

Gemeinsamer Schlussbericht

Silikalithschichten auf porösen keramischen Trägern – Membranen für die Aufbereitung von Erdgas und Erdölbegleitgas

Forschungsvorhaben Nr.: 15329 BR

Forschungsstelle 1

Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg

Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg

Leiter der Forschungsstelle: Dr. Krause
Projektleiter: Dipl. Chem. U. Lubenau

Forschungsstelle 2

TU Bergakademie Freiberg
Institut für Elektronik- und Sensormaterialien

Gustav-Zeuner-Str. 3
09599 Freiberg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.rer.nat.habil. David Rafaja
Projektleiter: Frau Hecker

Forschungsstelle 3

Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
an der Universität Rostock

Albert-Einstein-Straße 29a
18059 Rostock

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Beller
Projektleiter: Dr. Wohlrab

Zusammenfassung

Erdgas stellt eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe in deutlich schwankender Zusammensetzung dar. Die Bestandteile von gefördertem Erdgas und Erdölbegleitgas sind vor allem abhängig von geografischer Lage, Art und Tiefe der Lagerstätte. Für eine optimale Ausnutzung von Ressourcen und für die Gewährleistung einheitlicher Produkte wird eine Gaskonditionierung notwendig.

Derzeit existieren fast ausschließlich sehr komplexe und energie- sowie kostenintensive Anlagen im Bereich der Gasaufbereitung. Veränderte Rahmenbedingungen machen eine Anpassung dieser Technologie notwendig. Die Separation von Kohlenwasserstoffen an Membranen wäre eine neue, kostengünstige Alternative. Da die zu entwickelnde Membranmethode keine hochenergetischen Prozessschritte, wie Kühlung oder Verdichtung, beinhaltet, ist von einer wesentlich effizienteren Gaskonditionierung auszugehen.

Kernaufgabe des abgeschlossenen AiF-Projektes „Silikalithschichten auf porösen Keramischen Trägern – Membranen für die Aufbereitung von Erdgas und Erdölbegleitgas“ (Forschungsvorhaben Nr.: 15329 BR, Laufzeit bis 31.12.2009) in der Bearbeitung der o. g. Forschungsstellen war die Herstellung, Charakterisierung und Testung mikroporöser Silikalithmembranen (MFI-Typ) auf einem porösen keramischen Träger zur Erdgaskonditionierung.

Neben der praxisorientierten Entwicklung der Membran konnte durch Laborversuche der Nachweis erbracht werden, dass sich die entwickelten Silikalithmembranen für die Abtrennung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Erdgas- und Erdölbegleitgas eignen und somit in der Gaskonditionierung eingesetzt werden können.

Syntheseseitig wurde eine Silikalith-Schicht aus kommerziell erhältlichem Material als Keimbildungsschicht appliziert. Diese begünstigt ein gleichmäßiges, sekundäres Wachstum aus einer Syntheselösung heraus. Auch stellt diese Schicht eine Barrierschicht dar, wodurch die Syntheselösung nicht in den porösen Korundträger gelangt. Beides führt zu einer Reduzierung der Herstellungskosten, da Zwischenschicht(en), unter anderem aus TiO_2 , nicht erforderlich sind und somit aufwändige Beschichtungsschritte entfallen.

Neben der vereinfachten Herstellungsmethode für MFI-Membranen wurden auch material- und synthesebedingte Variationsmöglichkeiten für Trenn- und Flusseigenschaften der Membranen ermöglicht. Somit kann für einen vorliegenden Separationsprozess eine abgestimmte Membran eingesetzt werden. Je nach Präferenz wird somit eine Optimierung hinsichtlich Fluss oder Trennung erreicht.

Über das Projektziel hinaus wurde überraschenderweise eine Erhöhung der Trennleistung der entwickelten Membranen im praxisnahen Test ($\Delta p > 5$ bar) gefunden. Mit Anstieg des Feeddruckes wurde eine Erhöhung der Trennleistung registriert. Somit werden Zeolithmembranen auf MFI-Basis zusätzlich wertvoll im technologischen Einsatz zur membrangestützten Alkanseparation.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Das Projekt erfolgt unter Förderung durch das BMWA über die AiF.

1 Grundlagen

Gasversorger sind verpflichtet, die Liefer- und Versorgungssicherheit für die Gaskunden zu gewährleisten. Dies erfolgt unter wirtschaftlichen und politischen Vorgaben, die sich in letzter Zeit erheblich verschärft haben, wie:

- Konkurrenzdruck von anderen Energieträgern,
- Ausfall von erschöpften Lagerstätten,
- Umweltauflagen in den produzierenden Ländern,
- Zwang zur Diversifizierung der Versorgung und
- Nutzung geologisch und chemisch ungünstiger Lagerstätten.

Diese und weitere wirtschaftlichen Zwänge haben direkt Auswirkung auf die technischen Prozesse der Transport- und Aufbereitungskette. Es sind:

- die Kosten jedes Prozessschrittes zu mindern, Betriebs- und Investitionskosten zu senken,
- Kohlenwasserstoffemissionen, insbesondere das Abfackeln von Erdgas und Erdölbegleitgas zu minimieren und
- Technologien für die effiziente Nutzung kleiner Lagerstätten in geographisch ungünstigen Regionen zu entwickeln.

Es dominieren bisher in der Praxis zuverlässige, aber energie- und verfahrensintensive Gasaufbereitungsverfahren. Der Regelfall sind Großanlagen, der Einsatz dieser Technologien an kleinen Förderfeldern ist jedoch wenig effizient. Dies zeigt sich exemplarisch an den Technologien der Biogasaufbereitung. Hier kommen die TEG-Trocknung oder Kryoverfahren aus der Erdgasaufbereitung nicht zum Einsatz.

Gerade kleine Förderfelder sind durch die Nutzung energie- und kostengünstiger Verfahren lukrativ für kmU, die flexibel für spezielle Gegebenheiten vor Ort Lösungen anbieten können.

Zielstellung des Projektes war die Ermittlung einer technologischen Basis für die Separation von höheren Kohlenwasserstoffen aus Erdgas- und Erdölbegleitgas an anorganisch, porösen Membranen. Mit einer darauf basierenden Anlage sollen somit höhere Kohlenwasserstoffe aus dem geförderten Gas vor dem Weitertransport entfernt werden, um ihre Kondensation und die Bildung von Gashydraten in Leitungen zu verhindern. Dazu sind derzeit sehr aufwändige und unflexible Verfahren, wie die Tiefkühlkondensation, notwendig, ungeeignet für kleinere Förderfelder. Membranverfahren wären entsprechend preiswertere und flexiblere Technologien, die gerade durch kmU optimal vermarktet und vor ortspezifisch installiert werden können.

Poröse anorganische Materialien auf der Basis von Zeolithen zeigen nicht die Nachteile von Polymermembranen und erlauben eine vergleichbare Trennung von Kohlenwasserstoffen. Hierunter besitzen die MFI-Zeolithe innerkristalline Poren bzw. Kanäle in der Größenordnung der zu trennenden Kohlenwasserstoffe, siehe Abbildung 1.

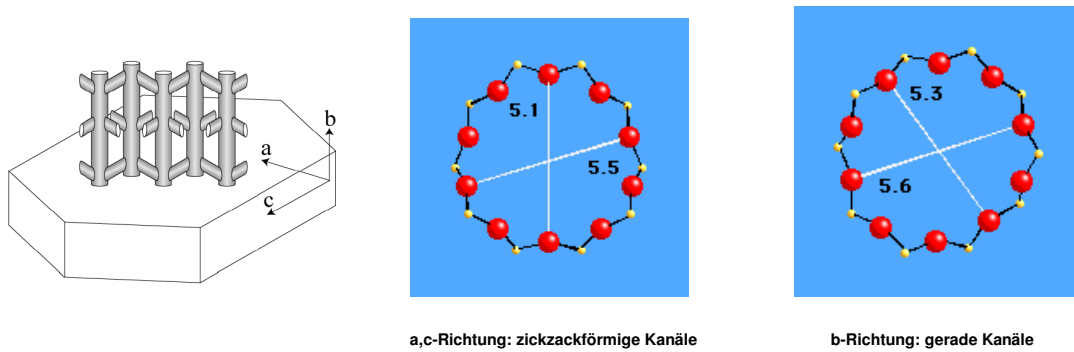


Abbildung 1: Schematische Darstellung der MFI-Kristallform mit innerkristallinen Kanälen; zum Vergleich: kinetische Moleküldurchmesser von Methan = 3,8 Å und von Butan = 4,3 Å

Silikalith ist die aluminiumfreie, hydrophobe Form der MFI-Zeolithe. Damit ist dieser Zeolith wasserabweisend. Ein Zusetzen der Poren durch von im Gas enthaltener Feuchte wird dadurch vermieden. Gleichzeitig werden unpolare Gase wie die Kohlenwasserstoffe an der hydrophoben Oberfläche leicht adsorbiert.

Die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen basiert auf der stärkeren Adsorption und Kondensation der höheren Kohlenwasserstoffe in den strukturellen, innerkristallinen Poren des Silikaliths gegenüber den leichteren Kohlenwasserstoffen /1, 2/. Methan kann wegen dieser Blockade durch die höheren Kohlenwasserstoffe das Porensystem, obwohl es das kleinere Molekül ist, nicht passieren. Im Retentat liegt deshalb eine um die höheren Kohlenwasserstoffe angereicherte Kohlenwasserstoffmischung vor, im Idealfall nur Methan und Ethan. Abbildung 2 stellt schematisch den Idealzustand der Trennung dar.

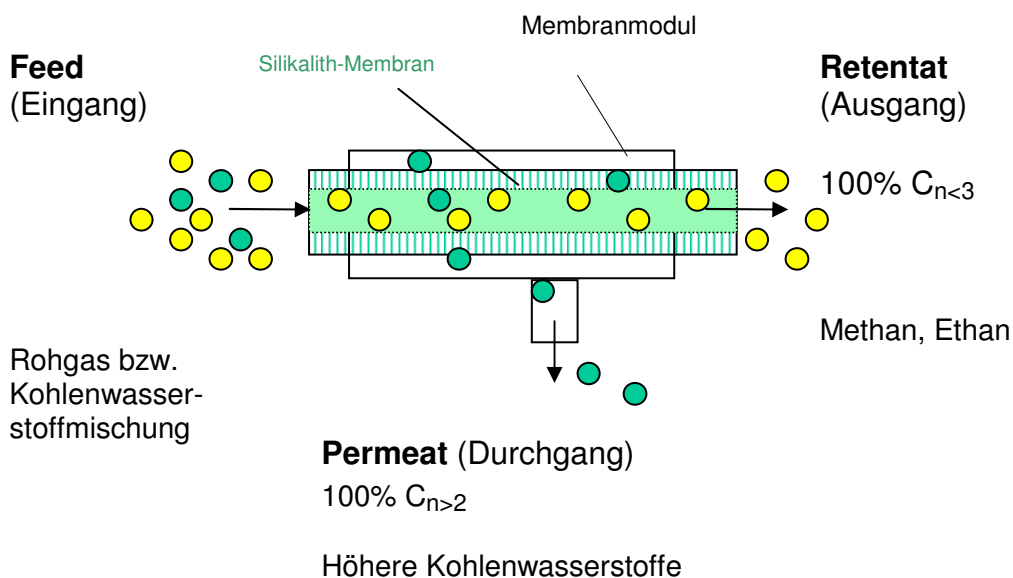


Abbildung 2: Trennschema einer Erdgasmischung an einer Silikalithmembran

Die Präparation zeolithischer Membranschichten erfolgt in hydrothormaler Synthese, wobei ein polykristalliner Film ausgebildet wird. Voraussetzung für eine Trennung nach der Molekülgröße ist eine derartige dichte Verwachsung des polykristallinen Films, dass kein oder nur ein untergeordneter interkristalliner Fluss stattfindet.

Als vorteilhaft hat sich eine 2-stufige Präparation, bestehend aus der Abscheidung einer Keimschicht und der nachfolgenden Synthese zu einem geschlossenen Film, erwiesen. Hierzu sind aus der Literatur sehr aufwändige präparative Verfahren bekannt /3-12/ die zwar Variationsmöglichkeiten des Zeolithwachstums dokumentieren, jedoch eine aufwändige Vorbehandlung des Trägers benötigen und dadurch hohe Kosten für die Membranherstellung verursachen.

Gegenstand dieses Projektes war es deshalb, einfache und geeignete Methoden der Präparation für Silikalithmembranen zu finden, die frei von Defekten und zwischenkristallinen Poren sind. Nach wie vor stellt diese Aufgabe die größte Herausforderung dar, um prinzipiell Zeolithmembranen für die Gasseparation im industriellen Maßstab einsetzen zu können. Ziel war letztendlich die Herstellung eines konkurrenzfähigen Produktes.

Bei der Membrantestung war zudem im Labormaßstab zu prüfen, ob der dargestellte Trennmechanismus für die Separation von höheren Kohlenwasserstoffen aus Erd- und Erdölbegleitgas auch tatsächlich unter praxisähnlichen Bedingungen funktioniert, d.h. bei höheren Drücken und Druckdifferenzen sowie ohne den Einsatz von Sweepgas (=Permeatspülgas).

2 Projektdurchführung

Schwerpunktmäßig lassen sich die im Projektzeitraum durchgeführten Tätigkeiten wie folgt zusammenfassen:

1. Auswahl und Testung des Trägermaterials für Membranen
2. Erarbeitung von Parametern für die Präparation der Keimschicht der Membranen
3. Membranherstellung für einen ausgewählten Syntheseansatz und Testung der Membranen mittels Einzelgasen und Permporosimetrie
4. Durchführung von Versuchen zum Trennverhalten mittels binären Gasmischungen aus Methan und n-Butan, Variation von Temperatur und Konzentrationsverhältnis bei einer Druckdifferenz von 1 bar
5. Durchführung von Tests mit binären und ternären Zusammensetzungen unter Variation von Druck, Temperatur, Fluss und Anteil der jeweiligen Gaskomponenten
6. Testung weiterer Synthesezusammensetzungen und Variation der präparativen, chemischen und physikalischen Parameter
7. Membrantestung mit rohgasähnlichen Zusammensetzungen und Reproduzierbarkeit

Dabei erfolgte in Forschungsstelle 1 die Testung mit Mehrkomponentengemischen, in Forschungsstelle 2 die Herstellung der Schichten und deren Charakterisierung mittels thermoanalytischer und röntgenografischer Methoden sowie rasterelektronischen Aufnahmen sowie in Forschungsstelle 3 die Durchführung von Synthesevariationen und Permeationstests (Permporosimetrie und binäre Gasmischungen). Nachfolgend werden die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse im Einzelnen erläutert.

2.1 Auswahl und Testung des Trägermaterials

In einer ersten Zusammenkunft mit den Projektpartnern und dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden die Parameter des Trägermaterials für die darauf zu präparierende Silikalithschicht festgelegt. Um eine rein anorganische Membran zu erhalten, wurde auf poröse Korundträger ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), welche in der Flüssigkeitsfiltration eingesetzt werden,

zurückgegriffen. Dabei haben sich rohrförmige Geometrien mit einem asymmetrischen Schichtaufbau bewährt, bei denen sich die trennaktive Schicht aufgrund eines besseren mechanischen Schutzes im Innern befindet, siehe Abbildung 3.

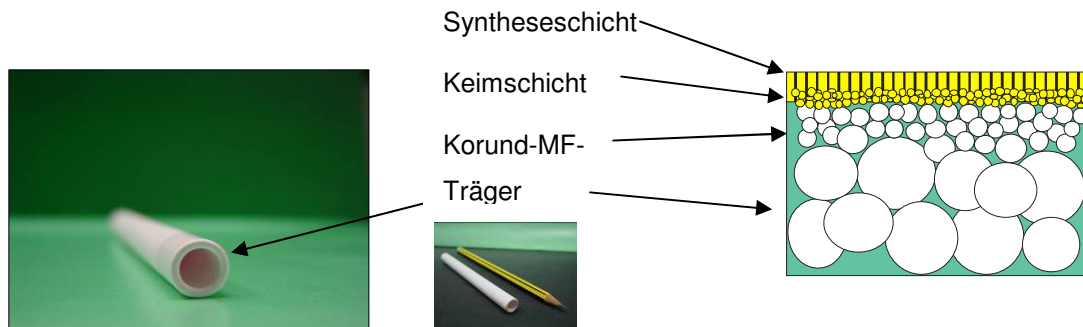


Abbildung 3: Schema des prinzipiellen Schichtaufbaus der Membran

Der mittlere Porendurchmesser dieser Mikrofiltrationsschicht (MF-Schicht) wurde entsprechend der Partikelgröße der darauf abzuschiedenden Keimschicht mit 200 nm gewählt. Eine zu hohe Porenweite hätte zu Folge, dass die feingemahlene Silikalithpartikel mit einem Partikeldurchmesser von durchschnittlich 500 nm in die Trägersubstanz gelangen. Eine zu geringe Porenweite würde die Haftfestigkeit vermindern.

Die Abmessung der Träger wurde entsprechend der Laborausüstung der Projektpartner auf $d_a = 1,0$ cm, $d_i = 0,7$ cm, $l = 12,5$ cm festgelegt. Für eine gasdichte Abdichtung der Enden zur Montage in ein entsprechendes Membranmodul wurde eine Versiegelung mit Glas vorgesehen. Dadurch ergab sich eine aktive Membranfläche von 22 cm^2 . Da die Synthese hydrothermal unter autogenem Druck erfolgte, mussten aber bereits für diese Länge Spezialautoklaven an der Fst. 2 beschafft werden (siehe Gerätebestandsliste).

Insgesamt wurden Angebote und Muster mit den geforderten Parametern von drei deutschen Anbietern eingeholt und über rasterelektronische Aufnahmen charakterisiert. Besonders die Qualität der Mikrofiltrationsschicht spielt für den defektfreien Auftrag der Zeolithmembran eine Rolle, können Staub und Defekte die Qualität der nachfolgend aufzutragenden Zeolithschichten beeinträchtigen. Aufgrund des besten Preis-/Leistungsverhältnisses fiel die Wahl auf die Firma inopor®, siehe Abbildung 4:

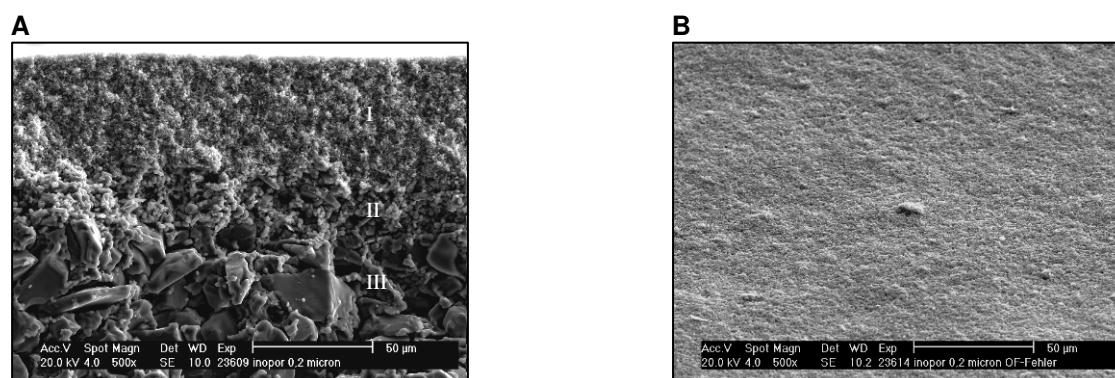


Abbildung 4: A) Querschnitt; Träger; I) innere, 200 nm – Korundmikrofiltrationsschicht ca. 40 µm dick, II) Korundzwischen-schicht ca. 20 µm dick, III) eigentlicher Träger mit 1,5 mm Wandstärke (nicht vollständig sichtbar); B) Draufsicht; 200 nm – Korundmikrofiltrationsschicht

2.2 Erarbeitung von Parametern für die Präparation der Keimschicht der Membranen

Die Erzeugung der Keimschicht für den nachfolgenden Syntheseschritt sollte im Gegensatz zur Applizierung von aufwändig erzeugten Zeolithkeimkristallen durch eine Mikrofiltrationsschicht aus gemahlene Zeolithpartikeln ersetzt werden. Als Ausgangsmaterial wurde ein Silikalith (TZP 9023) der Firma TRIKAT, heute Süd-Chemie, bezogen.

Dieser wurde umfassend charakterisiert, um die Parameter für die nachfolgenden Prozessschritte festlegen zu können. Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Si/Al - Molverhältnis > 500) erfolgte eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung als Ausgangsbasis für die Mahlung. Die Zerkleinerung wurde als Fremdleistung durch die Firma Bühler®, vormals Drais®, mittels einer Rührwerkskugelmühle PM L-2 Tex-PU durchgeführt, da eine Mühle zur Erzeugung dieser Partikelfinheit und Probenmenge an keinem der beteiligten Institute vorhanden war.

Für die Mahlung wurde ein Referenzmuster nach mehreren Vorversuchen zu Verfügung gestellt. Auf jegliche Form von Mahlhilfsmittel wurde verzichtet, um eine Beeinflussung der Partikeloberflächeneigenschaften und Keimfähigkeit zu verhindern. Die Mahlung erfolgte in entionisiertem Wasser. Als Mahlkörper wurden Zirkondioxidmahlkugeln der Fraktion 0,3-0,4 mm verwendet.

Über chemische Analyse wurde nachgewiesen, dass es nur zu einem sehr geringen Eintrag von Fremdstoffen durch Mahlkörperabrieb gekommen war. Der Mahlkörperabrieb betrug lediglich 0,2 Ma%.

Die Partikelgrößenverteilung des gemahlene Silikaliths zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Zielparametern, d.h. eine Feinheit etwas unter der Partikelgrößen der Korund-MF-Schicht. Abb. 5 zeigt die Partikelgrößenverteilung vor und nach der Mahlung, gemessen mittels Laserbeugungsverfahren nach der Mie-Theorie. Zusätzlich erfolgten REM-Aufnahmen, siehe Abbildung 6.

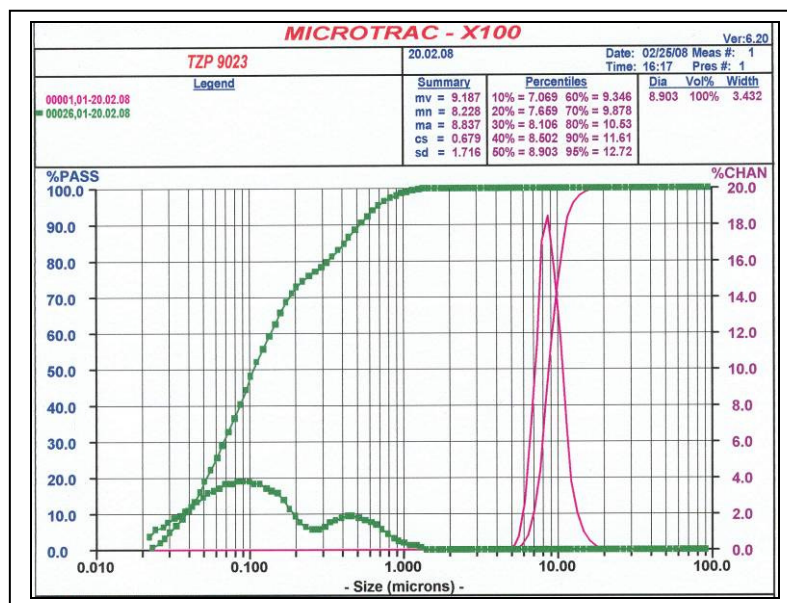


Abbildung 5:
Partikelgrößenverteilung
des Silikaliths vor und
nach der Mahlung

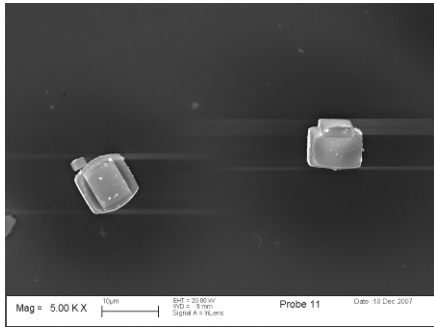
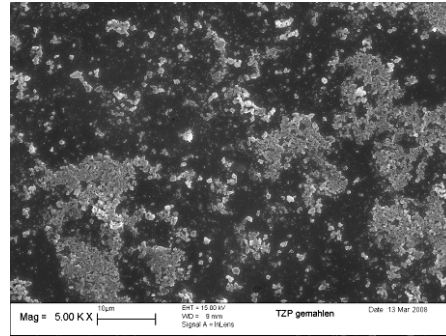
A**B**

Abbildung 6: A) Silikalithpartikel für die Bildung einer Keimschicht vor der Mahlung; B) Silikalithpartikel nach der Mahlung

Der Beschichtung der Träger mit den gemahlene Silikalithpartikeln erfolgte durch Schlickergießen. Für die Suspension wurde ein Suspensionshilfsmittel genutzt. Dieses verhindert zum einen eine rasche Sedimentation und Agglomeration und vermindert zum anderen die Rissanfälligkeit der aufgetragenen Schicht während der Trocknung und der Temperaturbehandlung. Zusätzlich erfolgten Versuche zur optimalen Dispergierung der Partikel. Während sich durch die Nutzung von mechanisch wirkenden Systemen, wie Dissolvorrührer oder Rotor-Strator, keine Effekte erzielen ließen, konnte durch eine 10-minütige Ultraschallbehandlung mit einem Ultraschallfinger eine zusätzliche Dispergierung erreicht werden. Durch länger andauernde Behandlungen konnte die Partikelgröße nicht weiter verringert werden (Abb. 7). Es konnte hingegen sogar bei zu intensiver Behandlung eine Reagglomeration beobachtet werden.

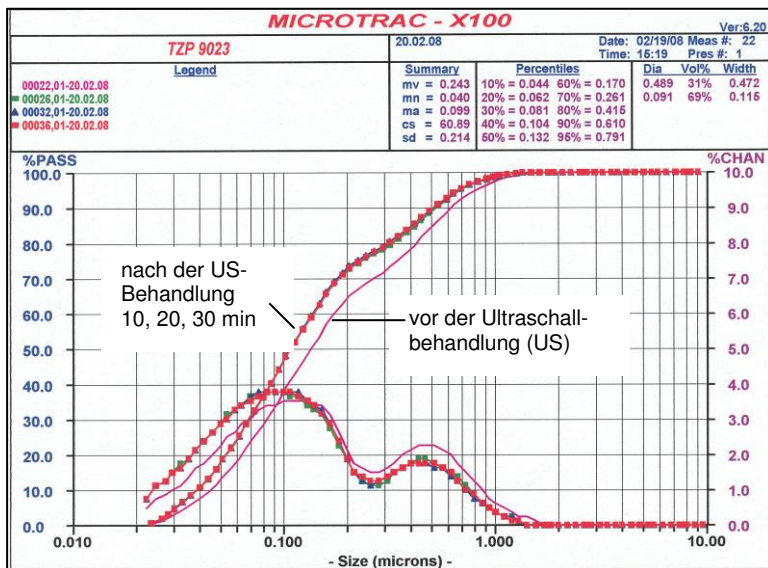


Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung des gemahlene Silikaliths für die Keimschicht, dispergiert in Wasser vor und nach der Ultraschallbehandlung

Durch Beschichtungsversuche bei Variation von Feststoffgehalt und Beschichtungszeit wurden die Parameter für die gewünschte Schichtdicke der Keimschicht ermittelt. Dabei zeigte sich ein Feststoffgehalt zwischen 3 und 5 % als optimal, um eine gleichmäßige homogene Bedeckung bei Schichtdicken zwischen 8 und 25 µm je nach Beschichtungsdauer von 1 bis 5 Minuten zu erzielen (Abb. 8).

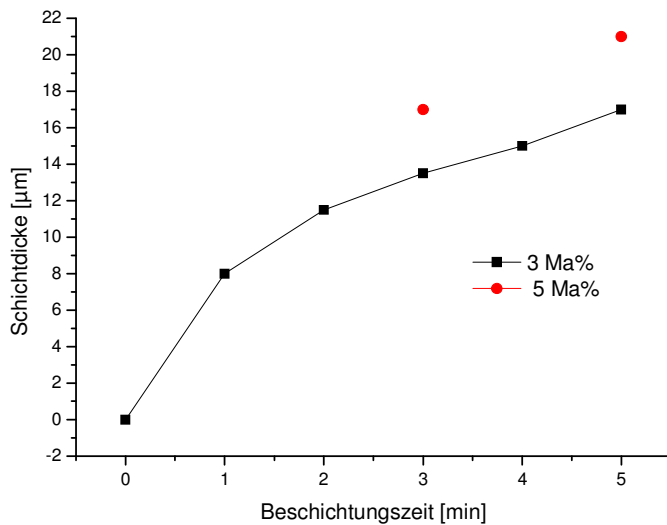


Abbildung 8:
Abhängigkeit der Dicke der Keimschicht von der Beschichtungsdauer und dem Feststoffgehalt im Beschichtungsschlicker

Um eine gute Haftung der Silikalithpartikel zu erzielen, ist wie bei der Nanoseedmethode eine Wärmebehandlung notwendig. Diese verbessert die Adhäsion zwischen den Partikeln untereinander und mit dem Träger. Zudem ist der Austrieb von organischen Suspensionshilfsmitteln notwendig. Es bestand außerdem die Vorstellung, dass die Partikel während einer Wärmebehandlung zu einem gewissen Sintern gebracht werden können.

Zur Ermittlung des optimalen Temperaturverlaufs für diese Behandlung wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Neben einer guten Haftung und Rissfreiheit der Schicht sollte die Keimwirkung der Zeolithpartikel erhalten bleiben.

Es konnte für den verwendeten TZP 9023 eine Phasenbeständigkeit bis 700 °C nachgewiesen werden. Oberhalb dieser Temperatur trat eine allmähliche Phasenumwandlung zu Cristobalit auf, wodurch auch das Porensystem verloren geht, Abbildung 9.

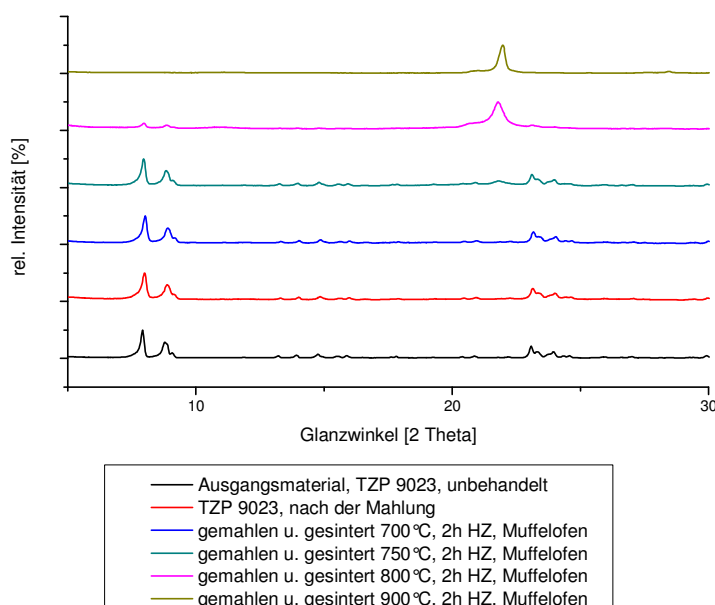


Abbildung 9: Röntgenographische Untersuchungen an verschieden behandelte TZP-Pulvern

Röntgenografische Untersuchungen von den hergestellten Silikalith-Keim-Schichten auf den Korundträgern zeigten ebenfalls keine Fremdphasen nach einer Temperaturbehandlung von 700 °C. Unterstützt wurden diese Aussagen durch die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Zeolithpulvers bzw. seines Porenvolumens (Gasadsorptionsmessungen) in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde daher folgender Temperaturverlauf für die Wärmebehandlung der Mikrofiltrationsschicht festgelegt:

Rampe 1: 20 – 300 °C, bei 1 °C/min Aufheizen, 1 h Halten; Rampe 2: 300 – 700 °C, bei 5 °C/min Aufheizen, 1 h Halten, Rampe 3: 700 – 20 °C, bei 1 °C/min Abkühlen

Am Ende des ersten Projektzeitraumes konnten damit defektfreie und gut haftende Silikalith-MF-Schichten als Ausgangsbasis für die Erzeugung geschlossener Zeolithmembranen hergestellt werden.

Diese Erkenntnisse dienen einer deutlichen Reduzierung des Aufwandes für die Herstellung von Zeolithmembranen durch die Einsparung von mehreren technologischen Schritten und reduzieren damit Kosten der Membranherstellung.

Neben der vereinfachten Herstellung von Keimen könnte bei entsprechender Partikelverteilung auf die 200 nm-Korund-MF-Schicht verzichtet werden und die Abscheidung der Keimschicht direkt auf einer Korundzwischen-schicht erfolgen. Eine Titandioxid-Deckschicht auf der Korundschicht ist bei ausreichend dicken Zeolithkeimschichten ebenfalls nicht erforderlich. Die zusätzliche Titanschicht verhindert bei der Nanoseedmethode nach [13], dass Aluminium-Atome aus der Korundschicht während der Synthese gelöst und in die Zeolithmembranschicht eingebaut werden. Dadurch verschieben sich die Oberflächeneigenschaften von hydrophil in Richtung hydrophob, was die Trenneigenschaften der Membran beeinflusst.

2.3 Membranherstellung für einen ausgewählten Syntheseansatz und Testung der Membranen mittels Einzelgasen und Permporosimetrie

Bei den nachfolgenden Syntheseversuchen wurde zunächst auf einen an der Fst. 3 (LIKAT) erprobten Syntheseansatz für die Nanoseedmethode [11,14] zurückgegriffen. Die dafür gewählten Standardsyntheseparameter wurden wie folgt gewählt:

Zusammensetzung Syntheselösung: 100 SiO₂ / 3,33 Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) / 3,33 Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) / 3,33 NaOH / 2000 H₂O.

pH-Wert 11,5-12,2

Dadurch sollte vor allem festgestellt werden, ob die Keimschicht aus gemahlener Silikalith die gleiche Keimwirkung zeigt wie eine Schicht aus separat hergestellten Silikalith-Nanopartikeln. Weiterhin war zu prüfen, ob es zu unerwünschten Spannungen zwischen den einzelnen Schichten während der Synthese, der Trocknung und besonders während der erforderlichen Wärmebehandlung kommt. Einen Überblick zu den technologischen Schritten bei der Membransynthese gibt Abbildung 10: Ablauf der Präparation der Syntheseschicht.

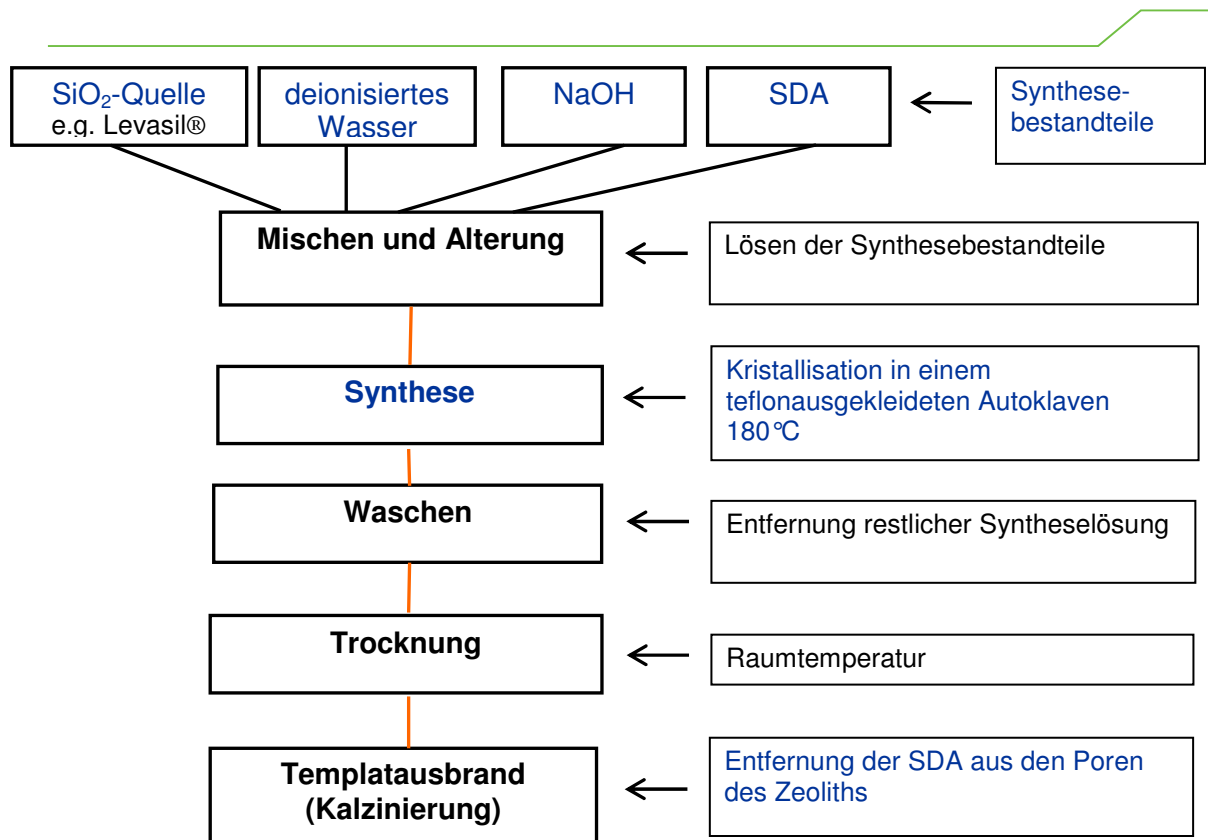


Abbildung 10: Ablauf der Präparation der Syntheseschicht

Der Templatausbrand bzw. die Kalzinierung dient dem Austrieb der strukturgebenden organischen Substanz (structure directing agent, SDA) aus der Synthese, siehe Abb. 11.

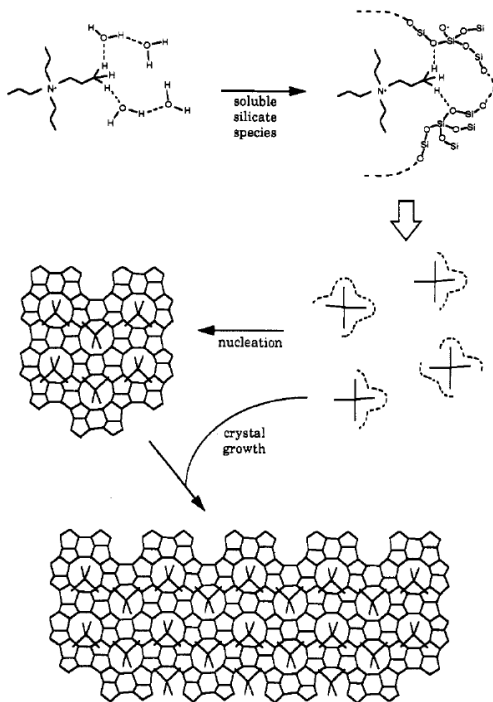


Abbildung 11: Modellvorstellung der templatgesteuerten Silikalithbildung nach /15/

Da sich die strukturerzeugenden Moleküle (Tetrapropylammoniumionen) vor ihrem Ausbrand in den innerkristallinen Poren des Zeoliths befinden, müsste eine defektfreie Membran für Gase undurchlässig sein. Ein erster Nachweis der Defektfreiheit und Abwesenheit von zwischenkristallinen Poren ist daher ein Permeationstest nach der Synthese bzw. vor dem Templatausbrand. Die nach der neuen Methode hergestellten Membranen zeigten keinerlei Permeanz von Stickstoff vor dem Templatausbrand für den gewählten Syntheseansatz. Dies ist verglichen mit einer Vielzahl an Veröffentlichungen häufig nicht gegeben. Teilweise werden sogar Mehrfachsynthesen angeführt, um dichte Membranen zu erzeugen /2,16, 17, 18, 19, 20/.

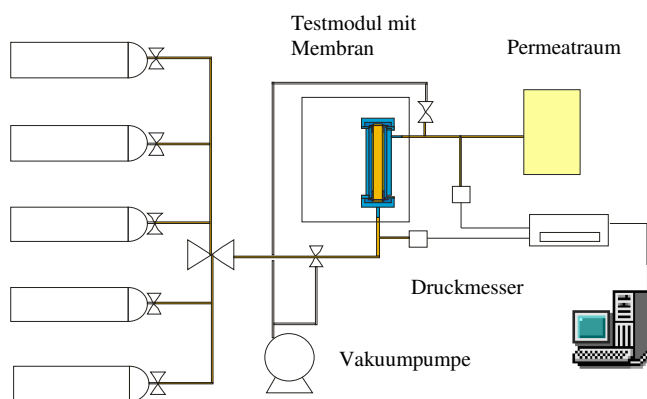
Nach dem Templatausbrand können Permeationstests mit Gasen unterschiedlicher Molekülgröße Auskunft über die Porenverteilung oder mögliche Defekte geben. Defekte oder

zwischenkristalline Poren können durch Schwindung der Kristalle während des Templatausbrandes entstehen oder sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Schichten bilden /21/.

Für einen möglichst schonenden Templatausbrand wurde nach mehreren Tests folgendes Temperaturprofil festgelegt:

Rampe 1: 20 – 110 °C, bei 0,3 °C/min Aufheizen, 5 h Halten; Rampe 2: 110 – 450 °C, bei 1 °C/min Aufheizen, 1 h Halten, Rampe 3: 450 – 20 °C, bei 1 °C/min Abkühlen.

Neben optischen Untersuchungsmethoden wurden verschiedene Permeationstests zur Charakterisierung der Membranen durchgeführt. Ein Maß für die Güte der Membran ist u.a. die Permselectivität, welche aus dem Verhältnis der Einzelgaspermeanzen zweier Gase gebildet wird. Liegt die Permselectivität oberhalb des Wertes, ab dem Knudsendiffusion vorliegt, kann von einem sehr geringen Anteil an zwischenkristallinen Poren ausgegangen werden. Knudsendiffusion liegt vor, wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als die Porengröße des Materials ist, durch welches das Gas diffundiert, siehe Tabelle 1 und Abb. 12.



Molekül	Kinetischer Moleküldurchmesser in nm
H ₂	0,289
N ₂	0,364
CH ₄	0,38
n-C ₄	0,43
i-C ₄	0,50
SF ₆	0,55

Abbildung 12: Schema Permeationsmesstand
Tabelle 1: Moleküldurchmesser der verwendeten Testgase

Vor dem Permeationstests wurde das System ausgeheizt und bis auf ein Vakuum von 0,01 bar evakuiert. Die Messgase lagen während der Messung mit einem Gasdruck von 1 bar auf der Feedseite an, während die Retentatseite verschlossen war. Je nach Gas und Durchlässigkeit der Membran permeierte das Gas bis zum Druckausgleich in den Permeatraum, der nun zum Evakuierungssystem hin verschlossen war.

In Abbildung 13: Einzelgastestergebnis für die Standardmembran - Verlauf des Druckanstiegs für verschiedene Gase) sind die Permeationsverläufe unterschiedlicher Testgase für die Standardmembran dargestellt. Der Anstieg des Druckes im Permeatraum wird neben der Molekülgröße der Testgase von den Membraneigenschaften bestimmt. Bei idealer Diffusion ist ein Druckanstieg im Permeatraum gemäß einer Exponentialfunktion zu beobachten. Für die Butane und SF₆ ist aufgrund des Adsorptionsverhaltens eine Abweichung vom idealen, exponentiellen Verlauf für defektfreie Membranen zu beobachten. Ein weiterer Faktor, der die Permeanz beeinflusst, ist die Temperatur, da diese die Mobilität der Moleküle beeinflusst.

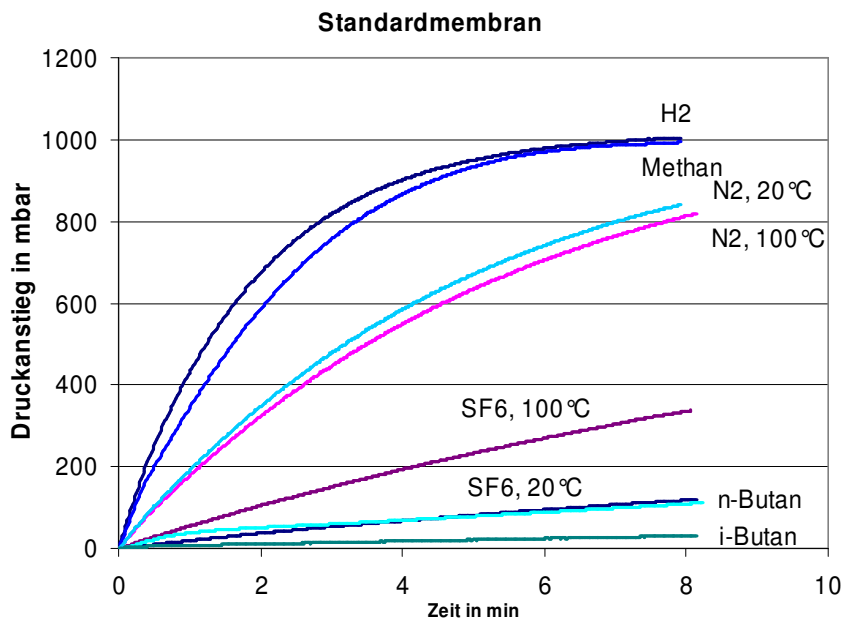


Abbildung 13: Einzelgastestergebnis für die Standardmembran - Verlauf des Druckanstiegs für verschiedene Gase

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Membranen ist die Permporosimetrie. Hierbei wird einem leicht diffundierenden Gas, im Fall der durchgeführten Tests Stickstoff, eine leicht adsorbierbare und kondensierbare Komponente zugemischt. Über eine Darstellung des relativen Stickstoffflusses in Abhängigkeit von der Konzentration der Poren blockierenden Komponente kann somit auf die Porengrößenverteilung in der Membran geschlossen werden. Es konnte durch diese Methode nachgewiesen werden, dass die nach der neuen Präparationsmethode hergestellten Membranen nur sehr geringe Leckflüsse besitzen, siehe Abb. 14 und 15.

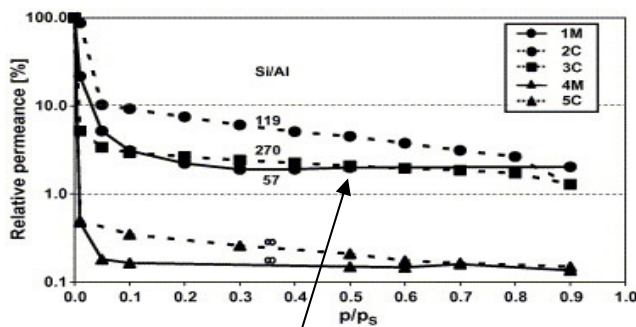


Abbildung 14: Vergleich des Permporosimetrieergebnisses für Membran 3 C nach Nanoseedmethode, Si/Al-Verhältnis des Syntheseansatzes = 270 (aus Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) S. 147-157)

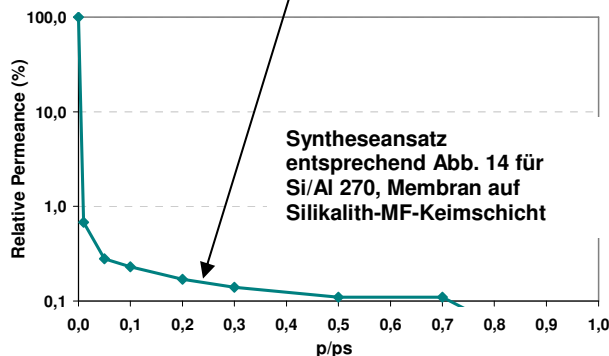


Abbildung 15: Permporosimetrieergebnis für Membran nach neuer Methode mit gleichem Syntheseansatz bei gleicher Testmethode und Teststand wie Abb. 14; Membran 3C

Im Nachfolgenden erfolgte eine Optimierung der Synthesebedingungen Temperatur und Dauer für diesen Syntheseansatz. Die bei einer Synthesetemperatur von 180 °C hergestellten Membranen zeigten die besten Ergebnisse. Die Synthesedauer konnte auf 24 h für diesen Ansatz ohne Qualitätsverlust, im Gegensatz zu bisherigen Erkenntnissen /11/ mit einem Optimum von 48 h, verringert werden (siehe auch Pkt. 3.6.1.) Dadurch werden wiederum Kosten für die Syntheseherstellung reduziert. Der Querschnitt einer bei 180 °C und 24h synthetisierten Membran zeigt Abb. 16.

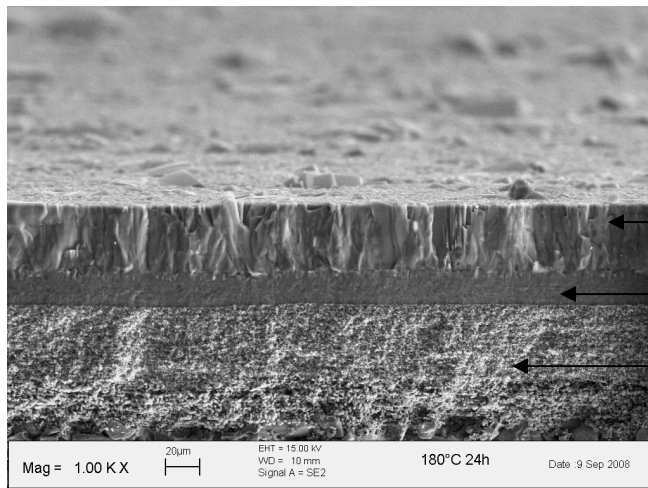


Abbildung 16:
REM-Aufnahme einer Silikalith
Membran v.o.n.u.:

← Silikalith-Syntheseschicht,
← Silikalith-Keimschicht,
← Korund-Träger-Schichten

Die erste Zielstellung des Projektes war somit erreicht – die Herstellung von defektfreien Membranen. Zugleich stehen der Industrie ein Verfahren und erprobte Bedingungen zur Verfügung, um preiswert qualitativ hochwertige Silikalithmembranen produzieren zu können.

2.4 Gastests mit binären Gasmischungen aus Methan und n-Butan bei Druckdifferenz 1 bar

Zusätzlich zu den Permporosimetrie- und Einzelgastests, die der Überprüfung der Defektfreiheit dienen, wurden erste Aussagen zum Trennverhalten anhand binärer Mischungen aus Methan und n-Butan getroffen.

Die Selektivität kennzeichnet dabei das Verhältnis der jeweiligen Stoffmengen des Methans (C_1) und n-Butans (C_4) im Permeat zum Feed, der Trennfaktor wird hingegen aus dem Verhältnis der Stoffmengenanteile des Permeats zum Retentat gebildet:

$$\alpha_{C_4/C_1} = \frac{n_{C_1Ret} \cdot n_{C_4Perm}}{n_{C_1Perm} \cdot n_{C_4Ret}}$$

Der Wert des Trennfaktors (Permeat zu Retentat) liegt dadurch bei vorliegendem Trennverhalten grundsätzlich über dem Wert der Selektivität. Für die durchgeführten Permeationstests stellt der Trennfaktor ein Maß für die Abreicherung an höheren Kohlenwasserstoffen im Retentat gegenüber dem Feed dar. Die Angabe der Selektivität (Permeat zu Feed) ist für eine Aussage zur Trennschärfe verschiedener Membranen von Vorteil. Abbildung 17 zeigt den Teststand für Permeationsversuche mit binären Mischungen an Fst. 3.

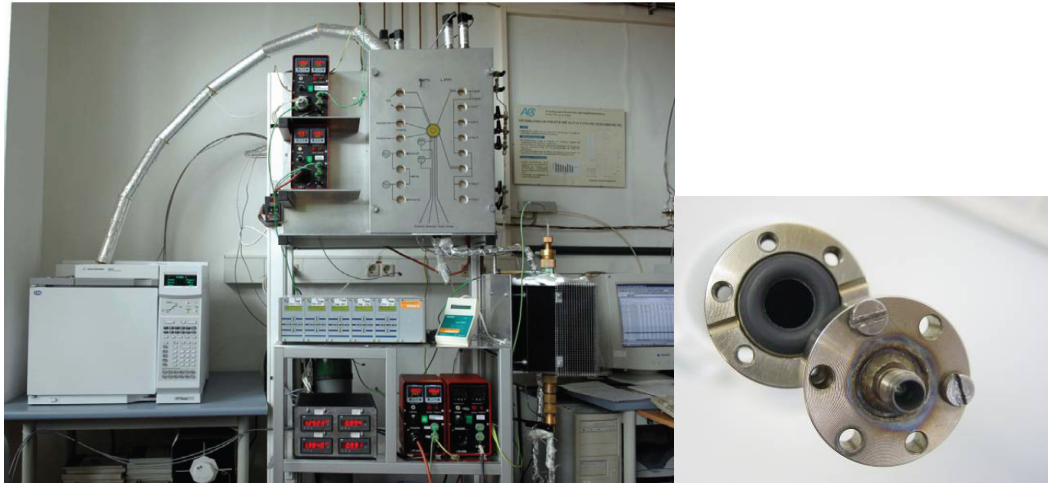


Abbildung 17: Meßstand und Meßmodul für Gemischgasmessungen im Niederdruckbereich.

Die Druckdifferenz betrug bei den binären Messungen zunächst 1 bar, bei einem Druck von 2 bar auf der Feedseite und 1 bar auf der Permeatseite. Das Mischungsverhältnis wurde mit 5 % und 50 % Butan variiert. Zur Ermittlung des Einflusses der Prozesstemperatur auf das Trennverhalten wurde diese für den Standardansatz zwischen -15 und 150 °C untersucht.

Entsprechend der Permeationskurven müsste Methan schneller als Butan permeieren. Die Testergebnisse zeigten jedoch wie erhofft eine bevorzugte Abtrennung von Butan im Permeat. Voraussetzung dafür sind defektfreie Membranen, da bei unvollständiger Adsorption und Kondensation Methan wesentlich schneller permeiert. Über die Permselectivität kann deshalb nur bedingt auf den Trennfaktor geschlossen werden, wie das Trennverhalten von Kohlenwasserstoffmischungen zeigt. Idealer Trennfaktor und realer Trennfaktor sind daher nur identisch wenn die Gase weder untereinander noch mit der Membran wechselwirken.

Temperaturabhängige Separationstests ergaben einen Anstieg der Trennleistung von -15 °C auf 75 °C. Verursacht wird dieses Verhalten durch die erhöhte Molekülmobilität des Butans mit steigender Temperatur und einem damit verbundenen Anstieg der Selektivität. Unabhängig vom Konzentrationsverhältnis war bei einer Temperatur von 100 °C ± 25 °C eine Umkehr dieses Trends zu registrieren. In diesem Temperaturbereich verhindert die weiter steigende Molekülmobilität die Adsorption und Kondensation des Butans, wodurch nun bevorzugt Methan die Kristallporen passiert. Für alle weiteren Versuche am LIKAT wurden deshalb vergleichende Permeationstests nur noch bei 25 und 75 °C durchgeführt.

Eine Steigerung des Trennfaktors von ca. 2 auf ca. 4 war für die Konzentrationsverhältnisse von 50 % gegenüber 5% bei diesen Druckverhältnissen zu beobachten. Das lässt vermuten, dass bei geringeren Drücken und Konzentrationsverhältnissen keine vollständige Adsorption von Butan auf der Membranoberfläche und in den inner- und interkristallinen Poren vorliegt. Es wurden daher weiter abgestufte, konzentrationsabhängige Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Feedzusammensetzung auf das Trennergebnis zu untersuchen. Es ist mit steigendem Butangehalt im Feed ein weiterer Anstieg des Trennfaktors zu beobachten, wobei dieser Einfluss wiederum bei 75 °C höher war als bei 25 °C, siehe Abbildung 18 und Abbildung 19.

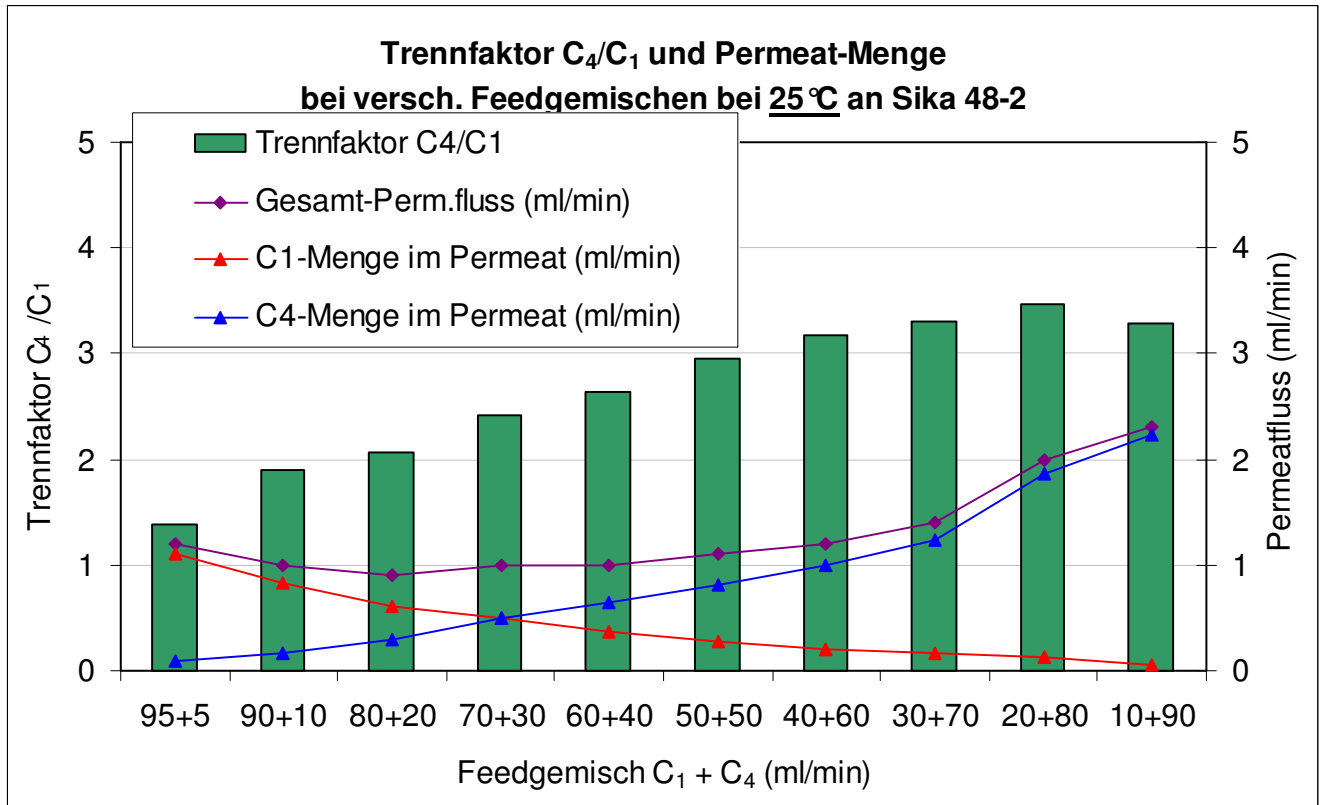


Abbildung 18: Anstieg des Trennfaktors mit steigendem Butangehalt im Feed bei 25°C

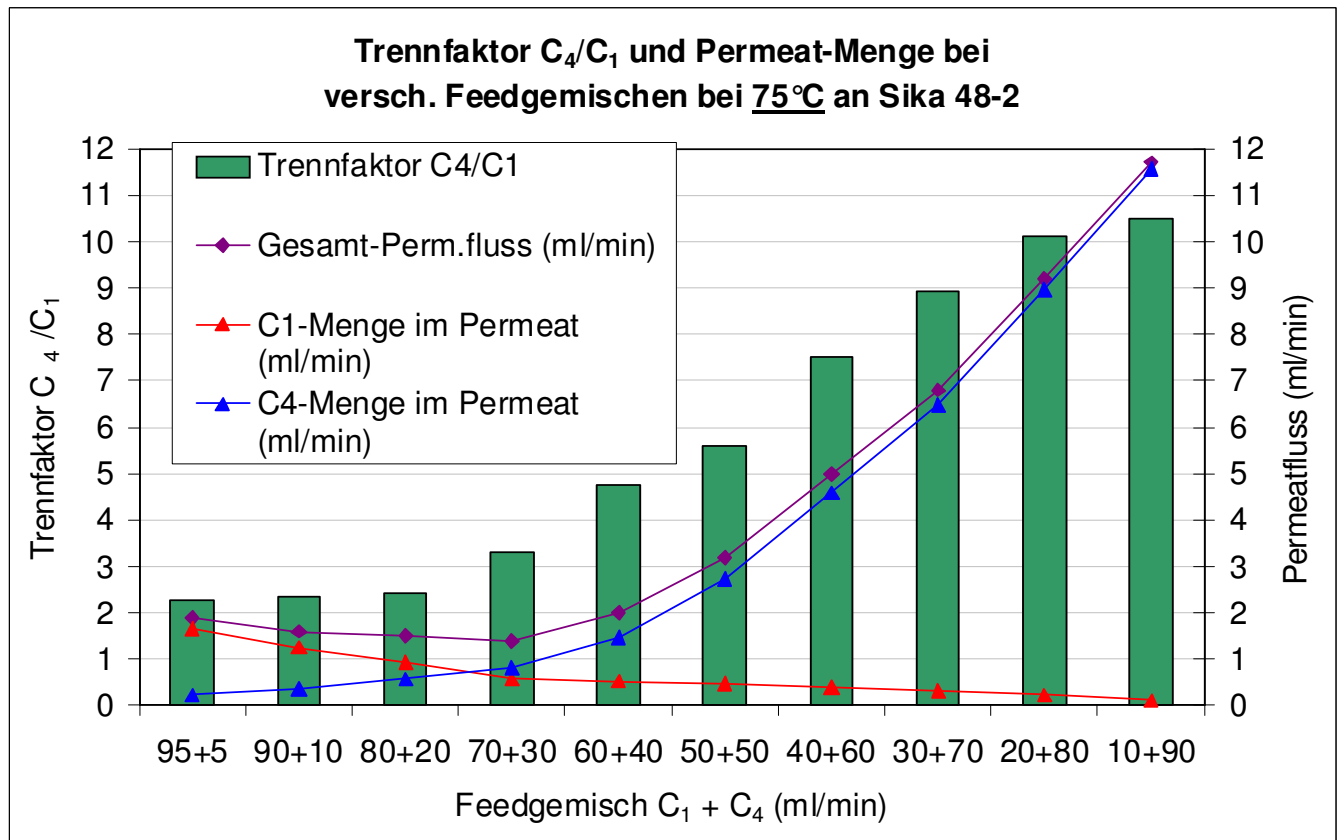


Abbildung 19: Anstieg des Trennfaktors mit steigendem Butangehalt im Feed bei 75°C

Eine deutliche Verbesserung des Trennergebnisses kann durch den Einsatz von Trägergasen auf der Permeatseite („Sweepgas“) aufgrund eines größeren chemischen Potenzials und eines verbesserten Stofftransportes erzielt werden. Hierzu wurden drucklose Versuche durchgeführt, bei denen Helium als Trägergas fungierte (Abbildung 20 und 21).

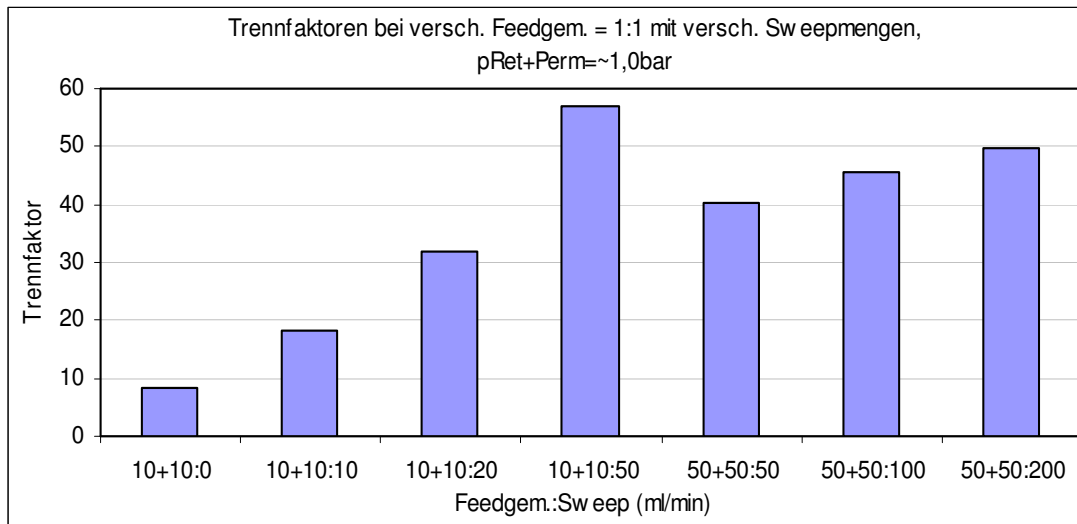


Abbildung 20: Einfluss verschiedener Trägergasmengen auf den Trennfaktor – bei 50%igen Butananteil im Feed

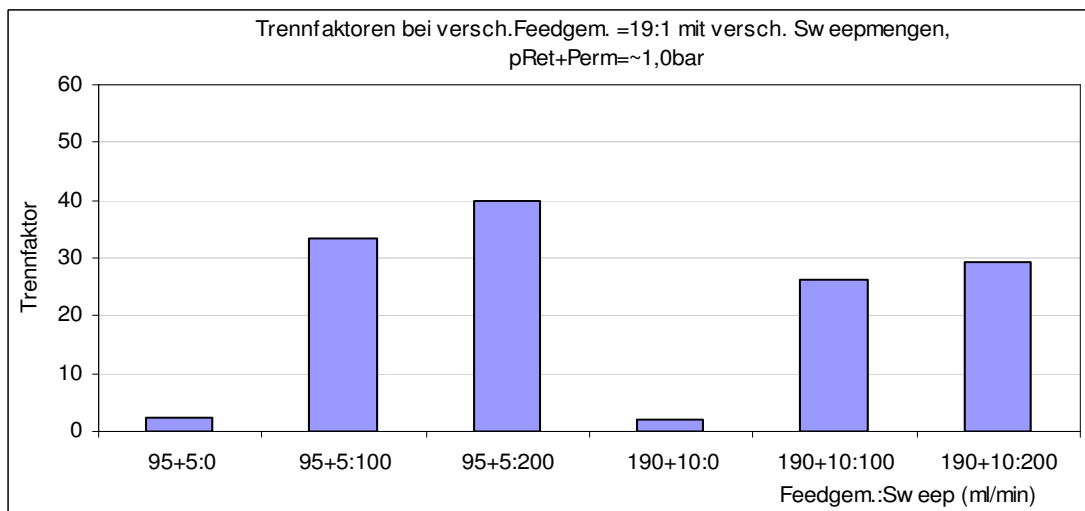


Abbildung 21: Einfluss verschiedener Trägergasmengen auf den Trennfaktor – bei 5%igen Butananteil im Feed

Es sind signifikante Beeinflussungen des Trennfaktors durch Einsatz von Sweepgas möglich, wobei darüber letztendlich technologische Bedingungen (Gasbereitstellung etc.) entscheiden.

2.5 Gastests mit binären Mischungen unter erhöhten Druckbedingungen

Nach diesen ersten Gastests wurde der Einfluss des Druckes auf die Selektivität und den Trennfaktor untersucht. Es erfolgte eine Erweiterung der Tests auf binäre Mischungen aus

Methan und Propan. Die Konzentrationen an Butan und Propan in den Mischungen wurde realgasnah < 10% gewählt.

Es zeigte sich, dass mit einem Anstieg der Druckdifferenz auf 10 bar das Trennergebnis deutlich verbessert werden kann. Zum einen steigt die Selektivität durch eine Erhöhung der druckinduzierten Kondensation der Propans bzw. Butans, zum anderen wird der Permeatfluss gesteigert. Gegenüber einem Trennfaktor von etwa 2 konnte dieser auf ca. 8 bei einem Differenzdruck von 10 bar bei 25°C erhöht werden. Der Gehalt an Butan stieg auf ca. 30% im Permeat.

Eine Beheizung des Membranmoduls auf max. 75°C verbessert weiterhin das Trennergebnis durch einen erhöhten Permeatfluss, wobei für Propan bereits bei ca. 50 °C ein Maximum erzielt wird, siehe Abb. 18 und 19. Entsprechend konnten die Trennfaktoren auf einen Wert von 13 weiter gesteigert werden.

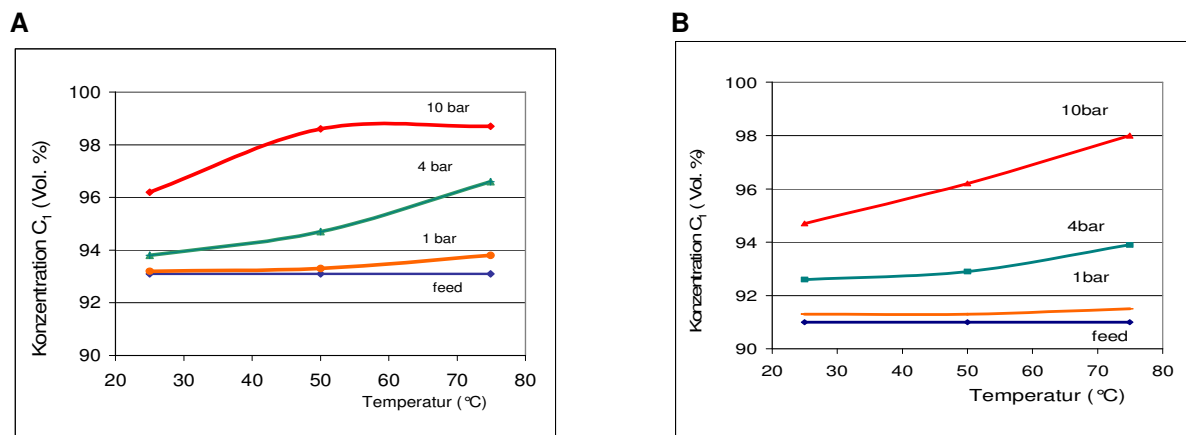


Abbildung 22: A) Anstieg des Methangehaltes im Retentat in Abhängigkeit vom Differenzdruck und der Temperatur – binäre Mischung Propan : Methan = 6,9 : 93,1 B) Anstieg des Methangehalt im Retentat in Abhängigkeit vom Differenzdruck und der Temperatur – binäre Mischung Butan : Methan = 9,0 : 91,0

Der ideale Eingangsfluss (Feed) ist hingegen gekoppelt an die Trenneigenschaften der Membran und den Permeatfluss. Lag dieser zu hoch, sank der Trennfaktor, da nicht die gesamte Mischung dem Trennprozess unterworfen wurde. Dies wird auch durch den vom Feedfluss unabhängigen Permeatfluss bei Mischungen mit Butan verdeutlicht. Liegt der Feedfluss hingegen zu niedrig, erfolgt keine vollständige Blockierung des Porensystems durch Propan bzw. Butan, der Permeatfluss steigt und die Selektivität sinkt, da Methan zunehmend ebenfalls diffundiert. Dies wird besonders bei den binären Mischungen mit Propan deutlich, da dessen Mobilität gegenüber Butan höher ist. Hier fiel der Permeatfluss mit steigendem Feedfluss, was auf eine verbesserte Kondensation bzw. Porenblockierung schließen lässt.

Zusammenfassend lassen sich folgende Effekte in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Druck, Druckdifferenz, Temperatur und Feedfluss festhalten:

- Druck mit steigendem Druck verbesserte Adsorption und Kondensation, Anstieg der Selektivität bis zu einem Plateau
- Druckdifferenz mit steigender Druckdifferenz steigende Permeanz bis zu einem Plateau und damit Verbesserung des Trennfaktors bis zu einem Optimum

Temperatur	mit steigender Temperatur Anstieg der Molekülmobilität und damit des Permeatflusses, der Trennfaktor steigt bis zum Erreichen der optimalen Temperatur, diese ist abhängig vom jeweiligen Trennproblem,
Feed-Fluss	mit steigendem Feed-Fluss Anstieg der Selektivität bis zu einem Maximum, bei zu hohen Flüssen erfolgt keine vollständige Trennung der Ausgangsmischung, der Trennfaktor fällt daher ab

Mit diesen Ergebnissen war ein weiterer Meilenstein des Projektes erreicht; eine Trennung von Kohlenwasserstoffen mittels Silikalithmembranen auf Basis des Adsorptionsprinzips ist möglich.

2.6 Optimierung der Membranpräparation

Obwohl die ersten Testergebnisse bereits sehr gute Werte hinsichtlich der Membranqualität ergaben, wurde durch weitere Experimente versucht, die Selektivität der Membranen und die Permeabilität weiter zu verbessern. Neben chemischen Parametern, wie dem Aluminiumgehalt, wurden verschiedene physikalische Syntheseparameter getestet. Dazu wurden zum einen die Parameter des Standardsyntheseansatzes variiert, zum anderen Zusammensetzungen weiterer Publikationen auf ihre Eignung untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt waren Untersuchungen zur Kristallisation innerhalb der Silikalith-Keimschicht.

2.6.1 Untersuchung chemischer und physikalischer Parameter auf das Trennverhalten Standardansatzes

2.6.1.1 Einfluss der Synthesetemperatur und Dauer

Zur Ermittlung der optimalen Synthesebedingungen wurden umfangreiche Syntheseversuche durchgeführt. Wie bereits unter 3.3. dargestellt, konnte die Synthesedauer ohne Einbußen hinsichtlich der selektiven Eigenschaften auf 24 h reduziert werden. Die Schichtdickenmessungen mittels REM zeigten, dass zwischen 24 h und 72 h Synthesedauer kein signifikanter Zuwachs der Schichtdicke stattfindet. Die Kristallisation kann daher bei 180 °C und 24 h als abgeschlossen betrachtet werden. Bei geringeren Temperaturen verlangsamt sich die Kristallisation. Bei einer weiteren Verringerung der Synthesedauer oder Senkung der Temperatur war die Kristallisation nicht vollständig und die nicht umgesetzte Syntheselösung lag als Gel nach der Abkühlung vor (Abbildung 23).



Abbildung 23: Nebenprodukte bei der Membranherstellung

Eine unvollständige Kristallisation wirkte sich insgesamt nachteilig auf die selektiven Eigenschaften dieser Membranen aus. Die Abhängigkeit der Membranschichtdicken sind Abbildung 24 zu entnehmen.

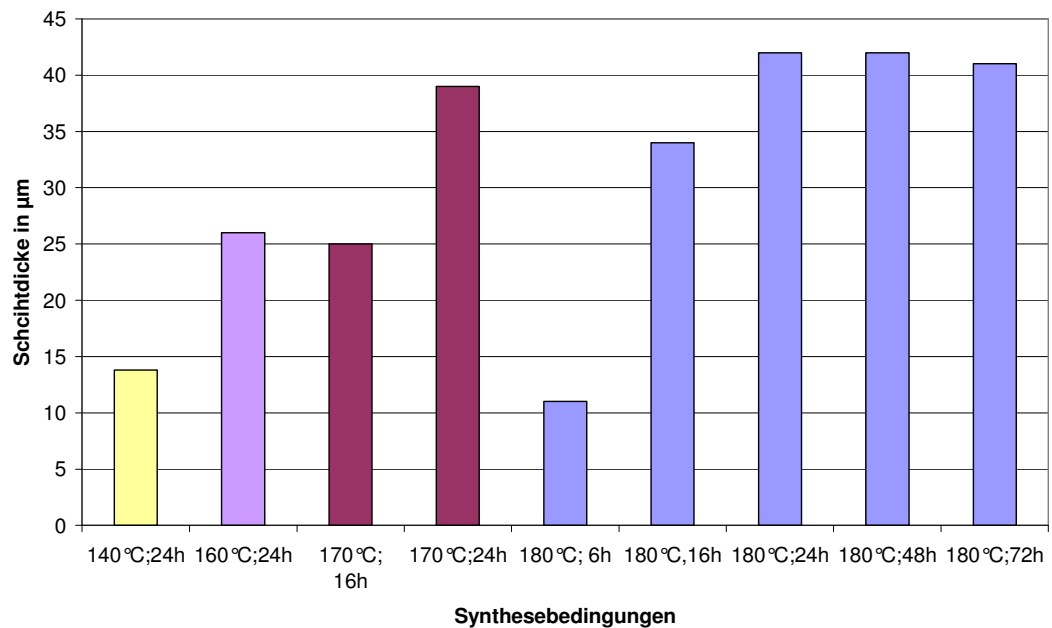


Abbildung 24: Abhängigkeit der Syntheseschichtdicke von den Synthesebedingungen

Einen optischen Vergleich zwischen einer bei 140 °C, 160 °C und 180 °C synthetisierten Membran gibt Abbildung 25.

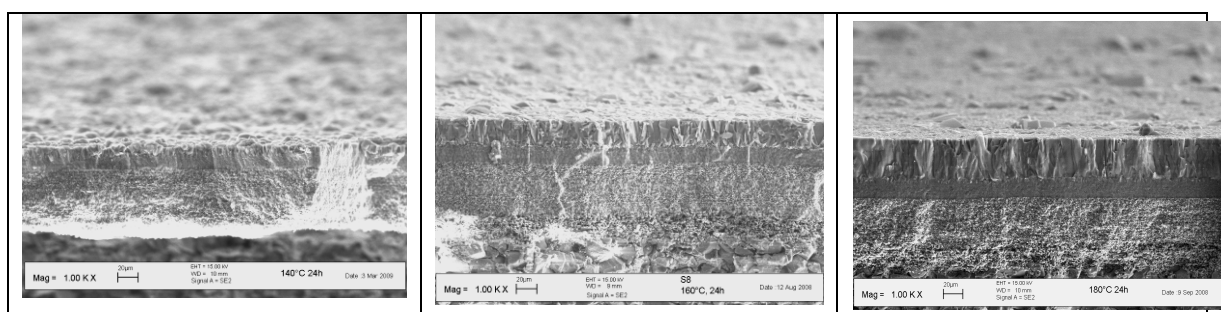


Abbildung 25: links) Membran 140 °C / 24 h; Mitte) Membran 160 °C /24 h; rechts) Membran 180 °C / 24 h

Gemäß Literaturangaben /22, 23/ ist es möglich, Silikalithmembranen auch unterhalb von 100 °C zu erzeugen. Eine derartige Synthese hätte den Vorteil, dass man auf Druckbehälter verzichten könnte. Für den Standardansatz wurde eine Membran bei einer Synthesetemperatur von 90 °C und einer Dauer von 72 h hergestellt. Es entstand zwar eine sehr dünne Syntheseschicht, allerdings fand kaum eine Verwachsung der Kristalle untereinander statt, siehe Abbildung 26. Auch innerhalb der MF-Schicht war keine verbesserte Verwachsung feststellbar, obwohl der Nachfluss an Syntheselösung durch die

verlangsamte Kristallisation länger möglich war. Der Permporosimetrietest bestätigte die optische Diagnose.

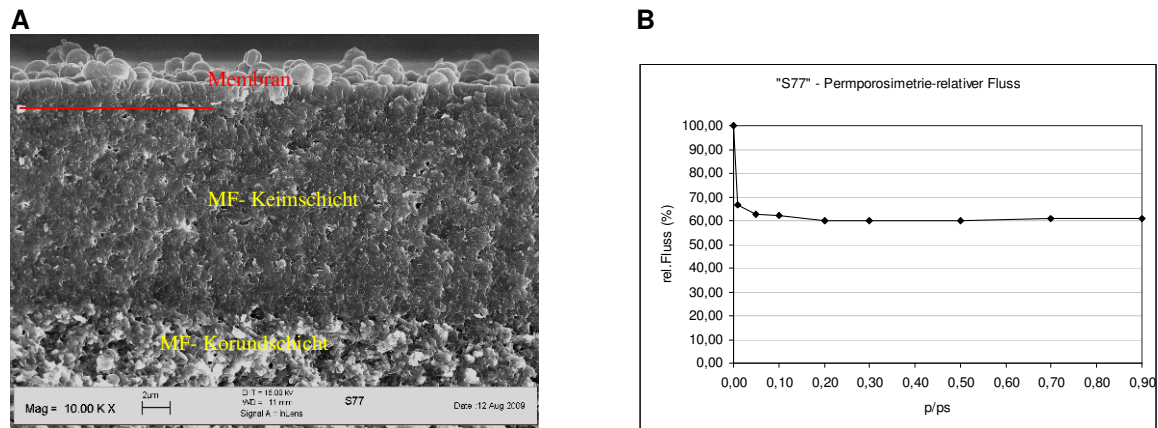


Abbildung 26: A) Querschnitt Membran ca. 1 μm - MF-Keimschicht ca. 15 μm ; Korund-MF-Schicht; B) Ergebnis des Permporosimetrietests (Synthesebedingungen 90 $^{\circ}\text{C}/72\text{ h}$)

2.6.1.2 Wassergehalt des Standardansatzes

Der Einfluss des Wassergehaltes des Syntheseansatzes auf die Schichtdicke der Membran ist in

Tabelle 2 dokumentiert.

H ₂ O/SiO ₂ -Mol-Verhältnis	Syntheseschichtdicke ca. in μm
10	5
15	30
20	40
25	50
80	35
150	15
300	5

Tabelle 2: Einfluss des Wassergehaltes auf die Schichtdicke von MFI-Membranen

Die Schichtdicke der Membran steigt zunächst bei Erhöhung des Wassergehaltes gegenüber dem Standardansatz (H₂O/SiO₂-Molverhältnis von 20), um bei weiterer Erhöhung wieder zu sinken.

Durch eine verminderte Keimzahl bei höheren Wassergehalten wird zwar die Kristallisation innerhalb der Lösung vermindert, gleichzeitig verschlechtert sich aber auch die Verwachsung innerhalb der Silikalith-Keimschicht und der Syntheseschicht. Dies äußert sich durch einen erhöhten Anteil an Mesoporen gemäß Permporosimetrie und einer verminderten Selektivität gemäß der Gastests mit binären Mischungen und ist auch anhand der REM-Aufnahmen ersichtlich, siehe Abbildung 27.

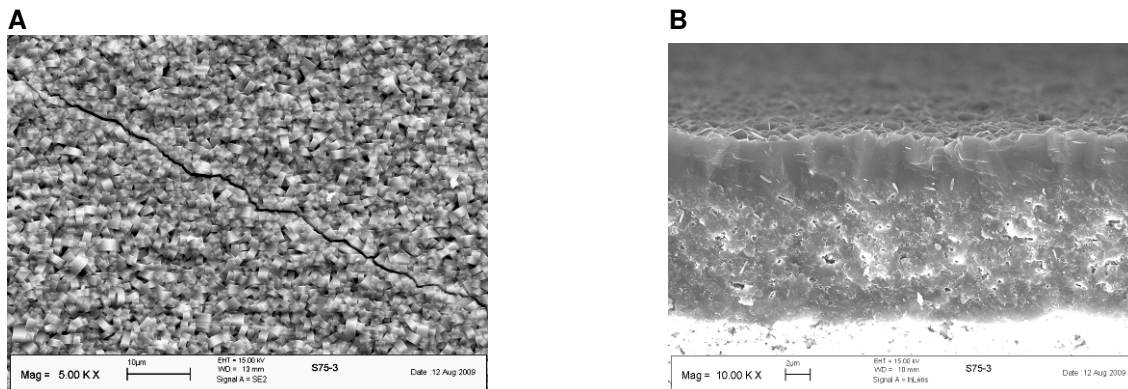


Abbildung 27: A) Oberfläche einer Membran; B) Querschnitt einer Membran (Synthese mit $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 300$)

Durch eine konzentrierte Syntheselösung ist gleichfalls eine Reduzierung der Membranschicht möglich, allerdings wurde auch mit diesen Membranen das Trennergebnis nicht verbessert. Zudem würde eine konzentriertere Syntheselösung die Kosten der Membranherstellung erhöhen. Der Standardansatz erwies sich somit vom Wassergehalt bei ansonsten konstanten Synthesebestandteilen - Siliziumquelle, Template und NaOH- als optimal.

2.6.1.3 Templatgehalt

Weiterhin wurde der Einfluss der Templatkonzentration auf die Membranausbildung untersucht. Aus der Literatur ist bekannt /14/, dass die templatfreie Synthese zur Erzeugung von MFI-Zeolithen möglich ist, allerdings wurde dies nur für aluminiumreichere ZSM-5 Zeolithe der gleichen Zeolithgruppe dargestellt. Bei einer templatfreien Synthese könnte der kritische Templatausbrand entfallen. Beim templatfreien Syntheseversuch auf Basis des Standardansatzes bildete sich allerdings nicht die gewünschte Membranschicht, siehe Abb. 28.

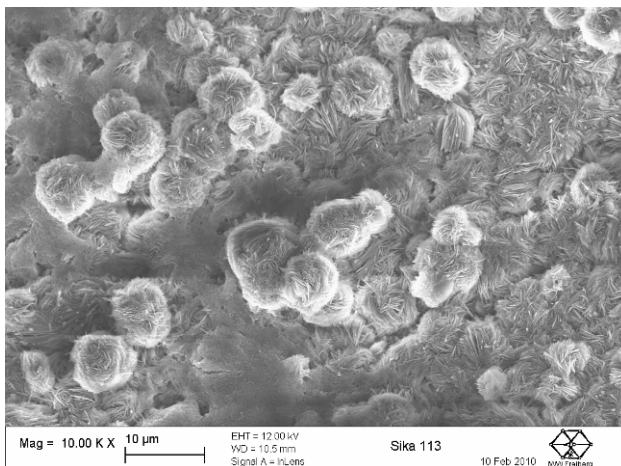


Abbildung 28: Draufsicht Membran synthetisiert ohne Templatzusatz

Eine gewisse Reduzierung des Templatgehaltes ist jedoch möglich, wie Versuche mit abgestuften Gehalten an Templat für eine ansonsten einheitliche Synthesezusammensetzung auf Basis des Standardsyntheseansatzes zeigten.

Die Membran S 45 mit einem verminderten Templatanteil von 4,4 Mol auf 100 Mol SiO_2 gegenüber 6,6 Mol im Standardansatz, zeigte keine Verschlechterung im Trennverhalten. Es

wurde diese Membran für 5 und 50%ige binäre Gasmischungen aus n-Butan und Methan ein Trennfaktor von 2,3 bzw. 5,8 erreicht (Druckdifferenz 1 bar, Temperatur 25 °C). Durch eine Reduzierung des Templatgehaltes der Syntheselösung gegenüber dem Standardansatz können daher die Kosten der Membranherstellung weiter gesenkt werden.

2.6.1.4 Aluminiumgehalt und Siliziumquelle

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Eigenschaften der Membran ist die Wechselwirkung der Porenoberfläche mit der Gasphase. Die für den Standardansatz gewählte Siliziumquelle Levasil® besitzt ein Si/Al-Mol-Verhältnis von 270. Durch EDX-Analysen konnte auch in der gebildeten Syntheschicht ein geringer Aluminiumgehalt nachgewiesen werden. Um auszuschließen, dass eine gewisse Hydrophilie der Membranen trotz des geringen Aluminiumgehaltes vorliegt, wurden deshalb aluminiumfreie Syntheseansätze durchgeführt.

Dazu wurden zunächst Tetraethylorthosilicat (TEOS) als molekularer Precursor sowie Ludox® (HS 40) als SiO₂-Kolloid als Siliziumquellen eingesetzt. Es zeigte sich, dass das Alkoxid eine unzureichende Schichtbildung bewirkt. In Abbildung 29a) ist die Oberfläche einer MFI-Schicht auf TEOS-Basis dargestellt. Man erkennt klar definierte Kristallkörper, die röntgenographisch dem MFI-Zeolithen zuzuordnen sind. Jedoch ist die Verwachsung der Kristalle untereinander unzureichend und demzufolge keine dichte Schichtbildung zu erkennen.

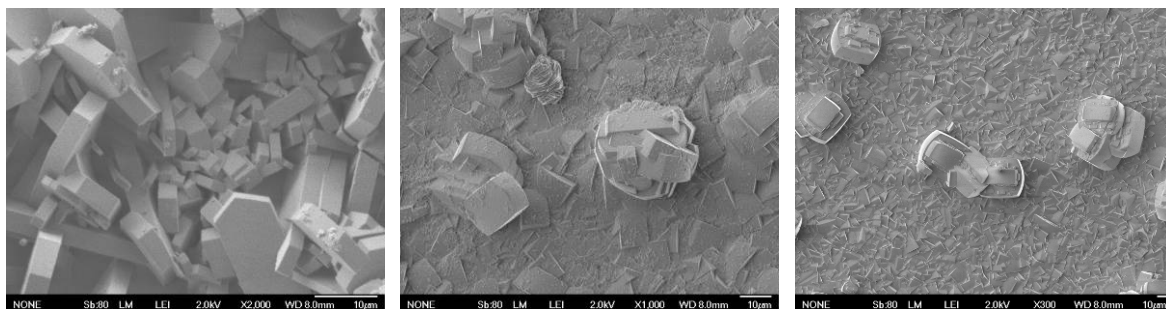


Abbildung 29: Oberflächen von Silikalithmembranen unter Einsatz verschiedener Siliziumquellen unter Beibehaltung des Standardsyntheseansatzes: a) TEOS; b) Ludox® c) Levasil®

Nutzt man jedoch kolloidale SiO₂-Vorstufen wie Ludox® erkennt man wie bei Levasil® nach erfolgter MFI-Synthese die Ausbildung einer einheitlichen Zeolithschicht und über die gesamte Membranfläche verwachsene Kristalle. Die Permeationstests zeigten jedoch gegenüber dem levasilbasierten Ansatz keine Verbesserung.

Daraufhin wurde das aluminiumfreie SiO₂-Pulver Aerosil®, eine hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 380 m²/g, als aluminiumfreie Siliziumdioxid-Komponente getestet.

Auch für diese Membranen war hinsichtlich der Selektivität keine signifikante Verbesserung festzustellen. Die Trennfaktoren für Methan-/Butanmischungen von 95:5 und 59:50 lagen bei 25 °C und einem Differenzdruck von 1 bar wie folgt:

Trennfaktor	95:5	50:50
levasilbasierte Variante mit einem Si/Al-Verhältnis von 270	2,02	5,49
aerosilbasierte Variante mit einem Si/Al-Verhältnis von >1000	2,33	6,03

Die nachfolgende Testung der Membranen bei erhöhten Drücken ergab keinen weiteren Vorteil für die aerosilbasierte Variante.

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der geringe Anteil an Aluminium in der Siliziumquelle (0,3 Ma% Al_2O_3 auf 99% SiO_2) keine nachteilige Wirkung auf die Trenneigenschaften besitzt.

Für weitere Untersuchungen zum Einfluss des Aluminiumgehaltes der Membran auf die Trenneigenschaften, wurden Mischungen aus LUDOX[®] und Levasil[®] sowie von Levasil[®] mit einer zusätzlichen Aluminiumquelle (Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) verwendet. Durch die Erhöhung des Aluminiumgehaltes der Zeolithmembran wird diese hydrophiler und die Affinität zu polaren Molekülen wie Wasser steigt. Derartige Membranen könnten daher zur gleichzeitigen Abtrennung von Wasser genutzt werden.

In Abbildung 30 ist die Charakterisierung verschiedener MFI-Membranen mit unterschiedlichen Al-Anteilen mittels Permporosimetrie exemplarisch dargestellt. Die Abb. zeigt das Trennverhalten dieser Membranen in Gemischgasmessungen anhand des Trennfaktors.

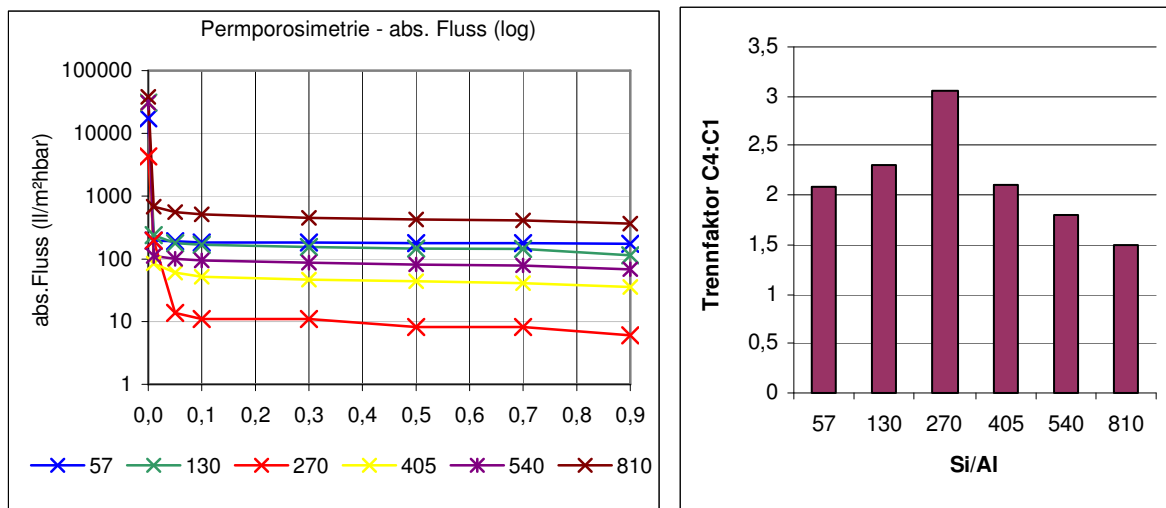


Abbildung 30: Variation der Aluminiumanteile in den MFI-Membranen; links) Permporosimetrie zur Bestimmung der Leckflüsse; rechts) Trennverhalten im System Methan / n-Butan = 95:5 (75 °C)

Die Ergebnisse der Permporosimetrie korrelieren sehr gut mit den Gemischgastests. Es ist ein deutlicher Anstieg der Leckflüsse bei zu hohen und niedrigen Si/Al-Verhältnissen erkennbar. Analog zur Nanoseedmethode ist mit steigendem Aluminiumgehalt ein Anstieg an interkristallinen Poren zu verzeichnen, welches sich nachteilig auf das Trennergebnis auswirkt. Vor allem die Membran mit dem Si/Al-Verhältnis = 270 zeigt sich wiederum als besonders geeignet (Trennfaktor > 3). Dies spricht für einen grundsätzlichen Einsatz von Levasil[®] als Siliziumquelle.

2.6.1.5 Einfluss der Dicke der MF-Keimschicht

Parallel zu den temperaturabhängigen Versuchen wurden unterschiedlich dick beschichtete Membranen parallel in einem Syntheseansatz und Autoklaven getestet. Dazu wurden Träger verwendet, die mit einer Keimschicht mit 3 und 5-minütiger Beschichtungsdauer hergestellt wurden, und nach der Synthese mittels Permporosimetrie charakterisiert. Dabei zeigten die Membranen mit 3-minütiger Beschichtungsdauer etwas bessere Permporosimetrie-

Ergebnisse gegenüber den 5-minütigen (Abb. 32). Nachfolgende Beschichtungen wurden daher mit einer 3-minütigen Beschichtungsdauer durchgeführt.

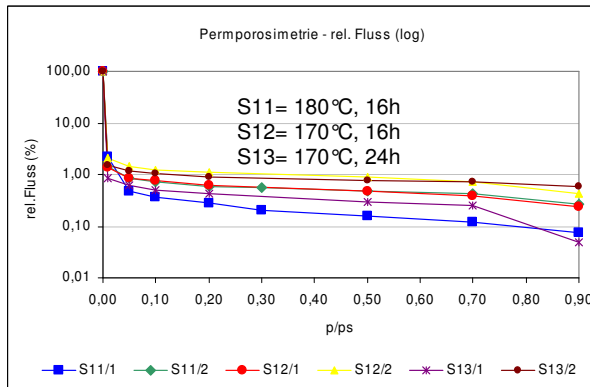


Abbildung 31: Abhängigkeit des rel. Flusses durch Mesoporen gemäß Perporosimetrietest;
S 11,12,13/1:
3-minütige Beschichtungsdauer
S 11,12,13/2:
5-minütige Beschichtungsdauer

2.6.2 Kristallisation innerhalb der Silikalith – Keimschicht

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten war außerdem zu prüfen, ob es möglich ist, innerhalb der Silikalith-Keimschicht eine geschlossene Zeolithschicht zu erzeugen. Dies sollte vor allem einer Verbesserung des Flusses dienen. Versuche, eine geschlossene Zeolithschicht in einer Korund-MF-Schicht zu bilden, waren bereits im Rahmen eines DFG-Projektes durchgeführt worden. Diese konnte jedoch nicht lückenlos abgeschlossen werden. Ein ähnlicher Ansatz wurde unter /24/ verfolgt. Es bestand nun die Annahme, mittels einer Keimschicht aus Silikalith, diesem Ziel näher zu kommen.

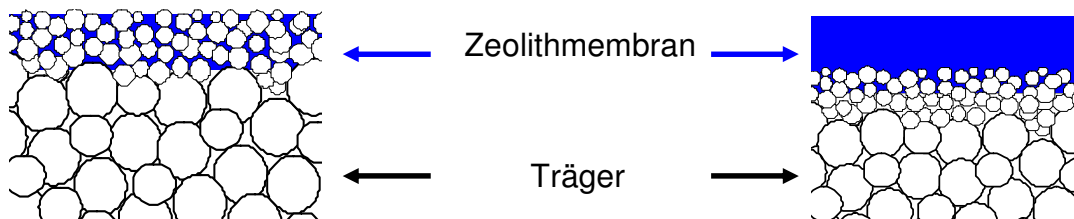


Abbildung 32: Prinzipien der Silikalithmembranherstellung an vorpräparierten porösen Trägermaterialien

In Abbildung 32 ist die Silikalith-Keimschicht aus gemahlener Silikalith vor und nach der eigentlichen Membransynthese 50tausendfach vergrößert dargestellt. Es ist erkennbar, dass ein dichter Verbund innerhalb der Keimschicht stattgefunden hat. Daneben ist eine Vielzahl an Poren in der Größe von bis zu ca. 0,5 μm vorhanden.

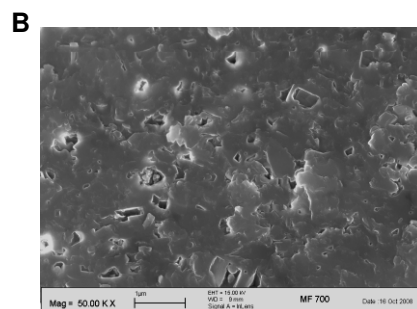
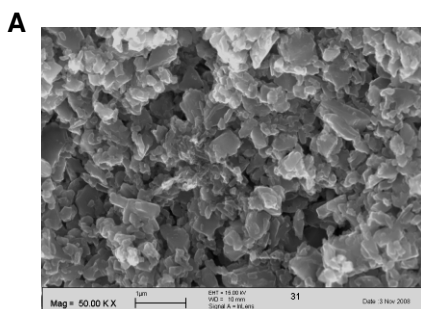


Abbildung 33: A) Silikalith-Keimschicht; B) Silikalith-Keimschicht nach erfolgter Synthese

Zusätzlich zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde daraufhin die spezifische Oberfläche unterschiedlich wärmebehandelter Silikalith-Pulver (TZP 9023), dem Ausgangsmaterial für die Keimschicht, mittels Gasadsorption bestimmt. Es sollte ausgeschlossen werden, dass ein Verlust der Keimwirkung durch die Wärmebehandlung der Silikalith-MF-Schicht eintritt. Bei unveränderter spezifischer Oberfläche kann von einem Erhalt der strukturellen, innerkristallinen Poren des Zeolithmaterials und damit seiner Keimfähigkeit nach der Temperaturbehandlung ausgegangen werden. Dies war für die Proben, die bis max. 700 °C behandelt wurden der Fall. Die geringfügige Abnahme der spezifischen Oberfläche gegenüber der unbehandelten Probe kann auf einer stärkeren Adhäsion der Teilchen basieren. Für die 800 °C behandelte Probe wurde eine gravierend geringere spezifische Oberfläche aufgrund einer Phasenumwandlung festgestellt, wodurch die für den Silikalith charakteristischen Mikroporen verloren gehen, siehe Abbildung 34.

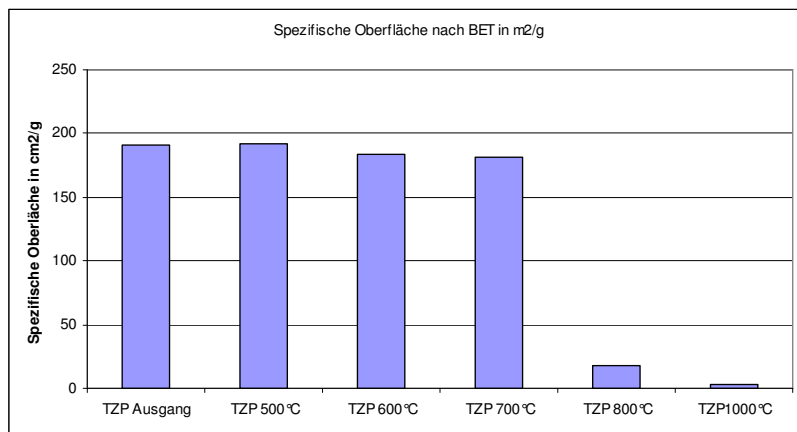


Abbildung 34: Spezifische Oberflächen der vorbehandelten Silikalith-Pulver

Als Ursache für die unvollständige Porenfüllung kann daher der fehlende Nachschub an Syntheselösung durch die sich bildende Syntheseschicht und in einem erschwerten Zufluss in schwer zugängliche Hohlräume angesehen werden. Nach der Mahlung liegt der Silikalith in relativ splittriger und nicht kugelförmiger Form vor, wodurch die Bildung derartige Hohlräume begünstigt wird.

Auch durch zusätzliches Infiltrieren des Trägers mit der Syntheselösung vor der Synthese konnte die Restporigkeit des Trägers nicht verringert werden. Lediglich ein Infiltrieren mit einer stark keimerzeugenden Lösung mit einem sehr hohen Templatgehalt ergab diesbezüglich eine Verbesserung. Zusätzlich war jedoch eine Keimbildungsphase notwendig, d.h. die Träger wurden zunächst bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C einem Keimbildungsschritt unterzogen. Anschließend mussten die Träger gespült, getrocknet und erneut infiltriert werden. Die eigentliche Synthese wurde dann bei erhöhten Temperaturen bei 180 °C durchgeführt. Das Ergebnis dieser Prozedur ist in Abb. 39 dargestellt.

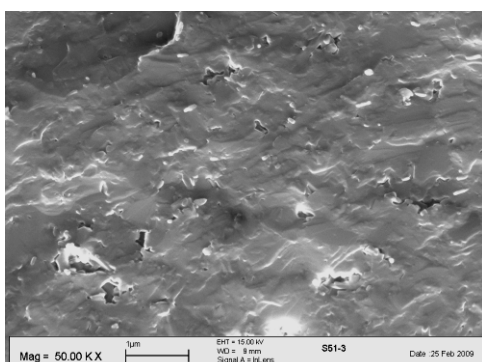
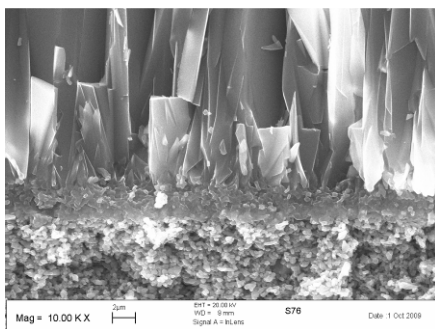


Abbildung 35:
Silikalith-MF-Schicht
nach zusätzlichem
Keimbildungsschritt

Die Permeationstests für diese Membranen deuten auf die Entstehung größerer Defekte durch diese Prozedur hin. Zudem würde ein derartig aufwendiges Verfahren die Herstellkosten enorm steigern.

Der Versuch, die Keimschicht aus gemahlener Silikalith durch separat erzeugte Kristalle in der mittleren Größe der Keimschicht zu ersetzen, ergab ebenfalls keine Verbesserung, siehe Abbildung 36.

A



B

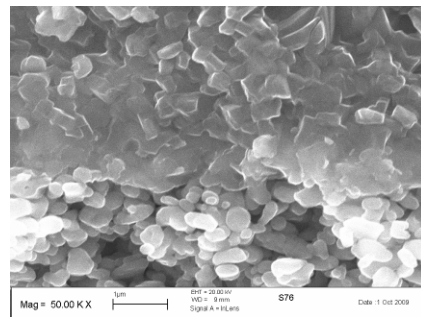


Abbildung 36: A) Syntheseschicht auf Keimschicht aus separat hergestellten Kristallen B) Übergang der Syntheseschicht zur Korundschicht

Hier sind sogar noch in stärkerem Maße die einzelnen Kristalle nach der Synthese sichtbar. Ein Weiterwachsen der Kristalle hat nicht stattgefunden. Der Verbund der Kristalle ist relativ locker. Als positiv ist zu werten, dass die gewählte Partikelgröße von ca. 500 nm eine ideale Barrierschicht darstellt. Eine Diffusion und Kristallbildung in der Korundschicht fand nicht statt.

2.6.3 Syntheseversuche mit erhöhtem Wassergehalt

Bei Nutzung des Standardsyntheseansatzes finden im starken Maße auch innerhalb der Syntheselösung eine Keimbildung und ein Kristallwachstum statt. Die vergrößerte Aufnahme des Übergangsbereiches zwischen Keimschicht und Syntheseschicht ist in Abbildung 37 verdeutlicht: von der Keimschicht ausgehend findet ein bevorzugtes kolumnares Kristallwachstum statt.

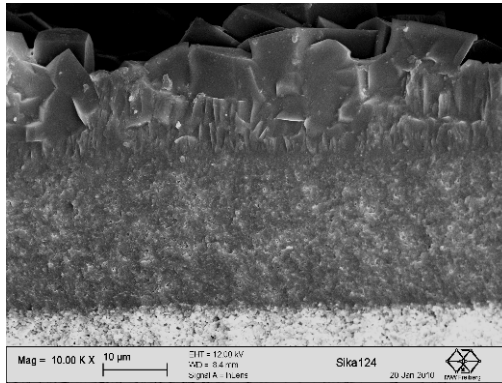


Abbildung 37: Sekundäres Schichtwachstum einer MFI-Syntheseschicht

In der Lösung erfolgt ebenfalls über homogene Keimbildung eine Kristallbildung, wozu jedoch eine längere Induktionsperiode notwendig ist. Die erst später wachsenden Kristalle aus Lösung verwachsen mit der sekundär erzeugten Membranschicht (Abbildung 38). Diese Beobachtungen decken sich mit der durch /25/ dargestellten Theorie.

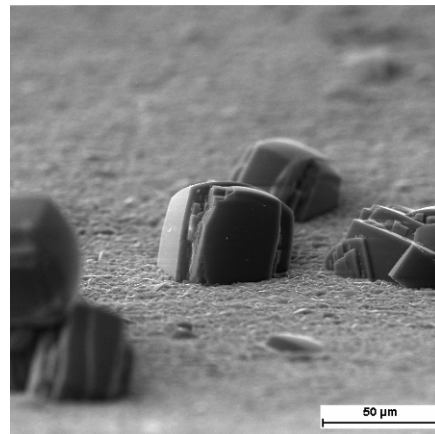
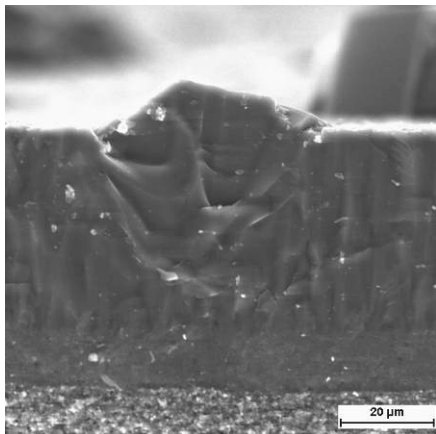


Abbildung 38: Homogen erzeugte Kristalle stören die Bildung des Sekundärwachstums von MFI-Schichten

Für verdünntere Lösungen, in folgendem Beispiel mit einem H_2O/SiO_2 -Molverhältnis von 130, erfolgt hingegen bevorzugt die heterogene Keimbildung auf der Trägerschicht. Abbildung 39 (links) zeigt die Kristallbildung auf der Trägerinnenseite ohne Keimbildungsschicht. Es sind nur einzelne lose Kristalle ohne Verbund miteinander sichtbar. Bei der Variante mit Keimbildungsschicht entstand hingegen ein gleichmäßig gewachsener Film, Abbildung 39 (rechts).

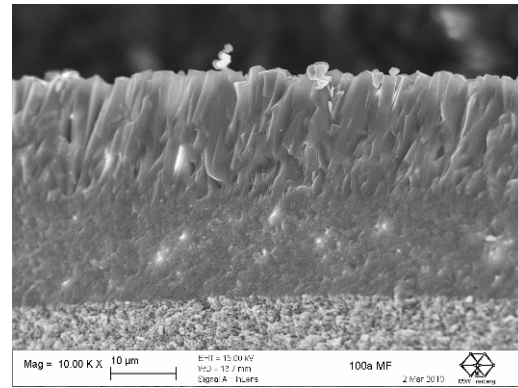
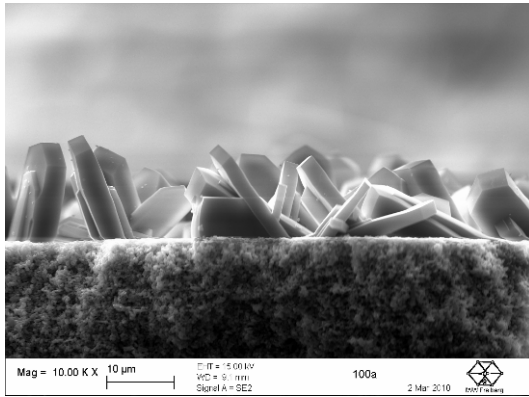


Abbildung 39: Unterbindung des homogenen Störwachstums durch verdünntere Syntheselösungen; links) ohne Keimbildungsschicht, rechts) mit Keimbildungsschicht

Ziel weiterer Untersuchungen zur Membransynthese war es deshalb, geeignete Synthesezusammensetzungen zu finden, die das Kristallwachstum in der Lösung unterdrücken und gleichzeitig eine geschlossene Membranschicht bilden. Gleichzeitig sollten möglichst dünne Syntheseschichten gebildet werden.

Hierzu wurden verschiedene, durch andere internationale Forschergruppen verwendete Synthesezusammensetzungen, auf ihre Eignung getestet. Einen Überblick, über die untersuchten Zusammensetzungen gibt Tabelle 3: Synthesezusammensetzungen. Im Gegensatz zum Standardansatz, der ebenfalls für die seedgestützte Synthese bzw. „Secondary growth method“ entwickelt wurde, weisen diese Ansätze deutlich höhere Wasseranteile auf. Dies erscheint naheliegend, da in der Lösung möglichst keine Keimbildung stattfinden sollte.

Tabelle 3: Synthesezusammensetzungen der Syntheseversuche mit erhöhtem Wassergehalt

Ansatz	SiO ₂	TPA ⁺	Na ₂ O	H ₂ O	Si-Quelle	Referenz/Bemerkungen
S 28/ Sika 78	100	6,6	3,3	2.000	Levasil	Noack /11/
S 79	100	6,6	3,3	8.000	Levasil	Variation Noack 11
S 48/78	100	10,0	5	8.000	Levasil	Sano /26/, /27/, / 28/
S 91	100	20,0	5,0	8.000	Levasil	Variation S48/78
S 94	100	10,0	-	8.000	TEOS	S48/78 – TEOS-basiert
S 93	100	5,1	-	2.250	Siliziumsol	Falconer, Noble /
S 52	100	6,2	7,1	3.750	Aersoil	Arruebo, Santamaria, Lsg. A /
S 96	100	27,6	26,0	4.500	Levasil	Kalipçilar /29/
S 92	100	12,0	-	6.000	TEOS	Hedlund /23/, Bernal Lsg. B /30/
S 87	100	8,9	-	12.300	TEOS	Voss, Richter /
S 43	100	50,0	-	14.000	Aerosil	Hoffmann /31/
S 89/90	100	32,0	5,0	16.500	TEOS	Wang, Yan / b-Orientierung
S 95	100	20,0	-	20.000	TEOS	Lai, Tsapatsis /6/
S 38/47	100	2,5	12,5	40.000	TEOS	Zhao, Wang /19/
S 85/86	100	25,0	-	50.000	Levasil/ TEOS	Variation X. Zhang /32/
S 39	100	20,0	-	108.000	TEOS	Lang, B. Zhang /

Ein erster Check der Membranen erfolgte durch Einzelgastests. Permporsimetrietests und Tests mit binären Gasmischungen (Methan und n-Butan) sowie REM-Aufnahmen zur Membranmorphologie vervollständigten die Charakterisierung.

Von den gewählten Syntheseansätzen ergab Lösung S48/78 gemäß Permporosimetrie mesoporenfreie Syntheseschichten bei vergleichbaren Trennfaktoren zum Standardansatz. Vorteil dieses Ansatzes ist, dass eine deutliche Einsparung an Synthesekomponenten möglich wird und kaum Nebenprodukte anfallen. Von dieser Synthesezusammensetzung

wurden außerdem Variationen unter Einsatz verschiedener Siliziumquellen und Templatgehalte getestet. Auch hier zeigte die levasilbasierte Variante die besten Testergebnisse, da die TEOS –basierte Membran S94 wiederum eine geringere Verwachsung der Membranschicht ergab.

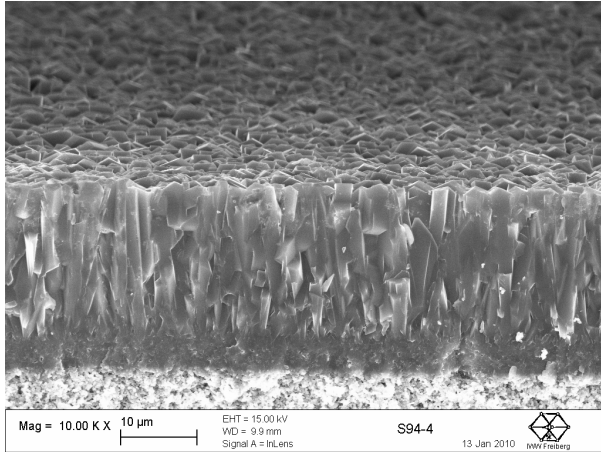


Abbildung 40: Querschnitt der Membranschicht S 94

Die Syntheseschichtdicken der Membranen S48/78 lag jedoch noch etwas oberhalb des Standardansatzes. Dies könnte eine Begründung für die hohe Selektivität bei gleichzeitig geringerem Fluss dieser Membran sein.

Einen Auszug zu den Trennergebnissen von binären Mischungen mit n-Butan und Methan bei einem konst. Retentatfluss von 200 ml/min (12 l/h) gibt Taelle 4.

Tabelle 4: Permeations-Testergebnisse für Syntheseversuche mit erhöhtem Wassergehalt bei 25 °C

Ansatz	Permeatanteil am Feed	Trennfaktor	Permeanz	Permeatanteil am Feed	Trennfaktor	Permeanz	Methan im Feed	Methan im Retentat
Druck	$\Delta p=1$ bar	$\Delta p=1$ bar	$\Delta p=1$ bar	$\Delta p=10$ bar	$\Delta p=10$ bar	$\Delta p=10$ bar	$\Delta p=10$ bar	$\Delta p=10$ bar
Einheit	%		l/(m ² *h bar)	%		l/(m ² *h bar)	%	%
S 28	2,25	1,99	122,0	31,15	3,58	240,06	93,3	96,1
S 79	4,94	1,36	289,5	42,36	1,28 (1,33)*	409,3	93,2	93,9 (94,2)*
S 78	0,89	1,77	48,7	6,98	4,84 (5,73)*	41,8	93,2	94,4 (95,5)*
S 78 (75°C)	2,34	2,00	133,6	13,98	9,11 (13,86)*	90,5	93,2	96,3 (98,2)*
S 94	5,88	1,64	348,0	49,75	3,14	551,2	94,6	97,3
S 87	20,0	1,78	1392,0	80,0	3,38 (9,68)*	2269,0	93,5	97,9 (99,2)*
S 93	12,67	1,31	807,4	69,69	1,07	1280,7	94,6	95,1
S 96	34,85	1,19	2978,9	82,52	1,27	3285,2	94,6	95,5

(*Klammerwerte bei 6 l/h Retentatfluss)

Für die Versuchsreihen wurde der Retentatfluss konstant auf 12l/h eingestellt. Für einige Membranen wurden Tests auch bei Retentatflüssen von 6 und 24 l/h durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Permeanz sich nicht veränderte und höhere Trennfaktoren bei geringeren Retentatflüssen erzielt werden. Eine deutliche Verbesserung der Selektivität und des Permeatflusses ist bei höheren Drücken bzw. Druckdifferenzen zu erreichen.

Membran S 78 weist aus dieser Versuchsreihe die geringste Permeanz und den höchsten Trennfaktor auf. Eine leichte Erhöhung der Temperatur des Messmoduls bewirkt eine höhere Permeanz und damit weiter steigende Trennfaktoren. Diese Membran besitzt den Vorteil, dass nur ein relativ geringer Anteil des Gasstroms weiter aufbereitet werden muss.

Der Restfluss der Membran S 79 lag gemäß Permporosimetrie bei 0,66%. Dieser reicht aus, dass ein höherer Anteil des Methans ebenfalls die Membran passiert und dadurch eine geringere Trennwirkung vorhanden ist.

Entsprechend der REM-Aufnahmen (Abbildung 41) ist ersichtlich, dass die Kristalle innerhalb der Syntheschicht bei S 79 gegenüber der Membran S 78 weniger stark verwachsen sind. Beide Membransynthesezusammensetzungen besaßen ein H_2O/SiO_2 -Molverhältnis von 80.

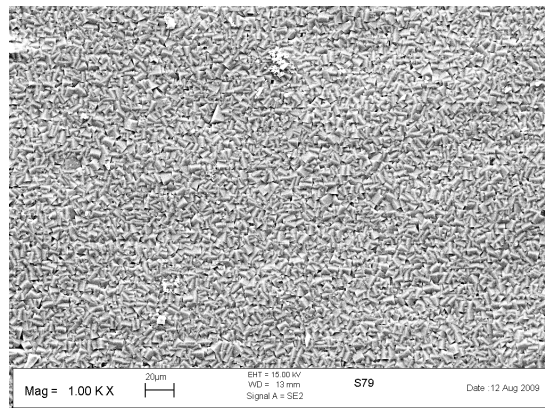


Abbildung 41: Membranoberfläche der Membran S 79

Die TEOS-basierte Membran S 87 zeigte eine noch höhere Permeanz als S 79 bei ansonsten vergleichbarer Selektivität mit dieser Membran. Infolge der hohen Permeanz ergab sich eine sehr gute Abreicherung von Butan, wodurch > 99% Methan im Retentat erreicht wurden. Die Herstellbedingungen für die Membranen S 93 und S 96 erwiesen sich als ungeeignet. Diese Membranen zeigten nahezu keinerlei Selektivität.

Insgesamt konnte anhand dieser Versuche nachgewiesen werden, dass mittels der Synthesezusammensetzung gezielt auf die Trenneigenschaften der Membranen Einfluss genommen werden kann. Der Anteil an Templat und NaOH beeinflusst neben der Siliziumquelle und dem Wassergehalt maßgeblich die Membranmorphologie und damit die Trenneigenschaften. Ein zu hoher Wasseranteil des Syntheseansatzes ergab nur eine unzureichende Verwachsung der Syntheschicht.

Entsprechend der Werte aus den Tests zur Porengrößenverteilung und den nachfolgenden Tests mit Gasmischungen kann weiterhin schlussfolgernd abgeleitet werden, dass nur Membranen mit einem Restfluss von < 0,5% auch entsprechend hohe Selektivitäten bei erhöhten Druckdifferenzen aufweisen. Die Permporosimetrie könnte daher als eine einfache Kontrollmethode bei einer industriellen Fertigung von Membranen eingesetzt werden.

Die Zusammensetzung des Syntheseansatzes für die Membranen S48/78 ermöglicht eine Reduzierung von Synthesekosten durch Einsparung von Material. Mit diesem Syntheseansatz konnten Membranen mit einer Selektivität hergestellt werden, die über dem des Standardsyntheseansatzes lagen.

2.7 Realgasversuche

Neben Test mit 2-Komponenten-Gemischen wurden entsprechend der Realität Mehrkomponentengemische (Methan, Propan, Butan, Hexan) und das Verhalten auf Wasser getestet.

2.7.1 Gastests mit Mischungen aus Methan, Propan, Butan

Die Realgasversuche wurden anhand zweier Membranen durchgeführt, die ein relativ unterschiedliches Trennverhalten aufwiesen. Membran S 48 zeigte von allen Membranen die höchste Selektivität, jedoch einen geringen Fluss. Die Selektivität der Membran Sika 78 wies eine geringere Selektivität als S 48 auf, aber eine höhere Permeanz, wodurch bei gleichen Retentatflüssen höhere Trennfaktoren erzielt wurden. Für beide Membranen konnte eine sehr hohe Druckbeständigkeit bis 30 bar nachgewiesen werden. Der optimale Differenzdruck bezüglich des Trennfaktors lag für beide die Membranen bei 10 bar.

Abbildung 42 zeigt für eine Realgaszusammensetzung von 74,4% Methan, 20,6% Propan und 5,0% Butan für die Standardmembran, welchen Einfluss der Retentatfluss auf das Trennergebnis besitzt.

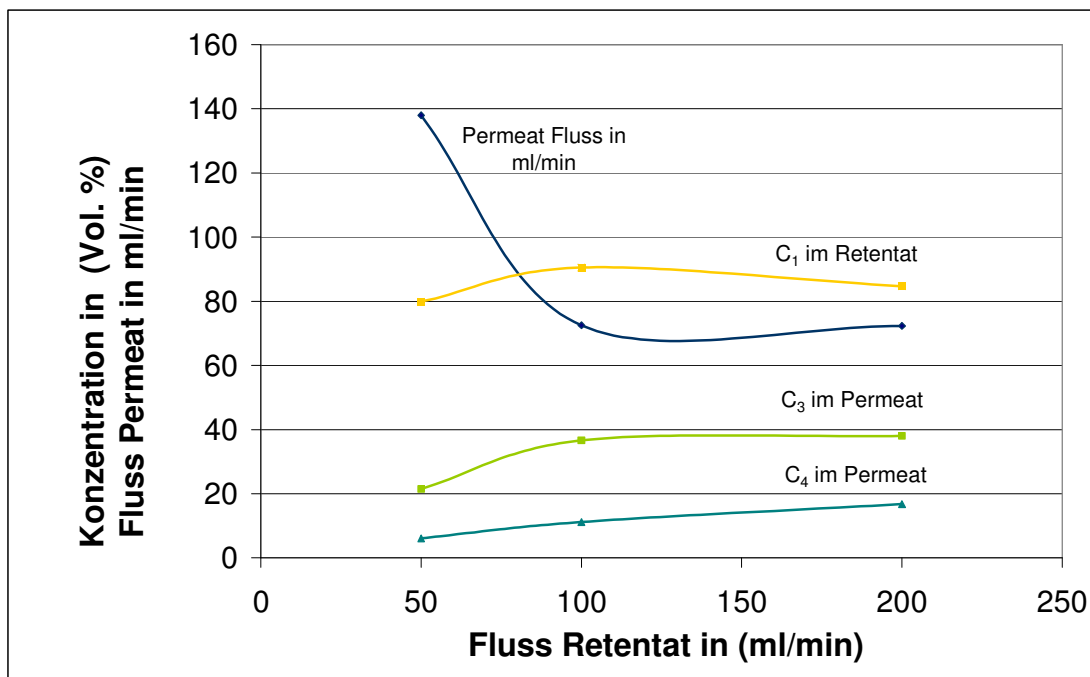


Abbildung 42: Zusammenhang zwischen Retentatfluss und Trennergebnis, Testbedingungen 50°C, 10 bar Druckdifferenz

Für die zur Verfügung stehende Membranfläche und die Membraneigenschaften war ein Fluss von 50ml/min zu gering, um eine vollständige Porenblockierung zu bewirken. Bis 100ml/min ist eine Zunahme des Trennfaktors bzw. ein Anstieg des Methangehaltes im Retentat von 79,9 auf 90,5% festzustellen. Darüber hinaus steigt zwar weiterhin die

Selektivität, d.h. es ist ein weiterer Anstieg an Butan und Propan im Permeat zu beobachten, der Trennfaktor sinkt jedoch, da nicht mehr der gesamte Stoffstrom dem Trennprozess unterworfen wird.

Versuche mit feuchtem Gas ergaben keine Beeinflussung der Trennleistung. Allerdings ist anzumerken, dass die Membran keine Trocknungseigenschaften besitzt.

2.7.2 Reproduzierbarkeit der Membranherstellung

Um die Reproduzierbarkeit der Membranherstellung zu prüfen, erfolgten für den Standardsyntheseansatz Parallelversuche am Institut in Freiberg (ESM) und Berlin (LIKAT/Rostock). Es konnte für die hergestellten Membranen gemäß Standardansatz eine sehr gute Übereinstimmung im Trennverhalten festgestellt werden:

konvektive Trennung bei einem Druckunterschied von $\Delta p = 1$ bar, binäre Mischung aus Methan und Butan bei 75 °C:

Trennfaktor	Fst 3	Fst 2
95 % Methan : 5 % n-Butan:	2,82	2,61
50 % Methan : 50 % n-Butan:	3,92	4,05

Nachfolgend wurde die Membranherstellung weiter optimiert. Für Membranen, die nun bereits mit verkürzter Synthesedauer hergestellt wurden, erfolgten Gastests an Fst 1. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der erzielten Trennfaktoren, siehe Abbildung 43.

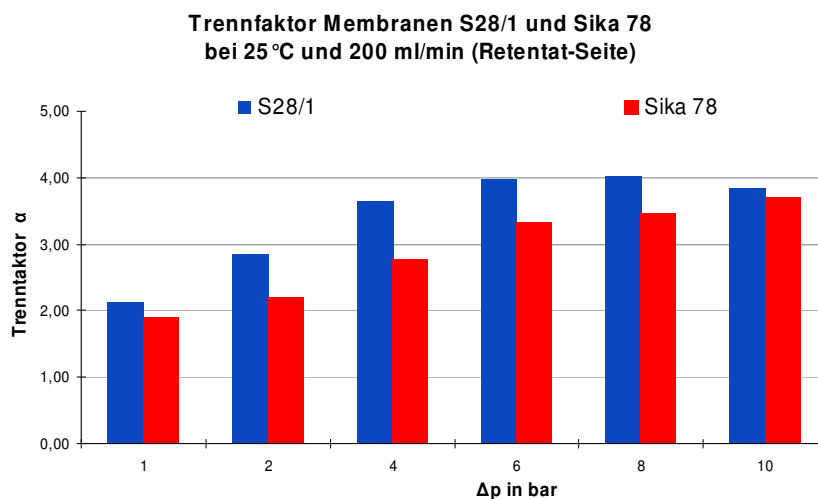


Abbildung 43: Realgasttest mit 74,4%, 20,6% Propan und 5% n-Butan, Trennfaktor für Standardmembran S28/1 Herstellung Freiberg und Sika 78 Herstellung LIKAT

3 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Innerhalb des Projektzeitraumes konnten die Herstellungsbedingungen von Silikalithmembranen für Gastrennaufgaben im Labormaßstab erarbeitet werden. Voraussetzung dafür war es, defekt- und porenfreie Membranen zu erzeugen, bei denen der Stofftransport nur durch die innerkristallinen Poren des Silikaliths stattfindet. Dabei konnten zugleich Technologien und Synthesemischungen gefunden werden, die eine kostengünstige, industrielle Herstellung erlauben.

Der zweite Schwerpunkt des Projektes war es, den Nachweis zu erbringen, dass eine Separation von Kohlenwasserstoffmischungen, wie diese in Erdgas- und Erdölbegleitgas vorliegen, mittels Silikalithmembranen möglich ist. Exemplarisch wurden die Membranen hinsichtlich ihres Separationsverhaltens mit ternären Mischungen aus Methan, Propan und n-Butan getestet. Es konnte gezeigt werden, dass bei Ausgangsanteilen von 8 bis 25 Vol.-% höheren Kohlenwasserstoffe diese einstufig auf < 2 Vol.-% abgereichert werden können. Der Trennmechanismus basiert auf der druckinduzierten Kondensation der höheren Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche bzw. den Porenwände des Silikaliths. Die erbrachten Ergebnisse lassen erwarten, dass Silikalithmembranen zur Aufbereitung von Erdgas- und Erdölbegleitgas geeignet sind. Für eine industrielle Anwendung sind reale Erdgasmischungen zu testen und die Membranfläche/Volumen durch die Entwicklung von Kapillarmembranen zu steigern.

Wie unter Punkt 2 ausführlich dargestellt, konnten die Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages erreicht werden. Dies betrifft:

- Reproduzierbare Herstellung der Zeolithmembran erreicht
- Prüfung zur Eignung für Alkantrennung erreicht
- Vereinfachung des Membran-Herstellungsverfahrens erreicht
- Labornachweis bei variablen Gaszusammensetzungen und Versuchsbedingungen erreicht

Die Zielsetzungen mussten im Projektverlauf nicht verändert werden, so dass die Ergebnisse des abgeschlossenen Projektes mit der Zielstellung des Antrages korrelieren. Damit sind die Voraussetzungen für den Übergang auf große Membranflächen, die für kleintechnische Versuche notwendig sind, geschaffen.

4 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen insbesondere für KMU

Die Energiewirtschaft befindet sich in einer Umbruchphase. Energieeffizienz, steigender Energieverbrauch weltweit sowie Erschöpfung einzelner Ressourcen kennzeichnen die vergangenen Jahre. Die Nachfrage nach Erdgas und Erdöl wird in den nächsten Jahrzehnten hoch bleiben, allerdings muss die Produktion effizienter und umweltgerechter erfolgen.

Die Membrantechnik dringt gerade in den Sektor der Gasaufbereitung ein. Membranverfahren sind wenig energieintensiv und, hier sehr von Vorteil, auch an kleinen Feldern wirtschaftlich einsetzbar. In Deutschland existieren eine Reihe von KMU, die international auf dem Gebiet der Gasaufbereitung tätig und an diesem Projekt interessiert sind.

Im Projekt wurde gezeigt, dass anorganische Membranen auf anorganischen Trägern zur Gasaufbereitung eingesetzt werden können. Bisher ist dies nicht der Fall, so dass von einem innovativen Projekt gesprochen werden kann. Die Membrantechnik zählt z.B. laut DECHEMA zu den zukunftssträchtigen Technologien. Anorganische Materialien sind gegenüber organischen Materialien lösungsmittelstabiler, druckfester und robuster. Somit öffnet sich ein neues Technologiefeld, ähnlich wie dies vor einigen Jahren im Bereich der Wasseraufbereitung geschah. Dieses Feld wird momentan von KMU in Deutschland besetzt. Analoge Erwartungen richten wir auf die Gasaufbereitung, insbesondere da eine Vielzahl von Anwendungsfeldern denkbar ist. In parallel laufenden Projekten (Biogasaufbereitung, BZ-Themen etc.) sind technische Lösungen erwarten, die praxisnah aufgebaut und auf ihre Validität getestet sind. Damit wird die ingenieurtechnische Realisierung der Membrantechnik für die Gasindustrie in innovativen KMU bei vertretbaren Investitionsrisiken für diese Firmen möglich gemacht. Für dieses Projekt soll aber angemerkt werden, dass es sich noch um die Vorstufe der Überführung in die Anwendung handelte.

Die Produktion der Membranen einschließlich der technologischen Weiterentwicklung würde in der Hand von KMU liegen. Das Produktionsvolumen keramischer Membranen wächst jährlich, Triebkraft ist momentan die Nanofiltration und damit die Wasseraufbereitung. Folgende industrielle Anwendungsmöglichkeiten werden mit anorganischen Membranen gesehen:

- Aufbereitung von Erdgas und Erdölbegleitgas
- Aufbereitung von Biogas (Trocknung und CO₂-Abtrennung)
- Gastrennprozesse der Vergasungstechnologie (CO₂-Abtrennung)
- Brennstoffzellenbereich
- Abtrennung von Helium aus Gasen (hier Trennung nach Größe)

Diese Anwendungen setzen zwar z.T. unterschiedliche Membranbeschichtungen voraus, die technologische Gestaltung ist aber vergleichbar. Mit Abschluss des beantragten Nachfolgeprojektes könnte eine Technologie zur Verfügung stehen, die für Gasversorgungsunternehmen sowie die beauftragten Ingenieurbüros eine flexible und kostengünstige Alternative zur verfügbaren Technologie darstellt. Der Trend geht zu flexibel einsetzbaren mobilen Anlagen mit kundenspezifischer Membranapplikation. KMU werden durch Lizenzverkauf, zyklischen Austausch der Module und deren Recycling sowie im FuE-Bereich hinsichtlich weiterer Anwendungen profitieren.

Der Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft liegt als Anlage bei.

5 Veröffentlichung der Ergebnisse und Schutzrechte

Folgende Veröffentlichungen sind vorgesehen bzw. erfolgt:

Vortrag:

G. Tomandl, C. Hecker, S. Wohlrab, M. Noack, U. Lubenau, A. Ossmann: "Preparation of MFI-Zeolite Membranes for Industrial Applications in Gas Separation." International Conference on Advanced functional Materials (ICAFM), Trivandrum, Indien; 2009

Poster:

C. Hecker, G. Tomandl, S. Wohlrab, M. Noack, U. Lubenau, A. Ossmann C. "MFI- Zeolites Membranes - Advanced Nanoporous Material for Gas Separation" International Conference on Advanced functional Materials (ICAFM), Trivandrum, Indien, 2009

C. Hecker, S. Wohlrab, U. Lubenau: "Silicalite-membrane for separation of higher hydrocarbons from natural gases", Deutsche Zeolithtagung, München 2010

C. Hecker, S. Wohlrab, U. Lubenau: "Modified Single Gas Measurements for Zeolite Membrane Characterization", 5th International Zeolite Membrane Meeting, Loutraki, Griechenland, 2010

S. Wohlrab, C. Hecker, U. Lubenau: Decreasing the Efforts during the Preparation of MFI-Membranes – From Conventional to Advanced Materials Design, 5th International Zeolite Membrane Meeting, Loutraki, Griechenland

Es erfolgte eine Patentanmeldung. Entsprechend den Vorgaben des Weiterleitungsvertrages zwischen dem Erstzuwendungsempfänger, hier DVGW e.V., und den Forschungsstellen erfolgte eine entsprechende Mitteilung darüber an diesen.

C. Hecker, S. Wohlrab, U. Lubenau, „ Verfahren zur Abtrennung von Erdgas- und Erdölbegleitkomponenten an anorganischen porösen Membranen“, Deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 009 542.7, Anmeldetag 26.02.2010

Es erfolgen folgende Publikationen:

Publikation:

S. Wohlrab, C. Hecker, U. Lubenau, T. Meyera, M. Stöhra, Influence of synthesis parameters on the performance of MFI-membranes during the separation of n-butane from methane, Manuskript zur Einreichung in Sep. Sci. Technol. in II/10

6 Literatur

- 1/ E.R. Geus, W.J.W. Bakker, M. J.A., v.B. H., *High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments*, *Microporous Materials* 1(1993).
- 2/ M. Arruebo, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes*, *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 275-286.
- 3/ F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, J. van de Graaf, G. Zheng, J. Poppe, J.A. Moulijn, *Permeation and separation behaviour of a silicalite-1 membrane*, *Catalysis Today*, 25 (1995) 213-218.
- 4/ M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, P. Toussaint, I. Sieber, J. Caro, *Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 49 (2001) 25-37.
- 5/ Z.P. Lai, M. Tsapatsis, *Gas and organic vapor permeation through b-oriented MFI membranes*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 3000-3007.
- 6/ Z.P. Lai, M. Tsapatsis, J.R. Nicolich, *Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers*, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 716-729.
- 7/ G.T.P. Mabande, S. Ghosh, Z.P. Lai, W. Schwieger, M. Tsapatsis, *Preparation of b-oriented MFI films on porous stainless steel substrates*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 9086-9095.
- 8/ J. Choi, S. Ghosh, L. King, M. Tsapatsis, *MFI zeolite membranes from a- and randomly oriented monolayers*, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 12 (2006) 339-360.
- 9/ F. Jareman, J. Hedlund, J. Sterte, *Effects of aluminum content on the separation properties of MFI membranes*, *Separation and Purification Technology*, 32 (2003) 159-163.
- 10/ G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M.Y. He, R.M. Overney, M. Tsapatsis, *Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth*, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3521-3531.
- 11/ M. Noack, P. Kölsch, V. Seefeld, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro, *Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79 (2005) 329-337.
- 12/ Y. Takata, T. Tsuru, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Gas permeation properties and methylation of toluene by MFI zeolite membranes with different Si/Al ratios*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 29 (2003) 427-431.
- 13/ H. Voß, a. Diefenbacher, g. Schuch, H. Richter, I. Voigt, M. Noack, J. Caro, *Butene isomers separation on titania supported MFI membranes at conditions relevant for practice* *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 11-17.
- 14/ J. Hedlund, M. Noack, P. Kolsch, D. Creaser, J. Caro and J. Sterte, *ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique*, *Journal of Membrane Science*, 159 (1999), 263-273.
- 15/ S.L. Burkett, M.E. Davis, *Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular $1H-29 Si$ CP MAS NMR*, *Journal Physic Chemical* 98 (1994) 4647-4653.
- 16/ J.B. Lee, H. H. Funke, R.D. Noble, J. L. Falconer, *Adsorption-induced expansion of defects in MFI membranes*, *Journal of Membrane Science* 341 (2009) 238-245.

-
- 17/ M. Arruebo, J.L. Falconer, R. D. Noble, *Separation of binary C5 and C6 hydrocarbons mixtures through MFI zeolite membranes practice*, Journal of Membrane Science 269 (2006) 171-176.
- 18/ Y. Li, X. Zhang, J. Wang, *Preparation für ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis*, Separation and Purification Technology 25(2001) 459-466.
- 19/ Q. Zhao, J. Wang, N. Chu, X. Yin, J. Yang, C. Kong, A. Wang, J. Lu, *Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on the macroporous α -alumina tubular support*, Journal of Membrane Science 320 (2008) 303-309.
- 20/ L. Lang, X. Liu, B. Zhang, *Synthesis and characterization of (h0h)-oriented silicalite-1 films on α - Al_2O_3 substrates*, Applied Surface Science 254 (2008) 2353-2358.
- 21/ M. Noack, M. Schneider, A. Dittmar, G. Georgi, J. Caro, *The change of unit cell dimension of different zeolite types by heating and its influence on supported membrane layers*, Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 10-21.
- 22/ J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A.-J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, H. Deckman, W. de Gijst, P.-P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, J. Peters, *High-flux MFI membranes*, Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 179-189.
- 23/ P. Zeynep Culfaz, A. Culfaz, H. Kapilpar, *Preparation of MFI type zeolite membranes in a flow system with circulation of the synthesis solution*, Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 134-144.
- 24/ S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Pachtova Prokopova, N. Guilhaume, a. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J.-A. Dalmon, *Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis Preparation and morphological characterisation*, Journal of Membrane Science 281 (2006) 228-238.
- 25/ Z. Wang, Y. Yan, *Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization*, Microporous and Mesoporous Materials 48 (2001) 229-238.
- 26/ T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Haraya, *Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation*, Journal of Membrane Science 95 (1994) 221.
- 27/ Y. Takata, T. Tsuru, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Gas permeation properties of MFI zeolite membranes prepared by the secondary growth of colloidal silicalite and application to the methylation of toluene*, Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002) 257-268.
- 28/ Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Nagase, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes*, Journal of Membrane Science 280 (2006) 397-405.
- 29/ B. Soydaş, A. Çulfaz, H. Kalipçılar, *Effect of Soda concentration on the morphology of MFI-type zeolite membranes*, Chemical Engineering Communications, 196 (2009) 182-192.
- 30/ M. P. Bernal, G. Xomeritakis, M. Tsapatsis, *Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth*, Catalysis Today 67 (2001) 101-107.
- 31 / J. Hoffmann, *Abschlussbericht des DFG-Projektes“ Entwicklung einer neuartigen Zeolithmembran für Anwendungen in der Gasfiltration“*, TU Freiberg, 2005
- 32/ X. Zhang, H. Liu, K.L. Yeung, *Influence of seed size on the formation and microstructure of zeolite silicalite-1 membranes by seeded growth*, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 42-50.