in H₂S-Atmosphäre nicht signifikant ändern. Nach ausgewählten Zeiten wurde in der kontinuierlichen Prozessführung die H₂S-Konzentration von ca. 200 ppm auf bis zu 1500 ppm erhöht. Diese Erhöhung hatte im untersuchten Zeitraum ebenfalls keine Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit des Membranmoduls.

Die ermittelten Trennkapazitäten sind in Abbildung 21 dargestellt. Durch die unveränderten Trennkapazitäten ergaben sich ebenfalls keine Auswirkungen auf die idealen Selektivitäten der betrachteten Gasmische CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂. Diese Verläufe sind ebenfalls in Abbildung 21 zu sehen.

Tab.10: Ermittelte Trennkapazitäten am Membranmodul B361.

Ver-suchs-reihe	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Zykluszeit / h	vor Zyklus 1	40	160	330	490	630	780	950	1070
Gehalt H ₂ S / ppm	-	~200	~500	~1000	~1000	~1000	~1200	~1400	~1400
Gasart	Trennkapazität (berechnet aus Permeanz [m ³ / (h bar) ⁻¹] * 370)								
CO ₂	232,61	220,90	219,89	219,37	221,61	216,93	217,30	219,46	220,95
O ₂	41,91	40,99	39,95	41,55	42,66	43,08	40,39	41,51	42,08
N ₂	5,71	5,51	5,56	5,58	5,57	5,42	5,42	5,34	5,28
CH ₄	3,90	3,64	3,83	3,79	3,95	3,83	3,81	3,83	3,85

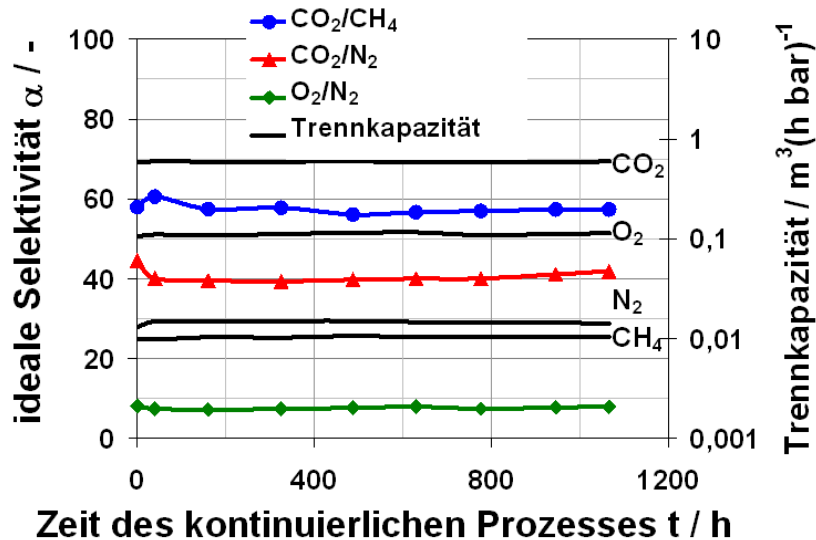


Abb.21: Ideale Selektivität der betrachteten Gasgemische CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ sowie Trennkapazität von CO₂, O₂, N₂ und CH₄ für das Membranmodul B361 ermittelt nach Unterbrechung des kontinuierlichen Prozesses in Gegenwart von ca. 50 % CO₂ und N₂ sowie H₂S-Konzentrationen im Bereich von 200 bis 1500 ppm.

1.6.2 Zyklus mit der Gaszusammensetzung CO₂-N₂-H₂S-O₂

In Abbildung 22 ist der Verlauf der kontinuierlichen Untersuchung am Beispiel des Membranmoduls B361 dargestellt. Der Feed-Druck lag während der Messungen bei

ca. 5 bis 7 bar. Die Schwankungen im Feed-Druck sind auf die Einstellung der Druckregler sowie auf die Einstellung des Kompressors zurückzuführen. Die Temperatur wurde während der Messung mit 30 bis 32 °C bestimmt. Die Zusammensetzung des Gasgemisches innerhalb der kontinuierlichen Betriebsweise lag bei ca. 49 % CO₂, 50 % N₂, 0,9 % O₂ und ca. 1300-1600 ppm H₂S im Feed.

Zudem wurden in ausgewählten Zeitabständen gaschromatographische Analysen im Feed, im Permeat und im Retentat durchgeführt. Daraus lassen sich die Selektivitäten im kontinuierlichen Prozess bestimmen. Diese sind in Abbildung 23 zu sehen. Die ermittelte Selektivität lag für das Gasgemisch CO₂/N₂ zwischen 15 und 20 und somit um den Faktor 2 niedriger als die idealen Selektivitäten, ermittelt aus den Reingaspermeabilitäten. Es ließ sich zusätzlich die Selektivität von H₂S/N₂ bestimmen. Diese war wiederum um 20-30 % niedriger als die reale Selektivität eines CO₂/N₂-Gasgemisches. Die ermittelte Selektivität von O₂/N₂ lag jedoch im Bereich um 10 und somit etwas höher als die idealen Selektivitäten.

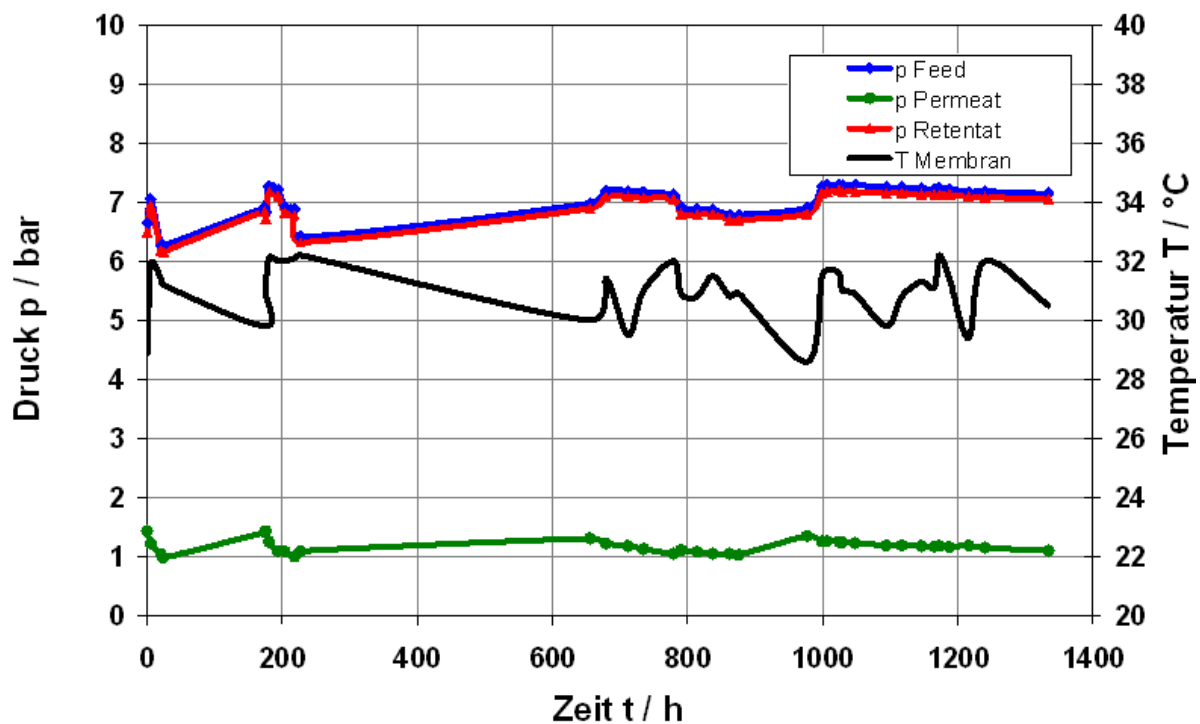


Abb.22: Druckverlauf am Feed, Permeat und Retentat während des kontinuierlichen Prozesses (Fluss von 65 L min⁻¹).

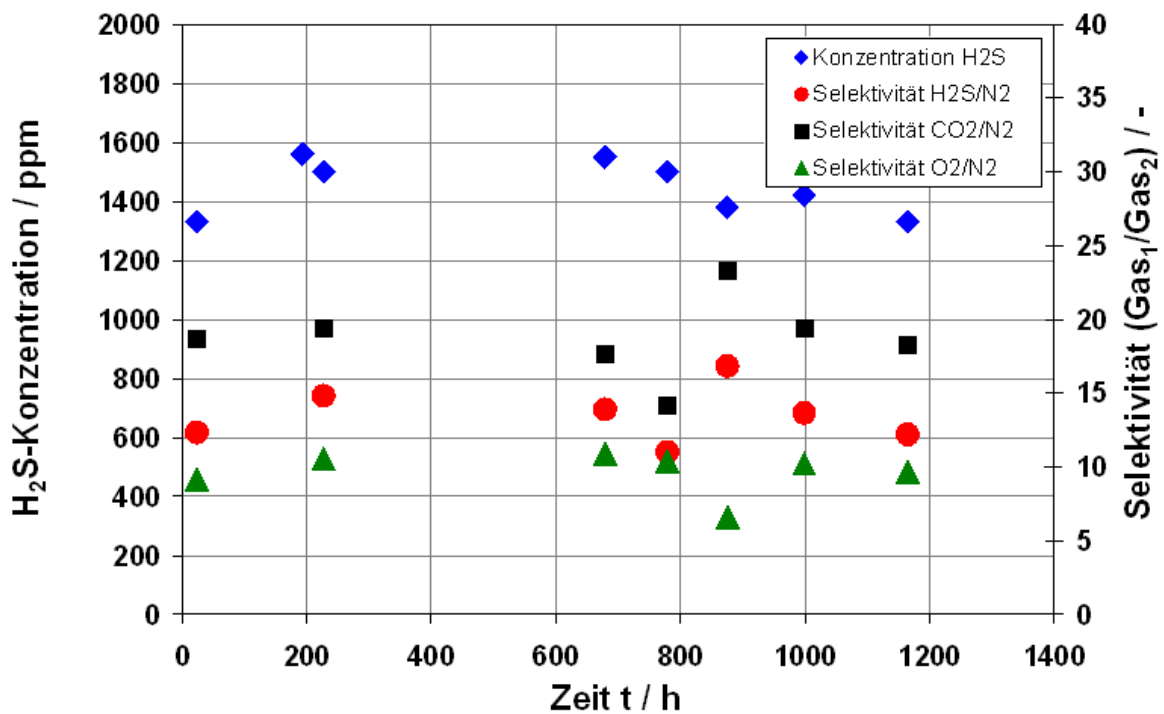


Abb.23: Konzentrationsverlauf von H₂S im Feed sowie ermittelte Selektivitäten während des kontinuierlichen Prozesses.

In Tabelle 11 sind die ermittelten Reingaspermeabilitäten für CO₂, O₂, CH₄ und N₂ am Membranmodul B361 bei 25 °C dargestellt. Die Messungen wurden nach den angegebenen Zeiten durch Unterbrechung der kontinuierlichen Betriebsweise und anschließendem Spülen der Anlage durchgeführt. Es ist ersichtlich, dass die Gaspermeabilitäten durch die kontinuierliche Betriebsweise in H₂S-O₂-Atmosphäre leicht abnehmen. Dies ist in Abbildung 24 anhand der Verläufe für CO₂ (linke Abbildung) sowie für O₂, CH₄ und N₂ (rechte Abbildung) deutlich ersichtlich. Die Abnahmen liegen im Bereich von 5 bis 15 %. Allerdings hat die Abnahme der ermittelten Trennkapazitäten nahezu keine Auswirkungen auf die idealen Selektivitäten der betrachteten Gasgemische CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂. Diese Verläufe sind ebenfalls in Abbildung 24 zu sehen. Der Verlust an Trennkapazität wirkt sich demnach nicht so drastisch auf die ermittelten Selektivitäten aus. Dies wird anhand der realen Selektivitäten in Abbildung 23 deutlich.

Tab.11: Ermittelte Trennkapazitäten am Membranmodul B361.

Versuchsreihe	0	1	2	3	4	5
Zykluszeit / h	vor Zyklus 1	170	400	650	970	1350
Gehalt H ₂ S / ppm	-	~1200	~1500	~1400	~1300	~1400
Gasart	Trennkapazität (berechnet aus Permeanz [m ³ / (h bar) ⁻¹] * 370)					
CO ₂	220,95	215,15	202,79	205,09	197,74	200,57
O ₂	42,08	39,70	36,69	36,23	35,52	35,84
N ₂	5,28	5,22	5,06	4,96	4,92	5,07
CH ₄	3,85	3,80	3,55	3,52	3,46	3,54

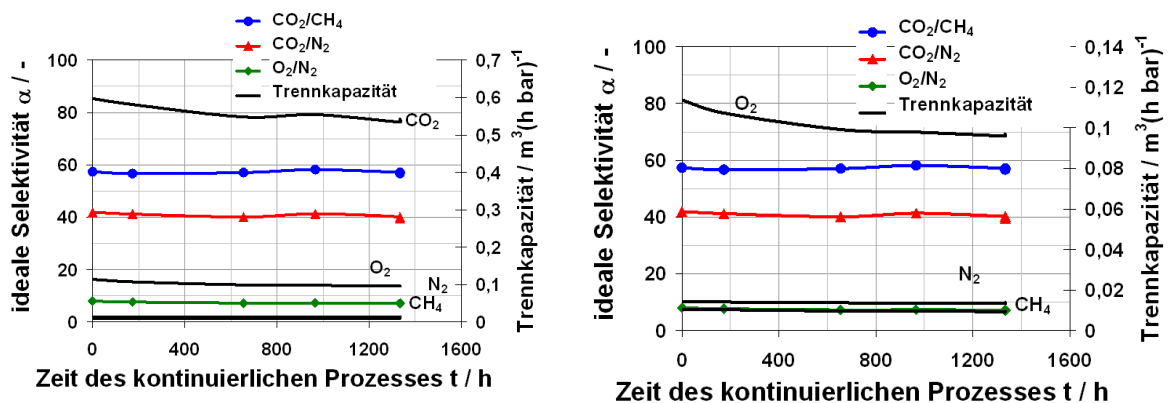


Abb.24: Ideale Selektivität der betrachteten Gasgemische CO₂/CH₄, CO₂/N₂ und O₂/N₂ sowie Trennkapazität von CO₂, O₂, N₂ und CH₄ für das Membranmodul B361 ermittelt nach Unterbrechung des kontinuierlichen Prozesses in Gegenwart von ca. 49 % CO₂, 50 % N₂, 0,9 % O₂ sowie H₂S-Konzentrationen im Bereich von 1300 bis 1600 ppm. (links Gesamtdarstellung, rechts Bereich kleiner Trennkapazitäten)

1.6.3 Fazit

Am Beispiel des Membranmoduls B361 wurde die Langzeitstabilität in H₂S-Atmosphäre untersucht. Dazu wurde über einen Zeitraum von bis zu 50 Tagen die Membran in folgenden Gasatmosphären kontinuierlich betrieben:

Zyklus 1: ca. 50 % CO₂ und N₂; bis ca. 1500 ppm H₂S

Zyklus 2: ca. 49 % CO₂, 50 % N₂, 0,9 % O₂; 1300-1600 ppm H₂S

Während der durchgeführten Zyklen wurde eine begleitende Analytik für die Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung im Feed, im Permeat und im Retentat gewährleistet. Daraus ließen sich die realen Selektivitäten im Prozess bestimmen. Diese lagen für das Gasgemisch CO_2/N_2 stets niedriger als die idealen Selektivitäten, welche aus Reingas-Permeabilitäten ermittelt wurden.

Zyklus 1 mit einer Gaszusammensetzung von 50 % CO_2 und 50 % N_2 sowie von max. 1500 ppm H_2S hatte keine Auswirkung auf die Trennkapazität und die idealen Selektivitäten des Membranmoduls.

Während des 2. Zyklus konnte jedoch eine leicht sinkende Trennkapazität für CO_2 , O_2 , CH_4 und N_2 ermittelt werden. Dieser Kapazitätsverlust geht jedoch nicht mit einem Verlust an Selektivität einher. Es wird daher vermutet, dass sich auf den Membran-Hohlfasern eventuell schwefelhaltige Verbindungen ablagern und somit den maximalen Fluss durch die Membran negativ beeinflussen. Für eine genaue Untersuchung wurde das Membranmodul B361 an die EVONIK Fibres GmbH zurückgesendet. Die Ergebnisse der Untersuchung lagen bis Projektende nicht vor.

1.7 Betrachtungen zum Sweep-Verhalten der Membranmodule

Der Sweep-Betrieb wird als Rückströmung des methanreichen Retentates der 2. Stufe auf die Permeatseite der 2. Stufe im 3-stufigen Trennprozess verstanden.^[9] So kann z.B. durch den Abtransport von permeierendem CO_2 durch einen methanreichen Gasfluss der Partialdruck von CO_2 permeatseitig stark abgesenkt werden, was gleichzeitig zu einer Erhöhung der Permeation von CO_2 führt. Um den Sweep-Betrieb in die Modellierung der Prozessführung zu integrieren, muss u.a. die Strömungsart durch die Permeatseite bekannt sein. Zu einem besseren Verständnis kann die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens der Gase bzw. der Gasgemische im Sweep-Betrieb der Membranmodule führen. Deshalb wurden Tracerexperimente durchgeführt. Hierzu wird das ausgangsseitige Antwortsignal nach Aufgeben einer Pulsfunktion am Eingang des Membranmoduls gemessen (Injektion von geringen Mengen eines Gases, z.B. CO_2 oder CH_4 oder von Gasgemischen). Die genaue Durchführung ist in Abschnitt 1.3.3 beschrieben. Im Weiteren Verlauf wird das Verweilzeitverhalten am Membranmodul B352 (mit Vorschädigung, vgl. Abschnitt 1.5.1) mit dem ungeschädigten Membranmodul B361 verglichen.

1.7.1 Tracerexperimente mit reinen Gasen

Für CH_4 werden nahezu ideale Dirac'sche Verteilungsfunktionen erhalten. Mit abnehmendem Fluss sinkt erwartungsgemäß die absolute Höhe der Verteilungsdichtefunktion und die Massentransferzone vergrößert sich. Der Einfluss der Absorption an den Polymerhohlfasern ist für CH_4 eher gering. Im Vergleich dazu ergibt sich für CO_2 ein deutlich anderes Verhalten. Der Einfluss der Sorption ist schon bei Volumenströmen von 1 l min^{-1} signifikant. Nach Erhalt der ersten Pulsantwort nimmt das CO_2 -Signal zunächst stark ab. Anschließend ändert sich die Konzentration nur sehr langsam. Dieses Verhalten kann durch die gleichzeitig stattfindende Sorption von CO_2 erklärt werden. Es werden bei einem Volumenstrom von 1 l min^{-1} zunächst nur wenige Moleküle CO_2 absorbiert. Die Intensität der Verweilzeitdichtefunktion ist dementsprechend hoch. Der Abfall der Intensität jedoch umso stärker im Vergleich zu CH_4 , da bei niedrigerem Volumenstrom mehr CO_2 absorbiert und erst nach längeren Durchflusszeiten vom Trägergas Stickstoff heraus getragen wird. Die Verweilzeit und somit die Massentransferzone wird dadurch größer. Bei niedrigen Volumenströmen ($0,25 \text{ l min}^{-1}$) sind dann fast keine Pulsantwortfunktionen als Dirac'sche Verteilungsfunktion zu erkennen.^[5] Vielmehr wird für diese Bedingungen ein sehr breit gezogenes flaches Antwortsignal erhalten.

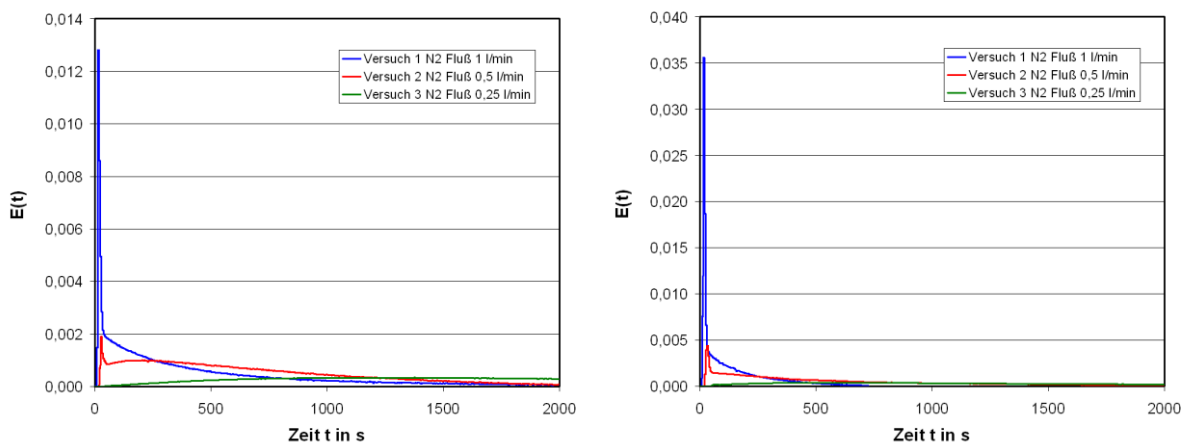


Abb.25: Verweilzeitdichtefunktion von CO_2 in N_2 bei $\sim 22 \text{ °C}$ an Membranmodul B352 (links) und B361 (rechts).

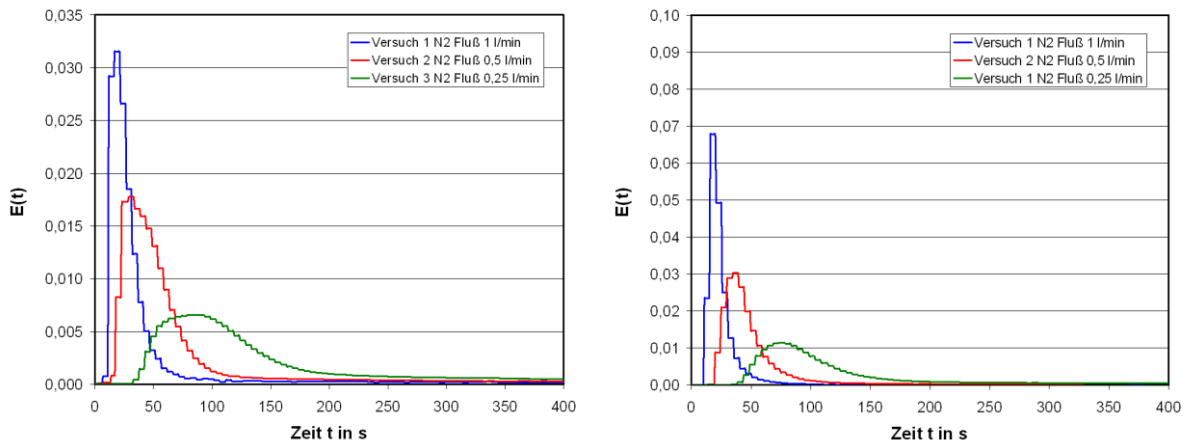


Abb.26: Verweilzeitdichtefunktion von CH_4 in N_2 bei $\sim 22\text{ °C}$ an Membranmodul B352 (links) und B361 (rechts).

1.7.1 Tracerexperimente mit Gasgemischen

Die Tracerexperimente wurden ebenso mit einer Pulsation eines Prüf gases durchgeführt. Hierzu wurden 60 ml Prüf gas (je 10 Vol-% CO , CH_4 und CO_2 in N_2) injiziert und das Verweilzeitverhalten aller drei Gase am permeatseitigen Ausgang der Membran detektiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 zunächst für die jeweiligen Gase einzeln abgebildet. In Abbildung 28 sind dann die Vergleiche zwischen den Gasen für beide Membranen aufgezeigt. Bereits für einen Volumenstrom von 1 l min^{-1} zeigt sich die in den Reingasexperimenten gefundene starke Affinität von CO_2 zu den Polymer-Hohlfasern. Die stattfindende starke Absorption macht sich deutlich im Abklingverhalten der Verweilzeitdichtefunktion von CO_2 bemerkbar. CH_4 und CO hingegen zeigen nahezu ideales Verhalten.

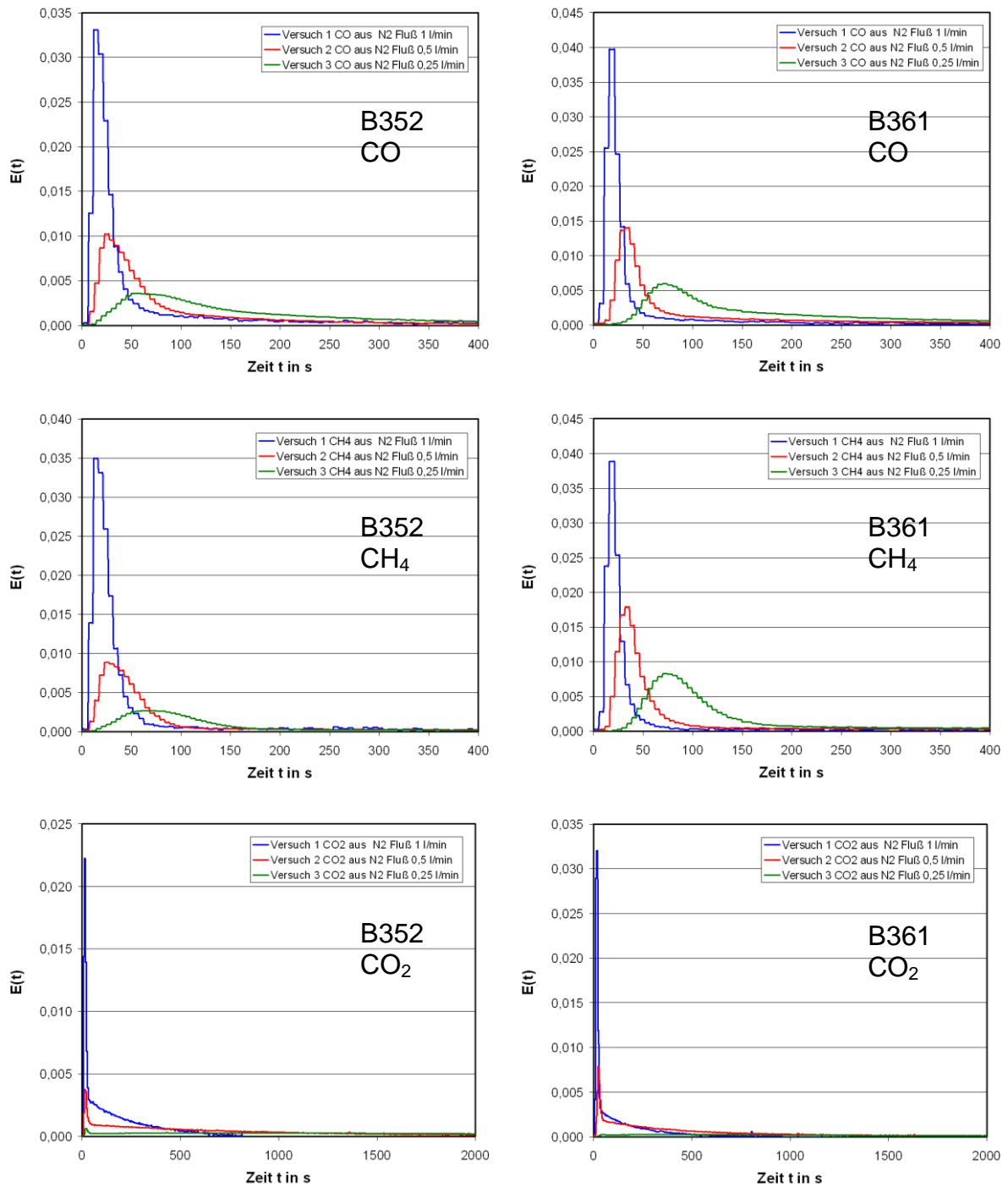


Abb.27: Verweilzeitdichtefunktion von CO (oben), CH₄ (mitte) und CO₂ (unten) in N₂ bei ~22 °C an Membranmodul B352 (links) und B361 (rechts).

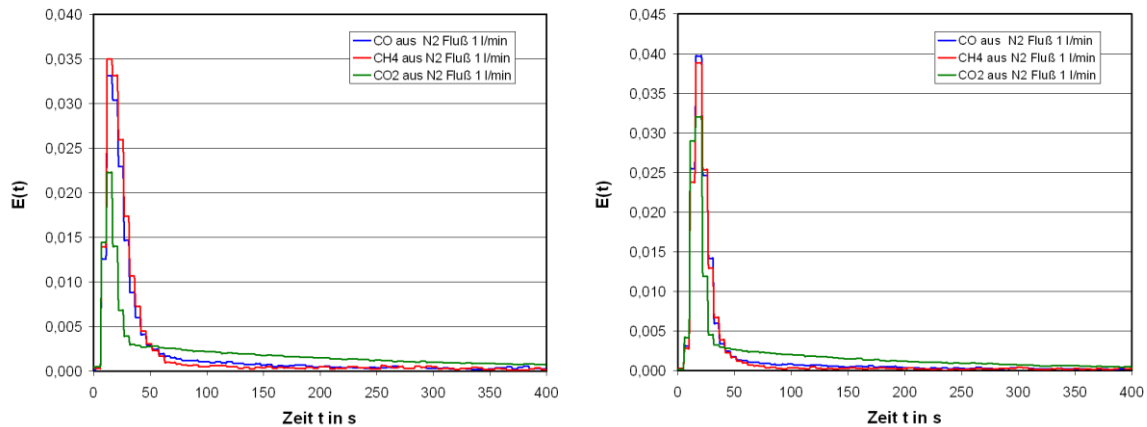


Abb.28: Verweilzeitdichtefunktion von CO, CO₂ und CH₄ in N₂ bei 1 l min⁻¹ und ~22 °C an Membranmodul B352 (links) und B361 (rechts).

1.7.3 Fazit

Die untersuchten Membranmodule verfügen über ähnliche Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$. Jedoch kann für das Membranmodul B352 ein stärkeres „Tailing“ beobachtet werden. Die Massentransferzone ist demnach etwas breiter als im Vergleich zum Membranmodul B361. Eventuell kann dies auf die Vorschädigung des Membranmoduls B352 zurückzuführen sein. Hier sind die Reingaspermeabilitäten von N₂ und CH₄ nicht linear abhängig von der Partialdruckdifferenz des jeweiligen. Aufgrund der starken Absorption von CO₂ an den Polymer-Hohlfasern kann es nicht als geeignetes Tracermolekül für die Ermittlung von Verweilzeitdichtefunktionen dienen. Hier haben CH₄ und auch CO deutliche Vorteile.

Die Verweilzeitdichtefunktion kann mit Hilfe einer Verschaltung idealer Rührkessel (Rührkesselkaskade) hinreichend gut beschrieben werden. Durch eine derartige Anpassung erhält man für das Membranmodul B352 etwa drei Rührkessel und für das Membranmodul B361 etwa sechs Rührkessel. Dieser Unterschied kann zudem in der Lage bzw. in der Ausrichtung der Hohlfasermembranen im Bündel bzw. in der Ausrichtung des gesamten Hohlfasermembran-Bündels liegen.^[8]

2. Verwertung

2.1 Voraussichtliche Nutzen

Die im Teilvorhaben 2 des Instituts für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig gesammelten Erkenntnisse werden direkt von den Industriepartnern umgesetzt. So wurden Membranmodule hinsichtlich ihrer Eigenschaften im Labormassstab charakterisiert. Alle relevanten Stoffdaten dienen dem Grundverständnis der Prozessführung der Industriepartner. Zudem werden gesammelte Stoff- und Prozessdaten genutzt, um den technischen Prozess zu modellieren und so eine optimale Prozessführung zu gewährleisten.

Durch die Einbindung der Industriepartner konnten somit in einer engen Kooperation wesentliche Fragen innerhalb der Projektlaufzeit geklärt werden. Ein weiterer Schwerpunkt der wissenschaftlichen Untersuchungen im Teilvorhaben 2 war es, durch gezielt eingestellte Betriebsbedingungen die Lebensdauer einzelner Membranmodule zu bestimmen. Diese Erkenntnisse resultieren zum einen in einer optimierten Prozessführung und zum anderen zu eventuell notwendigen Zusatzprozessen wie einer vorgeschalteten Entfernung von Schadgasen.

Durch den Bau eines Prüfstandes kann am INC weiterhin eine Charakterisierung der Eigenschaften der Membranmodule als Dienstleistung angeboten werden.

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Der wissenschaftliche und wirtschaftliche Erfolg des Projektes ist durch die Aktualität im Bereich der Biogasaufbereitung zum Biomethan und den gegebenen Möglichkeiten einer Einspeisung in das Erdgasnetz von hoher Bedeutung. Auf die erfolgreiche Umsetzung des Vorhabens der Industriepartner resultierend in einer Pilotanlage sei verwiesen.

Durch die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens, was anhand der Veröffentlichungen der Forschungsergebnisse aus diesem Projekt ersichtlich wird, kann die Attraktivität von Biomethan als Energieträger weiter vorangetrieben werden.

Hinsichtlich der Einwirkung von Feuchte in Kombination mit Schadgasen sind bisher nur wenige Erkenntnisse gesammelt wurden. Zudem kann es durch den vermehrten Einsatz von Grassilage zu einer Anreicherung von hochsiedenden organischen Molekülen kommen. Diese Einflüsse auf die Trennleistung der Membranen sowie den

Gesamtprozess lassen weitere Forschungsaktivitäten der beteiligten Projektpartner offen.

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten obliegen im Bereich des Anlagenbaus für Biogasaufbereitung den beiden Projektpartnern aus der Industrie. Daher wird an dieser Stelle auf die Abschlussberichte des Teilvorhabens 1 und 3 hingewiesen.

Jedoch besteht auch für das Institut für Nichtklassische Chemie e.V. die Möglichkeit Dienstleistungen auf dem Gebiet der Charakterisierung der Membranmodule zu leisten. So kann in Zukunft der Anlagenbetreiber über den Anlagenbauer auf das INC zukommen und eine prozessbegleitende Analytik bis hin zur Charakterisierung von Membranmodulen anfordern. Durch die Etablierung des Membran-Prüfstandes innerhalb des Projektes sind ebenso andere Anwendungsbereiche von Membranen denkbar. Dies kann ebenso ein Startpunkt weiterer Projekte sein.

3. Erkenntnisse von Dritten

keine

4. Veröffentlichungen

4.1 Wissenschaftliche Beiträge in Form von Vorträgen auf Tagungen, Kolloquien und Seminaren

- Leipziger Biogas-Fachgespräche 2012/13 „Anlagenbetrieb in der Zukunft“, 20.03.2013 Leipzig, Germany
J. Möllmer, J. Hofmann
„Membrantechnologie zur Aufbereitung von Biomethan“

4.2 Wissenschaftliche Beiträge in Form von Poster auf Tagungen, Kolloquien und Seminaren

- J. Möllmer, U. Mikow, A. Möller, J. Hofmann, U. Jordan, S. Engelke
1st International Biomass Conference (IBC) Leipzig, 05.06.-07.06.2013
Leipzig, Germany
„Membrane Technique for Biogas Upgrading“
- J. Möllmer, U. Mikow, A. Möller, J. Hofmann, U. Jordan, S. Engelke
Biogaskongress 2013 „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“, 10.09.-11.09.2013 Kassel, Germany
„Membrantechnik für die Biogasaufreinigung“

- J. Möllmer, U. Mikow, A. Möller, J. Hofmann, S. Engelke, U. Jordan
ProcessNet – Jahrestagung der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 27.09.-28.09.2013 Würzburg, Germany
„Permeabilitätsmessungen an neuartigen PI-Membranen für die Biogasaufreinigung“
- J. Möllmer, U. Mikow, A. Möller, J. Hofmann, U. Jordan, S. Engelke
Infotag Membrantechnik "Neuentwicklungen Cross Flow Filtration - Membranen, Module und Prozesse" Frankfurt/M., 09.04.2014 Frankfurt, Germany
„Membrantechnik in der Biogasaufreinigung - ein Erfahrungsbericht“

4.3 Wissenschaftliche Publikationen

- J. Möllmer, U. Mikow, A. Möller, J. Hofmann, S. Engelke, U. Jordan
“Permeabilitätsmessungen an neuartigen PI-Membranen für die Biogasaufreinigung”
Chem. Ing. Tech., 85 (2013) 1371. (Abstract des Posterbeitrags für die Jahrestagung der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik)

5. Literatur

- [1] Fraunhofer UMSICHT; BMBF-Abschlussbericht „Biogaseinspeisung“ Band 4, **2009**.
- [2] Y. Wall, O.A. Mudimu, G. Braun, G. Brunner, „*Untersuchungen zum Hochdruck-Permeationsverhalten reiner Gase durch mikroporöse keramische Membranen Teil 1. Messmethode und Einfluss der Adsorption auf den Permeatfluss*“, Chemie Ingenieur Technik **2010**, 82, 1721-1727.
- [3] T. Melin, R. Rautenbach, „*Membranverfahren- Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“, 2.Aufl. Springer Verlag Berlin Heidelberg **2004**.
- [4] K. Ohlrogge, K. Ebert, „*Membranen – Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*“, Wiley-VCH Weinheim **2006**.
- [5] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H., Hofmann, U. Onken, A. Renken, „*Technische Chemie*“, 1.Nachdruck **2008**, Wiley-VCH Weinheim.
- [6] Evonik Fibres GmbH, Datenblatt zum Membranmodul.
- [7] W. Kast, „*Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*“, 1.Aufl. Wiley-VCH Weinheim **1988**.
- [8] persönliche Mitteilung U. Jordan (MT-BioMethan GmbH)
- [9] H. Morales Zimmermann, Bachelor-Arbeit „*Optimierung einer Biogasaufbereitungsanlage mit Gaspermeationsmembranen*“, Hochschule Bremen **2013**.