

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.

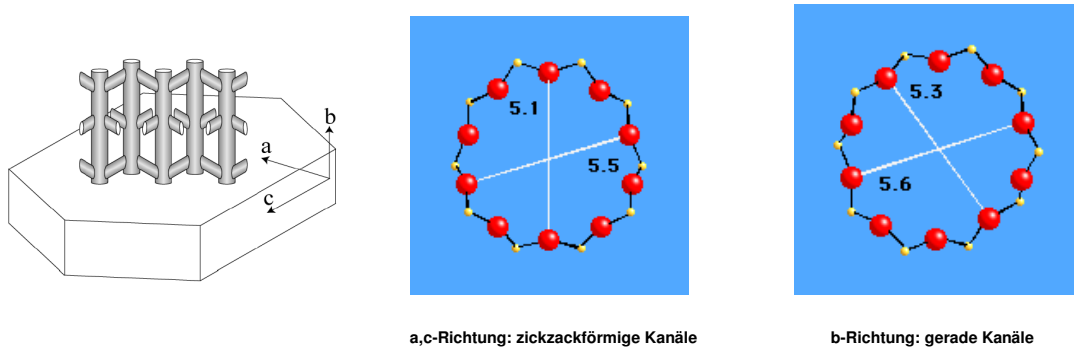


Abbildung 1: Schematische Darstellung der MFI-Kristallform mit innerkristallinen Kanälen; zum Vergleich: kinetische Moleküldurchmesser von Methan = 3,8 Å und von Butan = 4,3 Å

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.

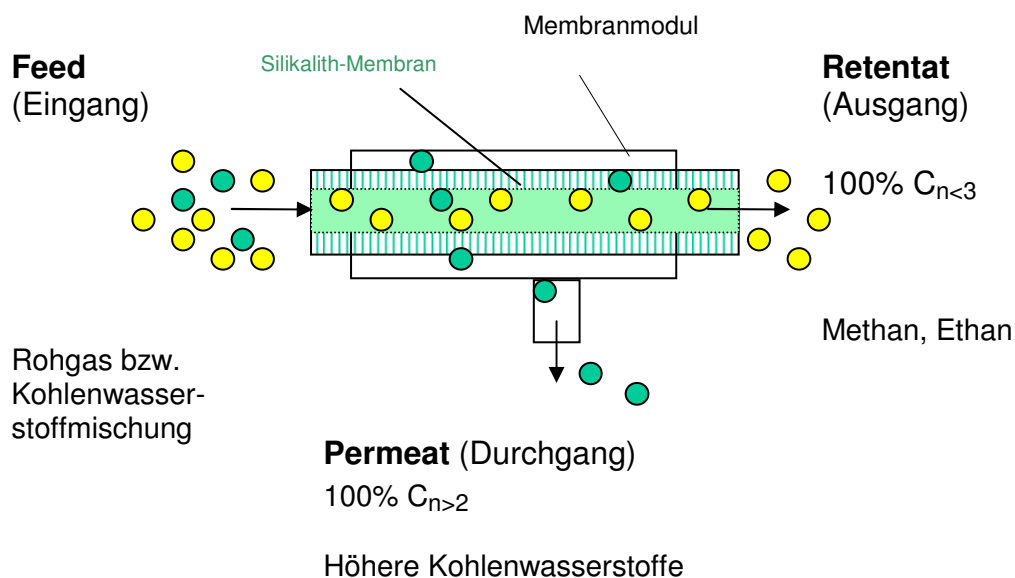


Abbildung 2: Trennschema einer Erdgasmischung an einer Silikalithmembran

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 (=Permeatpülgas).

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,